

УДК 546(786+422):548.73

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПАРАВОЛЬФРАМАТА Б НАТРИЯ-СТРОНЦИЯ
 $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$** **С.В. Радио¹, Н.И. Гумерова¹, В.Н. Баумер²**¹Донецкий национальный университет, Украина

E-mail: radio@donnu.edu.ua

²Институт монокристаллов НАН Украины

Статья поступила 9 января 2012 г.

С доработки — 12 июня 2012 г.

Из подкисленного раствора системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—HNO}_3\text{—Sr}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ выделены белые кристаллы паравольфрамата Б натрия-стронция $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (I). Методом ИК спектроскопии показана принадлежность изополианиона к структурному типу паравольфрамата Б. Методом рентгеноструктурного анализа проведена расшифровка структуры I: моноклинный, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 12,5435(3)$, $b = 12,1544(3)$, $c = 18,8080(4)$ Å, $\beta = 93,440(2)^\circ$, $V = 2862,28(12)$ Å³ при $T = 293$ К, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 4,207$ г/см³. Установлено, что анионы паравольфрамата Б $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ в слое сшиваются полиэдрами SrO_9 и NaO_6 , а сшивка в трехмерную структуру осуществляется полиэдрами NaO_6 и NaO_7 . Методом ДТА изучены термические свойства соли. Методом ИК спектроскопического анализа установлено, что паравольфрамат Б-анион $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ в структуре сохраняется при прокаливании до 200 °С.

Ключевые слова: паравольфрамат Б-анион, изополивольфрамат, кристаллическая структура, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Соли с паравольфрамат Б-анионом $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ можно разделить на несколько типов: средние, заряд которых компенсирован десятью однозарядными или пятью двухзарядными катионами [1—7]; кислые, содержащие анион $\text{H}_x[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{(10-x)-}$ ($x = 1—3$) [7—11]; двойные, в катионной подрешетке которых находятся металлы двух видов [10—12].

Следует отметить, что в случае двойных солей достаточно часто встречается состав $\text{M}_6^I\text{M}_2^{II}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в котором шесть позиций M^I заняты однозарядными катионами s -металлов, а две позиции M^{II} — двухзарядными катионами d -металлов: $\text{K}_6\text{Fe}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ [10], $\text{Na}_6\text{Co}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ [11], $\text{K}_6\text{Co}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ [12]. При этом следует отметить, что в данных соединениях сшивка анионов паравольфрамата Б в слое осуществляется только металл-кислородными полиэдрами M^{II} , а образование трехмерной структуры осуществляется за счет металл-кислородных полиэдров M^I . Кроме того, описан паравольфрамат Б, в котором шесть позиций M^I заняты разными s -металлами, а в качестве M^{II} выступают катионы s -элемента $\text{Sr}(2+)$ — $\text{KNa}_5\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ [13].

В представленной работе описаны результаты синтеза и определения кристаллической структуры двойного паравольфрамата Б натрия-стронция $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (I). Полученные в работе данные изучения структуры интересны тем, что соединение анионов $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ в слое осуществляется как полиэдрами SrO_9 , так и октаэдрами NaO_6 , а образование трехмерной структуры происходит за счет полиэдров NaO_6 и NaO_7 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. При проведении исследований были использованы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), HNO_3 (ХЧ), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (ЧДА), водные растворы которых готовили на бидистиллированной воде. Установление точных концентраций растворов исходных веществ проводили по описанным в литературе методикам: вольфрамата натрия — гравиметрически, гравиметрическая форма WO_3 ($\sigma = \pm 0,5\%$) [14]; азотной кислоты — титрованием точной навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный) ($\sigma = \pm 0,8\%$) [15]; нитрата стронция — комплексонометрическим титрованием по методу вытеснения (индикатор эриохром черный Т) ($\sigma = \pm 0,8\%$) [16].

Методика синтеза. Соли получали из растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — Na_2WO_4 — HNO_3 — H_2O , подкисленных до кислотности $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,17$. Для этого к раствору Na_2WO_4 ($C = 0,7041$ моль/л, $V = 14,20$ мл) добавляли рассчитанный объем бидистиллированной воды и при интенсивном перемешивании приливали раствор HNO_3 ($C = 0,9373$ моль/л, $V = 12,48$ мл), а затем прикапывали раствор $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($C = 0,9448$ моль/л) до необходимого мольного соотношения. Конечный объем раствора составлял 100 мл. Количество вольфрама во всех случаях было постоянным и равнялось 0,01 моль. Исходное мольное соотношение $\nu(\text{Sr}):\nu(\text{W})$ варьировали в пределах от 0,0005:0,01 до 0,02:0,01. Растворы с образовавшимся белым осадком перемешивали в течение 8 ч, после чего оставляли на 3 дня при 279 К. Затем твердую фазу отфильтровывали и высушивали на воздухе до постоянной массы и химическим анализом устанавливали содержание основных компонентов. Кроме того, в маточных растворах, оставленных после отделения осадка, спустя 3—4 суток наблюдали образование белого мелкокристаллического осадка, который также отфильтровывали, высушивали на воздухе до постоянной массы и подвергали химическому анализу.

Анализ солей. Определение стронция, вольфрама и воды в составе синтезированных солей проводили по методике, подробно описанной в [6]. Содержание натрия устанавливали атомно-абсорбционной спектроскопией (спектрометр Сатурн-3).

ИК спектры записывали для воздушно-сухих образцов, таблетированных в монокристаллическом KBr на ИК спектрометре с преобразователем Фурье FTIR Spectrum BXII (Perkin-Elmer) в области волновых чисел $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ (массовая доля образца в матрице составляла 0,5 %). Используемые обозначения колебаний: ν — валентные, δ — деформационные, lib. — либрационные; интенсивностей: сл — слабое, ср — среднее, с — сильное, пл — плечо, ш — широкое.

Термический анализ проводили на дериватографе Q 1500 в режиме линейного повышения температуры в диапазоне 20—750 °С. Скорость повышения температуры составляла 10 °С/мин, образцы находились в керамическом тигле без крышки.

Рентгеноструктурное исследование бесцветных кристаллов **I** выполнено на монокристалльном дифрактометре Xcalibur-3 (Oxford Diffraction) (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, CCD-детектор Sapphire-3, ω/θ -сканирование в интервале $6,5^\circ \leq 2\theta \leq 66,08^\circ$, 31652 измеренных отражения). Расшифровка и уточнение структуры выполнены по программе SHELX-97 [17]. Для анализа структуры и изготовления рисунков использованы программы WinGX [18] и Ball&Stick [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза солей были использованы данные [6] о состоянии ионов W(VI) в подкисленных водных растворах. Выбранное в работе значение кислотности раствора $Z = 1,17$ отвечает образованию паравольфрама Б-аниона:



В результате синтеза и проведенного химического и ИК спектроскопического анализа было установлено, что в подкисленном до $Z = 1,17$ водном растворе Na_2WO_4 после добавления $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (соотношения $\nu(\text{Sr}):\nu(\text{W}) = 0,001:0,01 \div 0,02:0,01$) происходит образование вязкого

осадка, который после отделения от маточного раствора представляет собой стеклообразную белую массу с мольным соотношением оксидных форм $\text{SrO}:\text{WO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1,00:(2,22\div 2,31):(5,11\div 5,54)$. Выделенные фазы скорее всего представляют собой смеси кристаллогидратов орто- и паравольфрамата Б стронция. В оставленных после отделения осадков маточных растворах примерно через 3—4 дня наблюдали образование белого мелкокристаллического осадка, который по данным химического и ИК спектроскопического анализа представляет собой паравольфрамат Б стронция $\text{Sr}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (найдено (вычислено), мас. %: SrO — 13,55 (13,62), WO_3 — 73,06 (73,12), H_2O — 13,34 (13,26). ИК, cm^{-1} : 435сл ($\delta(\text{W—O—W})$), 498сл 533сл ($\text{lib}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})$), 592, 615ср 713с 802с 836с 878с ($\nu(\text{W—O—W})$), 934с ($\nu(\text{W=O})$), 1083сл 1161сл ($\delta(\text{W—O—H})$), 1628с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$), 3429с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)).

При меньшем исходном соотношении $\nu(\text{Sr}):\nu(\text{W}) = 0,001:0,01$ сначала происходит образование паравольфрамата Б стронция $\text{Sr}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$. А через неделю в оставленном маточном растворе образуются кристаллы, которым по данным химического и ИК спектроскопического анализа соответствует формула двойного паравольфрамата Б натрия-стронция $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (найдено (вычислено), мас. %: Na_2O — 4,89 (5,13), SrO — 5,52 (5,72), WO_3 — 76,56 (76,73), H_2O — 12,49 (12,42). ИК, cm^{-1} : 436сл ($\delta(\text{W—O—W})$), 509ср ш ($\text{lib}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})$), 624ср 714с 780с 813с 841с 873с ($\nu(\text{W—O—W})$), 934с 948пл 963пл ($\nu(\text{W=O})$), 1086ср 1167сл ($\delta(\text{W—O—H})$), 1628с ($\delta(\text{H}_2\text{O})$), 3501с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)).

При соотношении $\nu(\text{Sr}):\nu(\text{W}) = 0,0005:0,01$ сначала происходит образование мелкокристаллического осадка паравольфрамата Б стронция $\text{Sr}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$, после чего начинает кристаллизоваться паравольфрамат Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (найдено (вычислено), мас. %: Na_2O — 8,41 (8,62), WO_3 — 77,19 (77,36), H_2O — 14,07 (14,03)).

Идентификацию анионов в составе солей проводили по результатам ИК спектроскопического анализа на основе данных [2]. Исходя из подобия ИК спектров выделенных солей в области колебаний вольфрам-кислородного каркаса ($400\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$) с приведенным в [2] ИК спектром паравольфрамата Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (ИК, cm^{-1} : 438сл ($\delta(\text{W—O—W})$), 498ср 530пл ($\text{lib}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})$), 675пл 709с 743пл 807пл 838с 872с ($\nu(\text{W—O—W})$), 936с 950пл ($\nu(\text{W=O})$), 1625с ш ($\delta(\text{H}_2\text{O})$), 3100—3600с ш ($\nu(\text{H}_2\text{O})$)), можно сделать вывод о присутствии в синтезированных образцах аниона $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$.

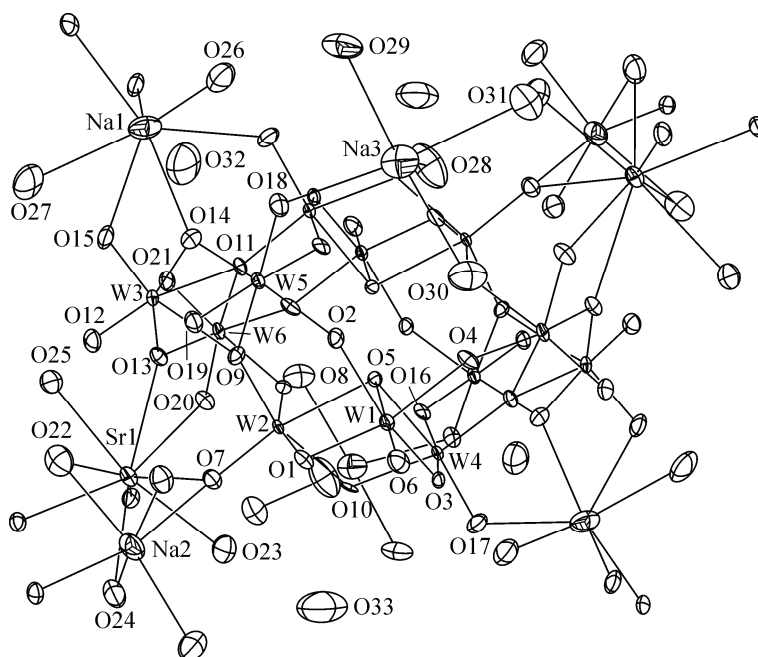
Следует отметить, что расшифровать структуры выделенного в работе паравольфрамата Б стронция $\text{Sr}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ не удалось. Из получаемого мелкокристаллического осадка не удалось выбрать монокристалл, подходящий для прямого рентгеноструктурного исследования.

В то же время кристаллы паравольфрамата Б натрия-стронция **I**, образующиеся в маточном растворе после отделения $\text{Sr}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$, оказались большими по размеру и устойчивыми при хранении на воздухе.

Для проведения рентгеноструктурного анализа был взят монокристалл **I**. Основные кристаллографические данные: $\text{H}_{50}\text{Na}_6\text{O}_{66}\text{Sr}_2\text{W}_{12}$, $M_r = 3625,78$, моноклинный, пр. гр. $P2_1/n$, $a = 12,5435(3)$, $b = 12,1544(3)$, $c = 18,8080(4)\text{ \AA}$, $\beta = 93,440(2)^\circ$, $V = 2862,28(12)\text{ \AA}^3$ при $T = 293\text{ K}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 4,207\text{ г/см}^3$, $F_{000} = 3216$, $\mu = 26,026\text{ мм}^{-1}$, $-17 \leq h \leq 18$, $-17 \leq k \leq 17$, $-27 \leq l \leq 27$, 9354 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0,056$), из них 6913 наблюдаемых с $I_{hkl} > 2\sigma(I)$; окончательные показатели достоверности по наблюдаемым отражениям $R_F = 0,0274$, $wR^2 = 0,0429$ ($R_F = 0,0469$, $wR^2 = 0,0446$ по всем независимым отражениям), $S = 0,979$. На рис. 1 показана схема нумерации и эллипсоиды тепловых колебаний в **I**. Координаты атомов и основные геометрические характеристики структуры приведены в табл. 1 и 2. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в ICSD Database под номером CSD-421962, откуда может быть получен по запросу на следующем интернет-сайте: http://www.fiz-karlsruhe.de/obtaining_crystal_structure_data.html.

Расшифровка структуры показала, что полианион в паравольфрамате Б натрия-стронция имеет centrosymmetric строение (см. рис. 1). Атомы вольфрама находятся в искаженном

Рис. 1. Строение основной структурной единицы в кристалле I (нумерация приведена только для симметрически неэквивалентных атомов)



октаэдрическом окружении (расстояния W—O в пределах 1,721—2,295 Å, углы O—W—O в пределах 71,66—104,00° и 152,95—178,17°). Двенадцать октаэдров WO₆ образуют анион па-

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов ($\times 10^4$, Å) и эквивалентные тепловые поправки ($\times 10^3$, Å²) в структуре I.
 U_{eq} определены как 1/3 следа ортогонализованного тензора U_{ij}

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
W(1)	3977(1)	2590(1)	4308(1)	8(1)	O(13)	7558(2)	-481(3)	3428(2)	12(1)
W(2)	5266(1)	548(1)	3564(1)	7(1)	O(14)	8151(2)	1754(3)	4734(2)	13(1)
W(3)	8145(1)	719(1)	3966(1)	9(1)	O(15)	9403(2)	171(3)	4215(2)	18(1)
W(4)	2942(1)	49(1)	4292(1)	7(1)	O(16)	3508(2)	-1259(3)	4557(2)	10(1)
W(5)	6871(1)	2666(1)	4772(1)	9(1)	O(17)	1703(2)	-286(3)	3893(2)	19(1)
W(6)	7103(1)	-1750(1)	4008(1)	9(1)	O(18)	7277(2)	3455(3)	5519(2)	15(1)
Sr(1)	6760(1)	-1296(1)	2083(1)	14(1)	O(19)	7207(2)	3513(3)	4072(2)	15(1)
Na(1)	9828(2)	1506(2)	5428(1)	29(1)	O(20)	6578(3)	-2404(3)	3232(2)	15(1)
Na(2)	5918(2)	1548(2)	1698(1)	25(1)	O(21)	8379(2)	-2308(3)	4145(2)	17(1)
Na(3)	6212(2)	4419(2)	6512(1)	35(1)	O(22)	7733(3)	478(3)	1928(2)	32(1)
O(1)	4629(3)	2116(3)	3499(2)	13(1)	O(23)	4721(3)	-1718(4)	1972(2)	32(1)
O(2)	5395(2)	2944(3)	4730(2)	13(1)	O(24)	5721(3)	-141(4)	1015(2)	34(1)
O(3)	2770(2)	1728(3)	4101(2)	12(1)	O(25)	8847(3)	-1907(3)	2435(2)	26(1)
O(4)	3587(2)	2553(3)	5308(2)	12(1)	O(26)	9223(3)	2775(4)	6271(2)	35(1)
O(5)	4517(2)	865(3)	4588(2)	9(1)	O(27)	10666(3)	2062(4)	4270(3)	44(1)
O(6)	3530(3)	3892(3)	4078(2)	17(1)	O(28)	5890(5)	2556(4)	6728(3)	52(2)
O(7)	5586(2)	438(3)	2690(2)	15(1)	O(29)	7857(3)	5103(5)	7087(2)	46(1)
O(8)	5628(2)	-757(3)	3922(2)	10(1)	O(30)	4422(3)	4569(3)	5960(3)	35(1)
O(9)	6481(2)	1312(3)	3980(2)	10(1)	O(31)	5296(4)	4906(5)	7645(3)	51(2)
O(10)	3746(2)	136(3)	3447(2)	10(1)	O(32)	8570(4)	5443(5)	5304(3)	54(2)
O(11)	7427(2)	-451(3)	4768(2)	9(1)	O(33)	3043(4)	2857(5)	2401(3)	72(2)
O(12)	8404(3)	1608(3)	3262(2)	17(1)					

Длины связей d (Å) в структуре I

Связь	d	Связь	d	Связь	d
W(1)—O(6)	1,725(3)	W(4)—O(3)	2,081(3)	Sr(1)—O(13)	2,843(3)
W(1)—O(1)	1,861(3)	W(4)—O(5)	2,251(3)	Sr(1)—O(7)	2,849(3)
W(1)—O(3)	1,863(3)	W(5)—O(19)	1,743(4)	Na(1)—O(15)#3	2,337(4)
W(1)—O(2)	1,951(3)	W(5)—O(18)	1,751(3)	Na(1)—O(26)	2,369(5)
W(1)—O(4)	1,972(3)	W(5)—O(2)	1,880(3)	Na(1)—O(14)	2,427(4)
W(1)—O(5)	2,257(3)	W(5)—O(14)	1,955(3)	Na(1)—O(21)#3	2,537(4)
W(2)—O(7)	1,721(4)	W(5)—O(16)#1	2,195(3)	Na(1)—O(27)	2,565(6)
W(2)—O(8)	1,772(3)	W(5)—O(9)	2,253(3)	Na(1)—O(17)#1	2,795(4)
W(2)—O(9)	1,912(3)	W(6)—O(21)	1,743(3)	Na(1)—O(15)	2,824(4)
W(2)—O(10)	1,970(3)	W(6)—O(20)	1,755(3)	Na(2)—O(21)#4	2,323(4)
W(2)—O(1)	2,068(3)	W(6)—O(4)#1	1,868(3)	Na(2)—O(7)	2,359(4)
W(2)—O(5)	2,227(3)	W(6)—O(13)	1,993(3)	Na(2)—O(26)#5	2,375(4)
W(3)—O(15)	1,750(3)	W(6)—O(11)	2,152(3)	Na(2)—O(24)	2,426(5)
W(3)—O(12)	1,754(4)	W(6)—O(8)	2,207(3)	Na(2)—O(25)#4	2,493(5)
W(3)—O(13)	1,898(3)	Sr(1)—O(22)	2,503(4)	Na(2)—O(22)	2,634(5)
W(3)—O(14)	1,914(3)	Sr(1)—O(20)	2,569(4)	Na(3)—O(28)	2,340(6)
W(3)—O(9)	2,210(3)	Sr(1)—O(19)#2	2,604(4)	Na(3)—O(6)#6	2,366(4)
W(3)—O(11)	2,295(3)	Sr(1)—O(23)	2,604(4)	Na(3)—O(29)	2,419(5)
W(4)—O(17)	1,734(3)	Sr(1)—O(12)#2	2,633(3)	Na(3)—O(30)	2,424(5)
W(4)—O(16)	1,800(3)	Sr(1)—O(24)	2,717(4)	Na(3)—O(31)	2,550(6)
W(4)—O(11)#1	1,918(3)	Sr(1)—O(25)	2,763(4)	Na(3)—O(18)	2,636(5)
W(4)—O(10)	1,936(3)				

Примечание. Операции симметрии для получения эквивалентных атомов: #1 $-x+1, -y, -z+1$; #2 $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; #3 $-x+2, -y, -z+1$; #4 $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; #5 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; #6 $-x+1, -y+1, -z+1$.

равольфрамата Б, занимающий центр симметрии. Координационным полиэдром стронция является девятивершинник. Из трех базисных атомов натрия один окружен семью атомами кислорода (Na1) и два находятся в октаэдрическом окружении (Na2 и Na3). Анионы $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ и полиэдры SrO_9 с частью октаэдров NaO_6 в структуре образуют слои в плоскостях (101), между которыми расположены полиэдры NaO_6 и NaO_7 и некоординированные молекулы воды (атомы O32, O33) (рис. 2, а).

Полученные результаты расшифровки структуры I интересно сопоставить с описанной [13] структурой тройного паравольфрамата Б $KNa_5Sr_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. Кроме отличия в содержании кристаллизационной воды и различия в составе катионной подрешетки, следует отметить разные координационные полиэдры стронция — искаженная квадратная антипризма в $KNa_5Sr_2[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ и девятивершинник в случае паравольфрамата Б натрия-стронция. Кроме того, в $KNa_5Sr_2[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 30H_2O$ двумерный слой построен из полианионов $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$, соединенных полиэдрами SrO_8 , а сшивка в трехмерный каркас происходит за счет катионов натрия и калия [13]. На рис. 2, б изображена упаковка полиэдров в структуре I в кристаллографической плоскости (101). Видно, что анионы паравольфрамата Б в слое сшиваются как полиэдрами SrO_9 , так и октаэдрами NaO_6 , при этом полиэдры NaO_6 и NaO_7 (последние на рис. 2, б не показаны для ясности, они видны на рис. 2, а) сшивают такие слои в трехмерную структуру.

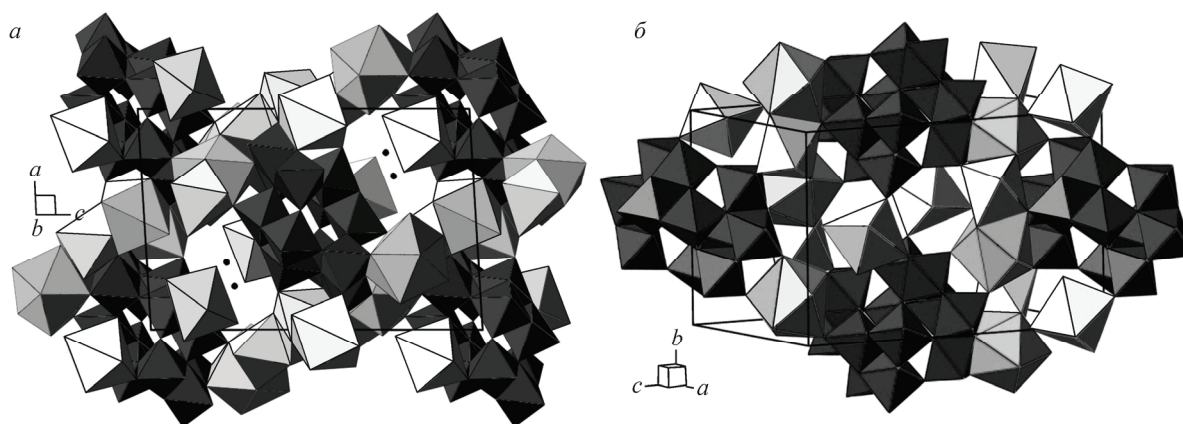


Рис. 2. Упаковка полиэдров в структуре I: а — вдоль оси Y ; б — в кристаллографической плоскости (101).

Полиэдры NaO_6 и NaO_7 обозначены белым цветом, WO_6 — темно-серым, SrO_9 — светло-серым, атомы кислорода молекул воды — точками

В процессе термолиза I на дериватограмме (рис. 3) фиксируется несколько областей потери массы, обусловленных процессом дегидратации соединения: 55—79—88 (8 моль H_2O), 88—103—127 (8 моль H_2O), 127—155—215 °C (9 моль H_2O). На кривой ДТА наблюдаются эндо-эффекты при $T = 85, 108, 164$ °C и экзо-эффект при $T = 430$ °C. По результатам ИК спектроскопического анализа можно отметить, что анион $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ в структуре соединения остается устойчивым до 200 °C (табл. 3), а в продуктах прокаливания после 250 °C уже не фиксируются полосы поглощения, характерные для аниона паравольфрамата Б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия выделения паравольфрамата Б стронция $\text{Sr}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ и двойного паравольфрамата Б натрия-стронция $\text{Na}_6\text{Sr}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ из раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{—Na}_2\text{WO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при $Z = 1,17$. Методом рентгеноструктурного анализа проведена расшифровка структуры I. Методом ИК спектроскопического анализа показано, что анион паравольфрамата Б $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ в структуре соединения остается устойчивым до 200 °C.

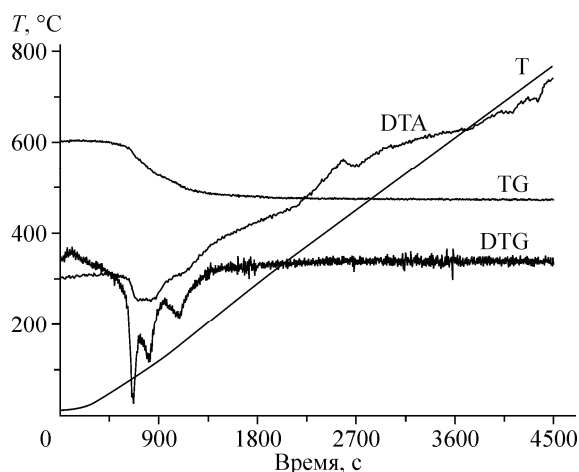


Рис. 3. Дериватограмма I.

(Кривые: T — температуры, TG — термогравиметрическая, DTG — дифференциальная термогравиметрическая, ДТА — дифференциально-термического анализа)

Т а б л и ц а 3

Полосы поглощения в ИК спектрах (см^{-1}) кристалла I после прокаливания при разных T

$T = 100$ °C	$T = 160$ °C	$T = 200$ °C	$T = 250$ °C
446	436	442	
498	503	509	
527	540	542	
619	628	635	634
712	710	710	720
750		743	
804	800	800	811
843	839	835	859
878	874	868	
908			
934	945	943	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cruywagen J.J., van der Merwe I.F.J., Nassimbeni L.R., Niven M.L., Symonds E.A.* // *J. Crystallogr. Spectr. Res.* – 1986. – **16**, N 4. – P. 525.
2. *George B.L., Aruldas G., Botto I.L.* // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1992. – **11**, N 21. – P. 1421.
3. *Evans H.T. Jr., Kortz U., Jameson G.B.* // *Acta Crystallogr.* – 1993. – **C49**. – P. 856.
4. *Borisov S.V., Klevtsova R.F.* // *J. Struct. Chem.* – 1997. – **38**, N 4. – P. 608.
5. *Tsay Y.H., Silverton J.V.* // *Z. Kristallogr.* – 1973. – **137**, N 4. – S. 256.
6. *Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I.* // *Pol. J. Chem.* – 2008. – **82**, N 11. – P. 2067.
7. *Žák Z., Perůtka J., Havel J., Císařová I., Giesterd G.* // *J. Alloys and Comp.* – 1998. – **281**, N 2. – P. 169.
8. *Nolan A.L., Wilkes E.N., Hambley T.W., Allen C.C., Burns R.C., Lawrance G.A.* // *Aust. J. Chem.* – 1999. – **52**, N 10. – P. 955.
9. *Rosantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I., Baumer V.N., Shishkin O.V.* // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2010. – **55**, N 5. – P. 683. (Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 5. – С. 737).
10. *Yang W.-B., Lu C.-Z., Lin X., Zhuang H.-H.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2003. – **629**, B 11. – S. 2046.
11. *Sun C.-Y., Liu S.-X., Xie L.-H., Wang C.-L., Gao B., Zhang C.-D., Su Z.-M.* // *J. Solid State Chem.* – 2006. – **179**, N 7. – P. 2093.
12. *Gimenez-Saiz C., Galan-Mascaros J.R., Triki S., Coronado E., Ouahab L.* // *Inorg. Chem.* – 1995. – **34**, N 2. – P. 524.
13. *Yuan L., Qin C., Wang X., Wang E., Li Y.* // *Solid State Sci.* – 2008. – **10**, N 8. – P. 967.
14. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. – С. 597 – 602.
15. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – С. 227 – 230.
16. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – С. 180 – 181.
17. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 2008. – **64**. – P. 112.
18. *Farrugia L.J.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – **32**, N 4. – P. 837.
19. *Ozawa T.C., Kang S.J.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 2004. – **37**, N 4. – P. 679.