

УДК 54.021:542.06

М.С. ВАЙСБЕККЕР, Л.А. ЕГОРОВА

СИНТЕЗ НИКЕЛЕВОЙ СОЛИ ВОЛЬФРАМОВИСМУТИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

Из водного раствора вольфрамата(VI) натрия, нитрата висмута(III) и хлорида никеля(II) синтезировано новое гетерополисоединение. Выделенная при длительном стоянии раствора на холоде никелевая соль вольфрамовисмутита охарактеризована методами рентгенофазового, ИК-спектроскопического, рентгеноспектрального, совмещенного термогравиметрического и масс-спектрального анализов. На основании результатов проведенных анализов синтезированное соединение может быть описано формулой $\text{Na}_{4.7}\text{Ni}_{1.2}[\text{H}_x\text{BiW}_{11.9}\text{O}_{41+0.5x}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что в температурном интервале 25–800 °С термическая деструкция полученной соли протекает в несколько стадий, сопровождающихся удалением различных форм связанной воды: при нагревании до 100 °С происходит потеря адсорбированной воды, характеризующаяся значительным эндоэффектом; полное удаление воды, отмеченное слабым эндоэффектом при 280 °С, приводит к формированию кристаллических гетерополиструктур в рентгеноаморфном соединении. Эндоэффект при 530 °С обусловлен потерей воды, образующейся при связывании протонов, входящих в гетерополион, и определяет разрушение полиоксометаллата.

Ключевые слова: полиоксометаллат, гетерополисоединение, вольфрам(VI), висмут(III), никель(II).

Введение

Полиоксометаллаты – обширный класс неорганических соединений, представляющих собой кластеры из оксидов элементов V и VI побочной подгруппы, преимущественно молибдена, вольфрама и ванадия. В случае, когда металлоксидный каркас координируется вокруг другого элемента (кремния, фосфора, мышьяка, бора, йода, кобальта и др.), говорят об образовании гетерополисоединения (ГПС). Основное число публикаций, посвященных полиоксометаллатам, описывает гетерополисоединения элементов IVA группы: кремния, олова, германия. Значительно меньшее внимание уделено ГПС, где гетероатом является электронным аналогом фосфора. Среди элементов этой группы, в отличие от токсичных мышьяка и сурьмы, соединения висмута представляются перспективными полифункциональными материалами, во-первых, с точки зрения биологической активности висмута, которая, на фоне использования ГПС в качестве лекарственных препаратов [1], выглядит многообещающей и, во-вторых, включение каталитически активного висмута в структуру гетерополисоединения дает возможность приготовления Bi-ГПС-прекурсоров для катализаторов [2]. Способность элементов триады железа и платиновой группы, широко используемых в катализе, связываться с гетерополиструктурой и внедряться в полиоксометаллатный каркас открывает новые перспективы при создании многофункциональных материалов на основе гетерополисоединений [3, 4].

Среди публикаций, посвященных висмутовым гетерополисоединениям, основное внимание уделено вольфрамовисмутовым соединениям структуры $[\text{BiW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ [5–7] и комплексам на ее основе, в частности структуре Доусена.

Исследование гетерополисоединений сопряжено с рядом сложностей, основная из которых – синтез. Формирование гетерополиструктур в растворе сопровождается конкурирующими реакциями [9], затрудняющими получение целевого продукта. Кроме того, состав выделенного соединения не всегда совпадает с составом доминирующего в растворе иона [8].

Целью настоящей работы являлось получение никелевой соли вольфрамово-висмутового соединения структуры Кеггина ($\text{Bi}:\text{W} = 1:12$) и исследование выделенного вещества физико-химическими методами.

Экспериментальная часть

Приготовление раствора для синтеза ГПС проводили аналогично методике, описанной для молибдо- и вольфрамфосфатов [10], из солянокислых растворов.

Для приготовления раствора были использованы реактивы: $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а. производства «Реахим». Для поддержания кислотности была использо-

вана соляная кислота, $\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$. После смешения растворов значение pH составило 2.8. Полученный раствор был разделен на две части. Из одной части кристаллы выделены при упаривании на водяной бане (соединение I). Другая часть раствора была выдержана при 5 °С. По истечении двух месяцев в охлажденном растворе выпал осадок (соединение II). Полученные вещества исследованы методами рентгенофазового, ИК-спектроскопического, рентгеноспектрального, совмещенного термогравиметрического и масс-спектрального анализов.

Термическая стабильность исследовалась на приборе NETZCH STA 449 Jupiter в области температур 25–900 °С, в атмосфере воздуха, скорость нагревания составляла 10 град/мин. Анализ выделяемых газов контролировали масс-спектрометром QMS 403 C, сопряженным с термоанализатором.

ИК-спектры синтезированных образцов были сняты на приборе SPECORD в интервале частот 400–4000 см^{-1} .

Рентгенофазовый анализ образцов проведен на приборе Rigaku Miniflex 600 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и никелевым фильтром. Фазы идентифицировали с помощью банка порошковых рентгенографических данных PDF 2, 2012 г. обновления.

Рентгеноспектральный анализ выполнен на приставке Quantax на базе растрового электронного микроскопа Hitachi TM 3000.

Результаты и их обсуждение

Сложность синтеза вольфрамвисмутовых ГПС обусловлена разной химической природой соединяемых элементов – в сильнокислых растворах вольфрам проявляет основные свойства и выпадает в осадок в виде оксида [11], в то время как ионы висмута(III) присутствуют в растворах только в сильнокислых средах, и повышение pH сопровождается гидролизом и выпадением висмута в виде оксидного соединения [11].

Присутствие в растворе ионов натрия (из исходного вольфрамата) и хлора (при подкислении соляной кислотой) может вызывать сокристаллизацию хлорида натрия. Так, в случае выделения вольфрамвисмутита никеля при упаривании (соединение I) получена трудноразделимая смесь прозрачных и зеленоватых кристаллов. На основании данных РСМА установлено, что на поверхности последних присутствует примесная фаза хлорида натрия (рис. 1, темные вкрапления). Для

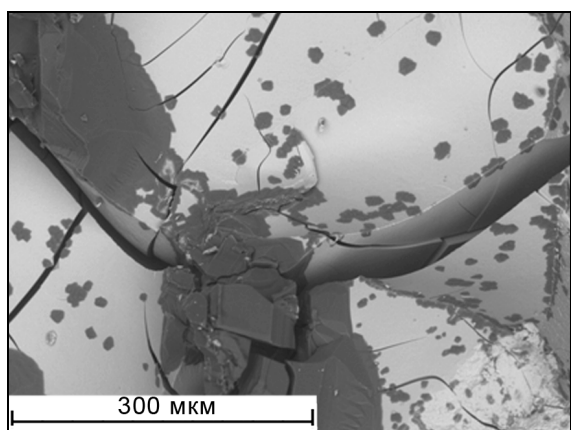


Рис. 1. Микрофотография соединения I

предотвращения сокристаллизации хлорида натрия выделение осадка из исходного раствора проводили альтернативным способом – при длительном стоянии на холоде. После двух месяцев выдерживания раствора при 5 °С выпал светло-зеленый осадок (соединение II).

Для исследования термической стабильности соединения II был проведен термический анализ (рис. 2). Согласно ходу ТГ- и ДСК-кривых, термическая деструкция соединения II протекает в несколько стадий, наблюдаемых в интервалах температур 25–100 °С, 100–280 °С, 280–530 °С, 530 °С и выше. Для исследования термической деструкции были приготовлены и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и ИК-

спектроскопии три образца соединения II: 1 – исходное соединение, 2 – высушенное при 100 °С и 3 – выдержанное при 280 °С. Образец 1 представляет собой рентгеноаморфный порошок (рис. 3, кривая I). Его рентгеноаморфность обуславливается, во-первых, маленьким размером частиц, что характерно для процессов спонтанной кристаллизации; во-вторых, рентгеноаморфность является следствием воздействия на соединение рентгеновского излучения – в месте падения рентгеновского луча светло-зеленый цвет образца менялся на серый. В ИК-спектрах образца 1 (рис. 3, кривая I) отмечены максимумы поглощения при 470, 570, 730, 790, 855, 955, 1400, и 1625 см^{-1} . Поглощение при 955 см^{-1} может быть обусловлено колебаниями связей W–O [10] или W=O [11], рефлексy при 730 и 790 см^{-1} характеризуют W–O–W-связь [13], наличие которой дает основание полагать о существовании полиструктуры.

Согласно результатам термического анализа, потеря массы на первом этапе деструкции составляет 20 % от массы исходного соединения. Согласно результатам масс-спектропии (рис. 2, кривая 3), в этой температурной области проявляется пик молекулярной массы 17, относящийся к воде.

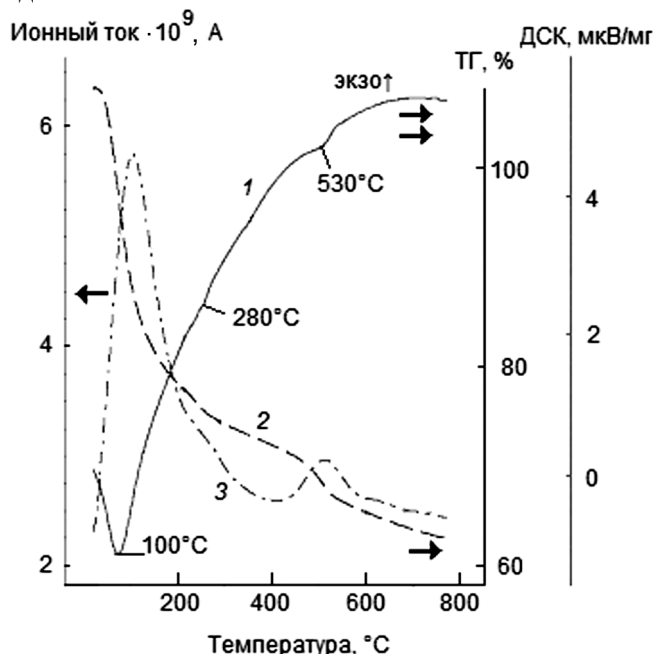


Рис. 2. Результаты термического и масс-спектрального анализов соединения II: кр. 1, 2 – ДСК- и ТГ-кривые, кр. 3 – масс-спектр воды (молекулярная масса 17)

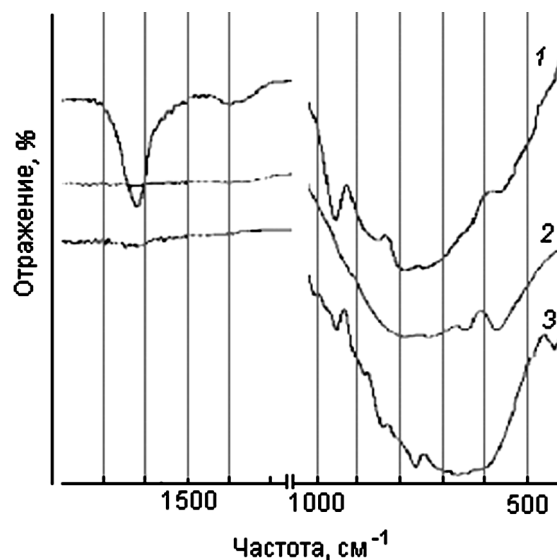


Рис. 3. ИК-спектры соединения II: кр. 1 – исходный образец, кр. 2, 3 – выдержанные при 100 и 280 °C соответственно

Очевидно, происходит удаление адсорбированной воды и формирование кристаллических фаз. Их образование подтверждают результаты рентгенофазового анализа: на дифрактограмме образца 2 начинают проявляться рефлексы неидентифицируемых по картотеке PDF 2 фаз (рис. 4, кривая 2). Это дает основание предполагать о формировании в данных условиях ранее не описанной никелевой гетерополисоли.

Потеря воды сопровождается значительным ослаблением интенсивности полосы О–Н-связи при 1625 см^{-1} (рис. 3, кривая 2), в то время как частоты, характерные для оксидных структур, усиливаются по сравнению с таковыми для образца 1. В частности, уширяется полоса связи W–O–W при $783\text{--}725\text{ см}^{-1}$ и проявляются колебания связи $\delta\text{O–Bi–O}$ при 645 см^{-1} (рис. 3, кривая 2) [14].

Убыль массы до 280 °C (рис. 2) также обусловлена потерей воды. Очевидно, происходит удаление кристаллизационной воды – колебания О–Н-связи в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ полностью исчезают из ИК-спектров образца 3. В это же время отчетливее вырисовываются частоты, отвечающие W–O–W-связи, появляются рефлексы, обусловленные колебаниями Bi–O. Наличие характерных для гетерополиструктур частот дает основание отнести синтезированное вещество к ГПС. На дифрактограмме

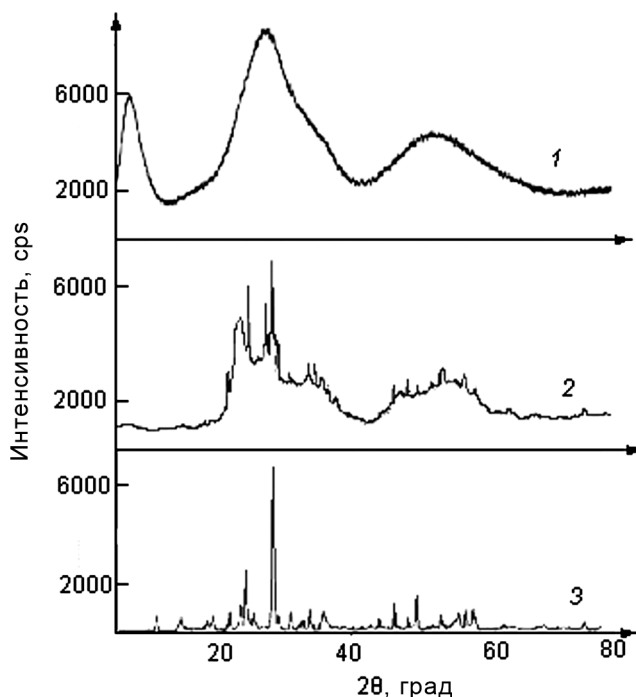


Рис. 4. Дифрактограммы W–Bi–Ni–ПОМ, выделенного при стоянии на холоде: 1 – непрокаленный, 2 – прокаленный при 100 °C, 3 – прокаленный при 280 °C

образца 3 могут быть выделены четкие рефлексы (рис. 3, кривая 3), однако, идентификация выделенного при 280 °С соединения по результатам РФА затруднена.

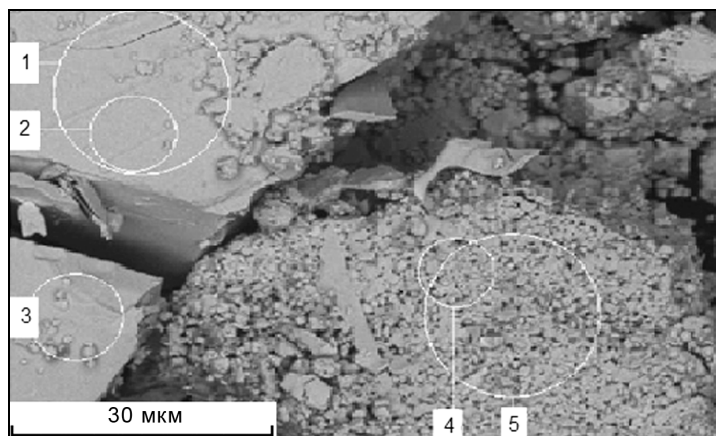


Рис. 5. Расположение мишени при проведении РСМА

новлено, что никель в выделенном осадке присутствует в фазе, ранее не охарактеризованной в картотеке PDF 2, 2012 года обновления.

Для вольфрамово-висмутовых гетерополисоединений описан ряд устойчивых комплексов с натрием [5–7, 12]. В случае выделения осадка из раствора вольфрамата натрия, нитрата висмута и хлорида никеля при длительном стоянии на холоде образуется, по-видимому, смешанная натриево-никелевая соль, состав которой на основании результатов проведенных анализов может быть представлен формулой $\text{Na}_{4.7}\text{Ni}_{1.2}[\text{H}_x\text{BiW}_{11.9}\text{O}_{41+0.5x}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Стабильность гетерополиструктуры, очевидно, сохраняется до тех пор, пока внутри ее находятся протоны, компенсирующие большой отрицательный заряд полиоксометаллата. Поэтому потеря воды, отмеченная на масс-спектре при 530 °С и совпадающая с эндоэффектом на термограмме (рис. 2), дает основание предполагать связывание протонов полиоксометаллатной структуры с образованием воды, что приводит к полному разрушению гетерополиструктуры.

Результаты РСМА соединения II

Расположение мишени	Bi	Ni	W	Na
1	1	1.00	11.72	4.94
2		0.99	12.01	5.12
3		1.74	12.17	4.04
4		0.47	10.57	8.62
5		0.81	9.741	7.40

Заключение

Из водного раствора вольфрамата(VI) натрия, нитрата висмута(III) и хлорида никеля(II) синтезировано новое гетерополисоединение. Выделенная при длительном стоянии раствора на холоду никелевая соль вольфрамовисмутита охарактеризована методами рентгенофазового, ИК-спектроскопического, рентгеноспектрального, совмещенного термогравиметрического и масс-спектрального анализов. На основании результатов проведенных анализов синтезированное соединение может быть описано формулой $\text{Na}_{4.7}\text{Ni}_{1.2}[\text{H}_x\text{BiW}_{11.9}\text{O}_{41+0.5x}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что в температурном интервале 25–800 °С термическая деструкция полученной соли протекает в несколько стадий, сопровождающихся удалением различных форм связанной воды: при нагревании до 100 °С происходит потеря адсорбированной воды, характеризующаяся значительным эндоэффектом; полное удаление воды, отмеченное слабым эндоэффектом при 280 °С, приводит к формированию кристаллических гетерополиструктур в рентгеноаморфном соединении. Эндоэффект при 530 °С обусловлен потерей воды, образующейся при связывании протонов, входящих в гетерополион, и определяет разрушение полиоксометаллата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeffrey T.R., Craid L.H., and Deborah A.J. // Chem. Rev. – 1998. – V. 98. – P. 327–357.
2. Ishchenko E.V., Andrushkevich T.V., Popova G.Ya, et al. // Catal. in Indust. – 2010. – V. 2. – No. 4. – P. 291–298.

3. Радишевская Н.И., Егорова Л.А., Козик В.В. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 6. – С. 892–895.
4. Егорова Л.А., Радишевская Н.И., Изаак Т.И. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 2. – С. 338–339.
5. Rosu C., Rasu D., and Weakley T. // J. of Chem. Crist. – 2003. – V. 33. – No. 10. – P. 751–755.
6. Zeng L., Chen Y.Q., Liu G.C., et al. // J. of Mol. Struct. – 2009. – No. 930. – P. 176–179.
7. Xu Z.H., Liu J., Wang E.B., et al. // J. of Mol. Struct. – 2008. – No. 873. – P. 41–45.
8. Гумерова Н.И., Семенова К.А., Розанцева Г.М. и др. // Журнал СФУ. Серия: Химия. – 2012. – № 1. – С. 73–85.
9. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. – М.: Госхимиздат, 1962. – 421 с.
10. Шольдер Р., Шварц Х., Шилль Э. и др. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. Т. 6: пер. с нем. / под ред. Г. Браугера. – М.: Мир, 1986. – 360 с.
11. Лидин Р.А. Реакции неорганических веществ: справочник / под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2007. – 637 с.
12. Wang Y.J., Zhang H.H., Huang C.C., et al. // Chinese J. Struct. Chem. – 2006. – V. 23. – No. 8. – P. 902–907.
13. Сидорчук В.В., Зажигалов В.А., Александрова В.С. и др. // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – Вып. 7. – С. 1104–1108.
14. Patrut A., Bogge H., Forizs E., et al. // Rev. Roum. Chim. – 2010. – V. 55. – No. 11–12. – P. 865–870.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия
E-mail: brungilda@sibmail.com

Поступила в редакцию 05.08.14.

Вайсбеккер Мария Сергеевна, аспирантка;
Егорова Лидия Александровна, к.х.н., доцент.

M.S. VAISBEKKER, L.A. EGOROVA

SYNTHESIS OF NICKEL SALT OF TUNGSTENBISMUTHITE AND STUDY OF ITS THERMAL STABILITY

From an aqueous solutions of sodium tungstate (VI), bismuth (III) nitrate and nickel (II) chloride, new heteropolycompound precipitated. Isolated by long standing in the cool air, nickel salt of tungstenbismuthite is described by X-ray phase analysis, IR spectroscopic, X-ray spectrum, combined thermogravimetric and mass spectrometric analyses. Based on the results of the analyzes new compound had described by formula $\text{Na}_{4.7}\text{Ni}_{1.2}[\text{H}_x\text{BiW}_{11.9}\text{O}_{41+0.5x}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$. It was revealed that the thermal destruction of the compound occurs in several stages accompanied by removal of various forms of water. Heating to 100 °C leads to removal of adsorbed water causing significant endoeffect; complete removal of the crystallization water results to weak endoeffect at 280 °C and leads to forming of crystalline phases in precipitation, that was primarily X-ray-amorphous. Endoeffect at 530 °C is determined by the loss water, formed by binding of protons included in the heteropolystructure, and indicates the destruction of polyoxometalate.

Keywords: polyoxometallate, heteropolycompound, thermal stability, tungsten(VI), bismuth(III), nickel(II).

REFERENCES

1. Jeffrey T.R., Craid L.H., and Deborah A.J. *Chem. Rev.*, 1998, vol. 98, pp. 327–357.
2. Ishchenko E.V., Andrushkevich T.V., Popova G.Ya, et al. *Catal. in Indust.*, 2010, vol. 2, no. 4, pp. 291–298.
3. Radischevskaja N.I., Egorova L.A., Kozik V.V. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2003, vol. 76, no. 6, pp. 892–895.
4. Egorova L.A., Radischevskaja N.I., Izaak T.I. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2003, vol. 76, no. 2, pp. 338–339.
5. Rosu C., Rasu D., and Weakley T. *J. of Chem. Crist.*, 2003, vol. 33, no. 10, pp. 751–755.
6. Zeng L., Chen Y.Q., Liu G.C., et al. *J. of Mol. Struct.*, 2009, no. 930, pp. 176–179.
7. Xu Z.H., Liu J., Wang E.B., et al. *J. of Mol. Struct.*, 2008, no. 873, pp. 41–45.
8. Gumerova N.I., Semenova K.A., Rozansev G.M., et al. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 73–85.
9. Nikitina E.A. *Geteropolisoedineniya*. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1962, 421 p.
10. Scholder R., Schwarz X., Schill E., et al. *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu*. V. 6. Per. s nem. / pod red. G. Braugera. Moscow, Mir Publ., 1986, 360 p.
11. Lidin R.A. *Reaktsii neorganicheskikh veshchestv: spravochnik* / pod red. R.A. Lidina. Moscow, Drocha Publ., 2007, 637 p.
12. Wang Y.J., Zhang H.H., Huang C.C., et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, 2006, vol. 23, no. 8, pp. 902–907.
13. Sidorchuk V.V., Zashchigalov V.A., Aleksandrova V.S. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2007, vol. 80, no. 7, pp. 1104–1108.
14. Patrut A., Bogge H., Forizs E., et al. *Rev. Roum. Chim.*, 2010, vol. 55, no. 11–12, pp. 865–870.