

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМОФOSФАТОЦИНКАТОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА

© 2022 г. Я. А. Мороз^{a,*}, Н. С. Лозинский^a, А. Н. Лопанов^b, К. А. Чебышев^c

^a Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко,
ул. Р. Люксембург 70, Донецк, 83114 Украина

^b Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова, Белгород, 308012 Россия

^c Донецкий национальный университет, Донецк, 83050 Украина

*e-mail: jaroslavchem@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 сентября 2021 г.

После доработки 22 октября 2021 г.

Принято к печати 24 октября 2021 г.

Синтезированы вольфрамфосфатоцинкаты со структурой аниона Кеггина: $Kt_5[PW_{11}O_{39}Zn(H_2O)] \cdot nH_2O$, $Kt = Rb, Cs, (CH_3)_4N^+, (C_2H_5)_4N^+$. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии исследован их термолиз и идентифицированы продукты термического разложения – фазы со структурой пирохлора и вольфрамовых бронз.

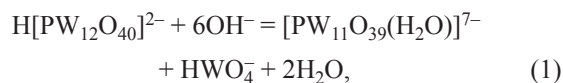
Ключевые слова: гетерополиоксометаллаты, продукты термолиза, структуры пирохлора и вольфрамовых бронз

DOI: 10.31857/S0044460X22010164

Исследование свойств полиоксометаллатов активно проводится в биологии, энергетике, материаловедении, поскольку каталитические, кислотные, окислительно-восстановительные, оптические, магнитные и другие свойства этих соединений и их биологическая активность могут целенаправленно изменяться на молекулярном уровне [1–9]. С участием этого типа соединений проводят реакции фотокаталитического окисления органических соединений, разложения воды для производства водорода, фотоэлектрохимического производства электроэнергии и т. д. [1, 10–15]. Перспективно применение полиоксометаллатов и их органических производных в биологии и медицине [16–19]. Получение многих металлооксидных наноматериалов и органо-неорганических гибридных материалов основано на первоначальном синтезе комплексов металлов с последующей их термической обработкой. Метод контролируемого

термолиза – один из наиболее простых и перспективных способов получения металлосодержащих наночастиц и металлополимерных нанокомпозитов [20–27]. Некоторые гетерополивольфрамометаллаты используются в качестве прекурсоров для получения соединений со структурой пирохлора и вольфрамовых бронз [28, 29] – перспективных сегнетоэлектрических, полупроводниковых, магнитных, ионообменных, каталитических материалов.

Нами синтезированы ундекавольфрамфосфатоцинкаты рубидия, цезия, тетраметиламмония и тетраэтиламмония и исследованы продукты их термического разложения. Соединения $Kt_5[PW_{11}O_{39}Zn(H_2O)] \cdot nH_2O$, где $Kt = Rb^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+, (C_2H_5)_4N^+$ получали в водных растворах при 20–25°C [реакции (1)–(3)].



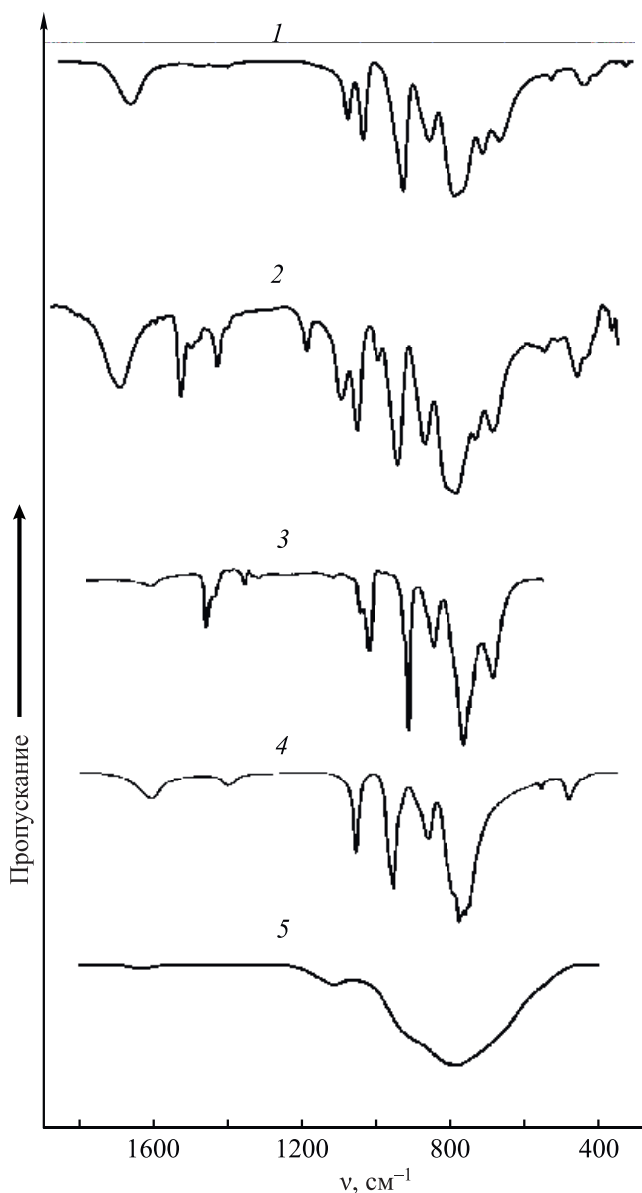
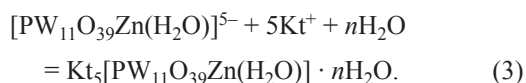
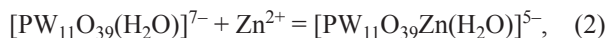


Рис. 1. ИК спектры ундекавольфрамфосфатометаллатов: 1 – $\text{Rb}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 2 – $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5 \cdot [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 3 – $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_{4.25}\text{H}_{2.75} \cdot [\alpha\text{-PW}_{11}\text{MgO}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [31]; 4 – $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5 \cdot [\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, прокаленный при 450°C на воздухе; 5 – $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, прокаленный при 600°C на воздухе.



ИК спектры полученных соединений в области валентных колебаний металл-кислородного карка-

са имеют форму, аналогичную спектрам известных соединений со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен атомом другого металла [29, 31] (рис. 1). Спектры ЯМР ^1H в D_2O органических производных ундекавольфрамфосфатоцинкатов указывают на присутствие метильных групп в составе тетраметиламмониевых солей и этильных групп в составе тетраэтиламмониевых солей ундекавольфрамфосфатоцинкатов [32]. Рентгеноструктурные исследования монокристалла цезиевой соли ундекавольфрамфосфатоцинката приведены в работе [33]. Проведенные исследования позволяют отнести полученные соединения к вольфрамфосфатометаллатам со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен цинком.

Результаты термического анализа указывают на то, что полученные вольфрамфосфатоцинкаты термически не устойчивы: при нагревании до 200°C рубидиевых и цезиевых солей происходит их дегидратация, а в интервале температур $550\text{--}600^\circ\text{C}$ – кристаллизация продуктов термолитиза: фаз со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы (рис. 1–3, табл. 1). На рентгенограммах вольфрамфосфатоцинката рубидия, прокаленного при 600°C , присутствуют рефлексы двух фаз – гексагональной вольфрамовой бронзы (ICDD PDF № 01-070-0803) и пирохлора (ICDD PDF № 00-050-1861). На рентгенограммах вольфрамфосфатоцинкатов цезия, прокаленных при 600°C , наблюдаются рефлексы двух фаз: пирохлора (основная фаза, ICDD PDF № 00-047-0566) и $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (примесная фаза, ICDD PDF № 00-050-1857). При прокаливании при 800°C образуются две фазы: пирохлор и гексагональная вольфрамовая бронза (ICDD PDF № 01-081-1244). Превращение дефектной структуры анионов Кеггина $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ в завершённую структуру $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ при термолитизе ранее было установлено при термолитизе цезиевых и тетрабутиламмониевых солей вольфрамфосфатометаллатов других 3d-элементов [29, 34, 35].

При термолитизе вольфрамфосфатоцинкатов тетраметил- и тетраэтиламмония в интервале температур $300\text{--}600^\circ\text{C}$ на воздухе происходит разложение и окисление органических компонентов комплексов и кристаллизация продуктов термолитиза (рис. 2). По данным термогравиметрического

Таблица 1. Состав продуктов термолитизации ундекавольфрамофосфатоцинкатов

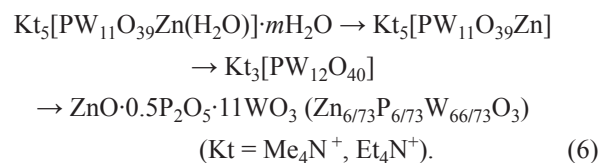
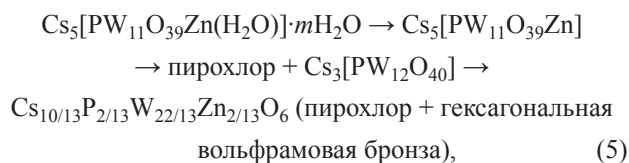
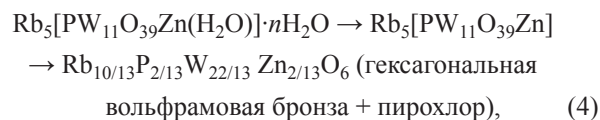
Соединение	Кристаллизация продуктов термолитизации	
	T, °C	фазовый состав продуктов термолитизации
Rb ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Zn(H ₂ O)]·8H ₂ O	600 800	Гексагональная вольфрамовая бронза + пироклор Гексагональная вольфрамовая бронза + пироклор
Cs ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Zn(H ₂ O)]·4H ₂ O	600 800	Пироклор + Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ Пироклор + гексагональная вольфрамовая бронза
[(CH ₃) ₄ N] ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Zn(H ₂ O)]·6H ₂ O	600	ZnO·0.5P ₂ O ₅ ·11WO ₃ фосфорвольфрамовая бронза
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Zn(H ₂ O)]·9H ₂ O	600	ZnO·0.5P ₂ O ₅ ·11WO ₃ фосфорвольфрамовая бронза

анализа, ИК спектроскопии и РФА, в интервале 300–450°C удаляется 2 моля тетраметил- и тетраэтиламмониевых катионов на 1 моль соединений с образованием Kt₃[PW₁₂O₄₀] со структурой аниона Кеггина. Повышение температуры термолитизации до 550–600°C сопровождается дальнейшим удалением органических компонентов, разрушением структуры аниона Кеггина и кристаллизацией продуктов термолитизации – фаз сложного оксида ZnO·0.5P₂O₅·11WO₃. По данным РФА, эти фазы изоструктурны с соединениями PW₁₂O_{38.5} (ICDD PDF № 00-041-0369) и фосфорвольфрамовой бронзой PW₈O₂₆ (ICDD PDF 00-050-0660), которые были получены при прокаливании при 600°C вольфрамофосфорной кислоты H₃PW₁₂O₄₀ [36]. Составы фаз оксида ZnO·0.5P₂O₅·11WO₃ можно представить в виде ZnPW₁₁O_{36.5}, Zn₂P₂W₂₂O₇₃ или Zn_{6/73}P_{6/73}W_{66/73}O₃. В среде аргона окисление органических компонентов продуктов термолитизации протекает с участием в реакции кислородсодержащих вольфрамовых соединений с их восстановлением до вольфрамовых бронз. Удельное электрическое сопротивление продуктов термолитизации тетраметил- и тетраэтиламмониевых солей ундекавольфрамофосфатоцинкатов, прокаленных в аргоне (10 кОм·м) в 3×10⁵ раз меньше, чем у полученных на воздухе (3×10⁶ кОм·м). Это подтверждает образование в инертной атмосфере хорошо проводящих электрический ток вольфрамовых бронз.

Электронные микрофотографии продуктов термолитизации вольфрамофосфатоцинкатов, прокаленных при 600°C, указывают на отсутствие областей с различной морфологией поверхности

и на равномерное распределение Rb, Cs, P, Zn, W, O на поверхности их частиц в характеристическом рентгеновском излучении RbK_{α1}, CsL_{α1}, PK_{α1}, ZnK_{α1}, WL_{α1}, OK_{α1} (рис. 4). Полученные результаты исследований подтверждают, что ионы рубидия, цезия, фосфора, вольфрама и цинка входят в структуру пироклора и гексагональной вольфрамовой бронзы Rb_{10/13}P_{2/13}W_{22/13}Zn_{2/13}O₆ и Cs_{10/13}P_{2/13}W_{22/13}Zn_{2/13}O₆, а ионы фосфора, вольфрама и цинка – в структуру фосфорвольфрамовой бронзы ZnO·0.5P₂O₅·11WO₃, или Zn_{6/73}P_{6/73}W_{66/73}O₃. Аналогичные по химическому составу фазы соединений цинка не были известны ранее.

При нагревании рубидиевых, цезиевых, тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей ундекавольфрамофосфатоцинкатов на воздухе и в инертной атмосфере протекают реакции (4)–(6).



Установленные схемы термолитизации, вероятно, имеют общий характер и могут быть использованы

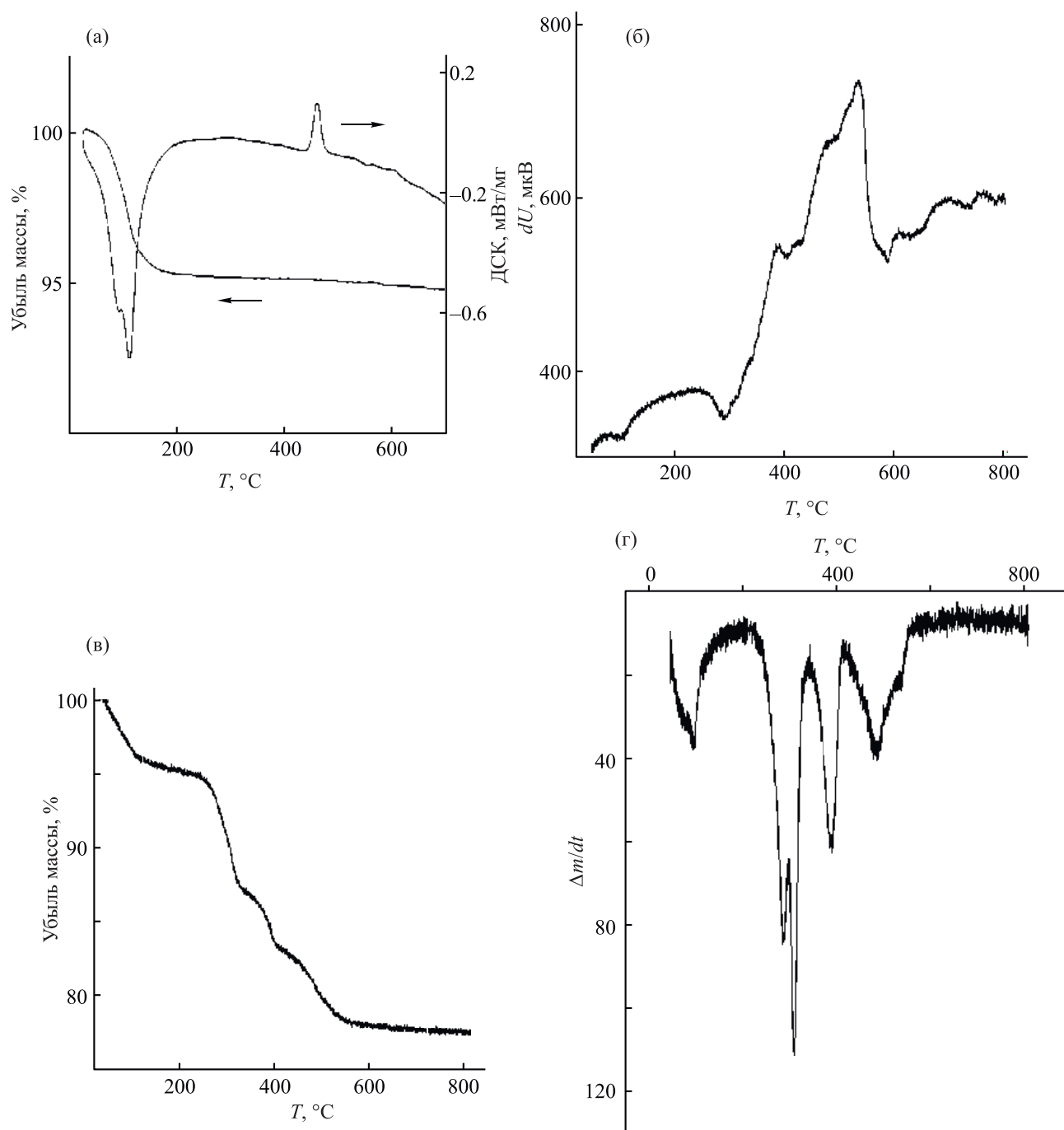


Рис. 2. Термогравиметрические кривые ундекавольфрамфосфатозинкаты: (а) $\text{Rb}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ДСК) в аргоне; (б, в, г) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на воздухе (б – ДТА, в – ТГ, г – ДТГ).

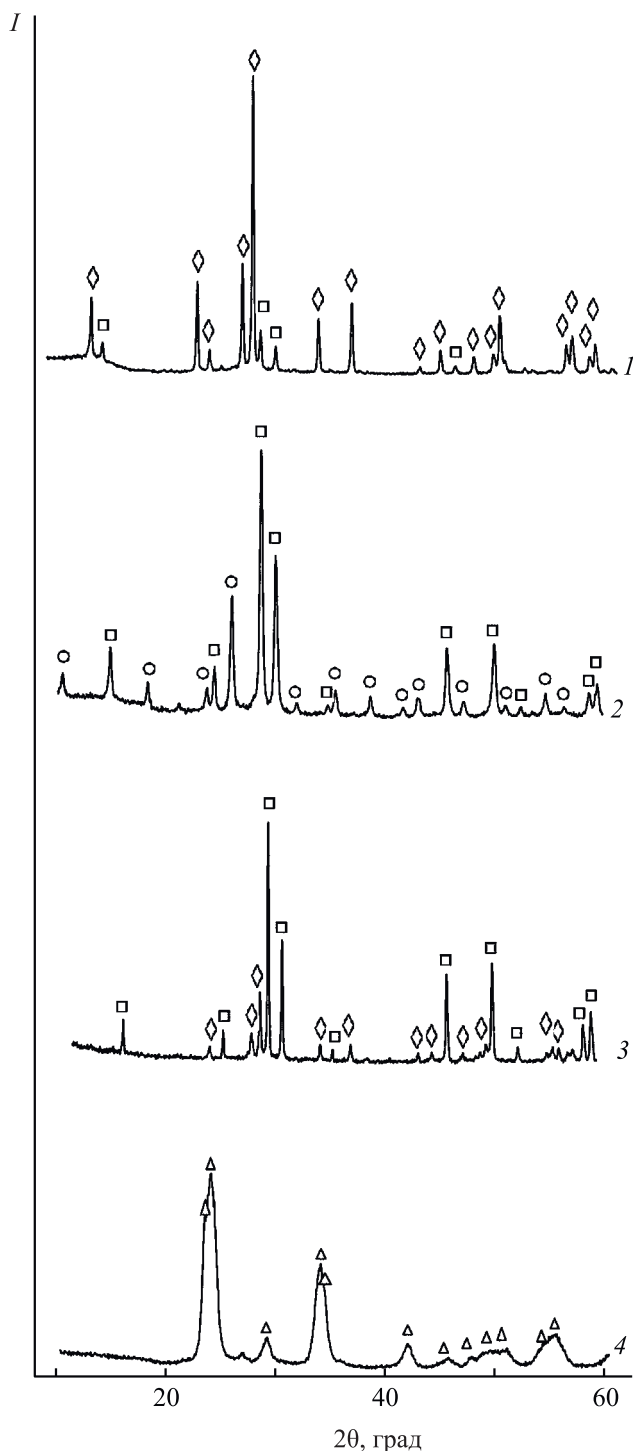


Рис. 3. Рентгенограммы ундекавольфрамофосфатоцинкатов, прокаленных на воздухе: 1 – $\text{Rb}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при 600°C , 2 – $\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 600°C , 3 – $\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 800°C , 4 – $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 600°C . □ – пироклор, ○ – $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, ◇ – гексагональная вольфрамовая бронза, Δ – $\text{PW}_{12}\text{O}_{38.5}$.

для прогноза термического поведения и фазового состава продуктов термолитиза вольфрамофосфато-металлатов других 3d-элементов с неорганическими и органическими катионами во внешней сфере комплексов [29].

Гетерополивольфрамометаллаты с 3d-элементами и продукты их термолитиза (фазы со структурой пироклора и вольфрамовой бронзы) могут применяться для получения гетерогенных катализаторов в реакциях окисления органических соединений кислородом воздуха, например, пропана и акролеина [37], проявляют высокую активность и селективность в реакции окисления изопропилового спирта в ацетон [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез вольфрамофосфатоцинкатов проводили по методикам, приведенным в работах [29, 30].

Ундекавольфрамофосфатоцинкат тетраметиламмония. 6.39 г (2.0 ммоль) $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 70 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при постоянном перемешивании медленно по каплям добавляли 4.66 мл (11.7 ммоль) раствора гидроксида натрия (0.1 г/мл NaOH), полученная смесь имела pH 4.5–5.5. Затем добавляли 0.27 г (2.0 ммоль) ZnCl_2 , растворенного в 5 мл воды, и 1.54 г тетраметиламмонийбромид (10.0 ммоль), растворенного в 10 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе.

По аналогичной методике синтезировали ундекавольфрамофосфатоцинкаты тетраэтиламмония, рубидия и цезия, в которой тетраметиламмонийбромид заменили эквивалентными количествами тетраэтиламмония иодида, хлоридами рубидия или цезия соответственно. Растворимость вольфрамофосфатоцинкатов рубидия и цезия в воде выше, чем у органических аналогов, поэтому для выделения ундекавольфрамофосфатоцинкатов рубидия и цезия полученную смесь фильтровали через бумажный фильтр и помещали в чашку Петри. Через несколько суток образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора и перекристаллизовали из воды.

Ундекавольфрамофосфатоцинкат рубидия. Найдено, %: Rb 12.80; P 0.91; W 60.55; H_2O 5.02;

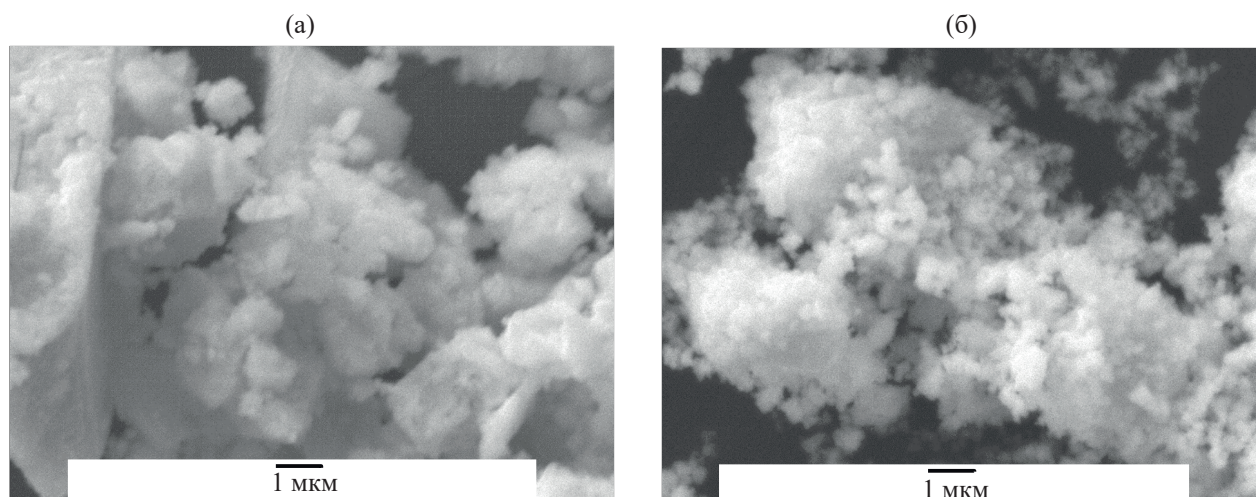


Рис. 4. Морфология частиц продуктов термолитза вольфрамфосфатоцинкатов (сканирующая электронная микроскопия, $\times 10000$, контраст во вторичных электронах): (а) $\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, прокаленный при 600°C ; (б) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, прокаленный при 600°C .

Zn 1.92. $\text{Rb}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Rb 12.84; P 0.93; W 60.69; H_2O 4.87; Zn 1.96.

Ундекавольфрамфосфатоцинкат цезия. Найдено, %: Cs 18.86; P 0.88; W 57.53; H_2O 2.60; Zn 1.85. $\text{Cs}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Cs 19.00; P 0.89; W 57.83; H_2O 2.58; Zn 1.87.

Ундекавольфрамфосфатоцинкат тетраметиламмония. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м. д.: 3.07 с [12H, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$]. Найдено, %: $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 11.23; P 0.95; W 62.72; H_2O 4.07; Zn 2.00. $\{(\text{CH}_3)_4\text{N}\}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 11.44; P 0.96; W 62.43; H_2O 3.89; Zn 2.02.

Ундекавольфрамфосфатоцинкат тетраэтиламмония. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м. д.: 1.15 м [8H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$], 3.16 м [12H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$]. Найдено, %: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 18.43; P 0.90; W 56.45; H_2O 5.00; Zn 1.80. $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 18.22; P 0.87; W 56.58; H_2O 5.04; Zn 1.83.

Химический состав соединений установлен методами атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии (атомно-эмиссионный спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo Thermo Electron Corporation, ошибка метода 5%), электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JSM-6490 LV (JEOL), оснащенного энергодисперсионным спектрометром

INCA, (ошибка метода 5%) и гравиметрического анализа (ошибка метода 0.04%). Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре BRUKER AVANCE^{II}/400 в D_2O при 25°C .

Идентификацию ундекавольфрамфосфатометаллатов и продуктов их термолитза проводили по ИК спектрам поглощения (спектрометр Vertex 70) и данным рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение) в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ со скоростью 1 град/мин. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (МОМ, Венгрия) на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин (ДТА, масса образцов 0.2 г) и на анализаторе STA 449 F1 Jupiter одновременно с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) при скорости нагрева образцов 10 град/мин в среде аргона (навески образцов 15–20 мг). Электрическое сопротивление продуктов термолитза определяли с помощью измерителя LCR DE-5000 в таблетках диаметром 7 мм, высотой 4 мм, сформованных под давлением 25 МПа без введения связующих.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ:

Мороз Ярослав Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7312-2653>

Лозинский Николай Степанович, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-6119-6359>

Лопанов Александр Николаевич, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-2509-3250>

Чебышев Константин Александрович, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-1060-0363>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Polyoxometalates in Catalysis, Biology, Energy and Materials Science / Eds S. Roy, D.C. Crans, T.N. Parac-Vogt. Lausanne: Frontiers Media SA, 2019. 224 p. doi 10.3389/978-2-88963-233-6
- Nikoloudakis E., Karikis K., Laurans M., Kokotidou C., Solé-Daura A., Carbó J.J., Charisiadis A., Charalambidis G., Izzet G., Mitraki A., Douvas A.M., Poblet J.M., Proust A., Coutsolelos A.G. // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. P. 6304. doi 10.1039/c8dt00380g
- Segado Centellas M.; Piot M., Salles R., Proust A., Tortech L., Brouri D., Hupin S., Abécassis B., Landy D., Bo C., Izzet G. // Chem. Sci. 2020. Vol. 11. P. 11072.
- Liu O., Wang X. // Matter. 2020. Vol. 2. P. 816.
- Чередниченко Л.А., Мороз Я.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 560. doi 10.1134/S0453881118050039; Cherednichenko L.A., Moroz Y.A. // Kinet. Catal. 2018. Vol. 59. N 5. P. 572. doi 10.1134/S0023158418050038
- Zhao S., Zhao X., Zhang H., Li J., Zhu Y. // Nano Energy. 2017. Vol. 35. P. 405.
- Patel A., Narkhede N., Singh S., Pathan S. // Cat. Rev. Sci. Eng. 2016. Vol. 58. N 3. P. 337. doi 10.1080/01614940.2016.1171606
- Coronel N.C., da Silva M.J., Ferreira S.O., da Silva R.C., Natalino R. // Chem. Select. 2019. Vol. 4. N 1. P. 302. doi 10.1002/slct.201802616
- Lang Z., Miao J., Lan Y. Xu X., Cheng C. // APL Mater. 2020. Vol. 8. P. 120702. doi 10.1063/5.0031374
- Tortlak Y. // J. Turk. Chem. Soc. (A). 2018. Vol. 5. N 3. P. 1169. doi 10.18596/jotcsa.420009
- Iliyas Z., Ma J., Li L., Liang C., Li H., Hua Y., Wang C. // Funct. Mater. Lett. 2020. Vol. 13. N 5. P. 2051022. doi 10.1142/S1793604720510224
- Han L., Liu X., Wang X., Jiang X., You C., Liu X., Li Y., Hua Y., Wang C. // J. Solid State Electrochem. 2018. Vol. 22. P. 237. doi 10.1007/s10008-017-3734-9
- Guillén-López A., Espinosa-Torres N., Cuentas-Gallegos A.K., Robles M., Muñiz J. // Carbon. 2018. Vol. 130. P. 623. doi 10.1016/j.carbon.2018.01.043
- Allmen K., Moré R., Müller R., Soriano-López J., Linden A., Patzke G.R. // ChemPlusChem. 2015. Vol. 80. P. 1389. doi 10.1002/cplu.201500074
- Zhang Y.M., An Ch.W., Zhang D.F., Liu T., Yan J.S., Zhang J. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. N 5. P. 679. doi 10.1134/S0036023621050223
- Polyoxometalates: from Platonic Solids to Antiretroviral Activity / Eds M.T. Pope, A. Müller. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 412 p.
- Prudent R., Moucadel V., Laudet B., Barette C., Lafanechère L., Hasenknopf B., Li J., Bareyt S., Lacôte E., Thorimbert S., Malacria M., Gouzerh P., Cochet C. // Chem. Biol. 2008. Vol. 15. N 7. P. 683. doi 10.1016/j.chembiol.2008.05.018
- Ostroushko A.A., Grzhegorzhevskii K.V., Medvedeva S.Yu., Gette I.F., Tonkushina M.O., Gagarin I.D., Danilova I.G. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2021. Vol. 12. N 1. P. 81. doi 10.17586/2220-8054-2021-12-1-81-112
- Лопатина О.А., Суетина И.А., Мезенцева М.В., Руссу Л.И., Ковалевский С.А., Балашиов Е.М., Уласевич С.А., Кулак А.И., Кулемин Д.А., Ивашикевич Н.М., Далидчик Ф.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 52. doi 10.31857/S0207401X20010070
- Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 1. С. 65. doi 10.31857/S0044457X20010146; Semenov S.A., Musatova V.Y., Drobot D.V., Dzhardimalieva G.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 1. P. 61.
- Пронин А.С., Семенов С.А., Дробот Д.В., Волчкова Е.В., Джардималиева Г.И. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 8. С. 1061. doi 10.31857/S0044457X20080139; Pronin A.S., Semenov S.A., Drobot D.V., Volchkova E.V., Dzhardimalieva G.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 8. P. 1173. doi 10.1134/S0036023620080136
- Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные наноккомпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.
- Patel K., Patel A. // Mater. Res. Bull. 2012. Vol. 47. P. 425
- Li Y., Yang X.-Y., Feng Y., Yong Z.-Y., Su B.-L. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2012. Vol. 37. N 1. P. 1. doi 10.1080/10408436.2011.606512
- Abdulwahab K.O., Malik M.A., O'Brien P., Timco G.A. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. Vol. 27. P. 303. doi 10.1016/j.mssp.2014.06.052
- Saikia D., Saikia P.K., Gogoi P.K., Das V.R., Sengupta P., Shelke M.V. // Mater. Chem. Phys. 2011. Vol. 131. N 1–2. P. 223. doi 10.1016/j.matchemphys.2011.09.011
- Asif N.M., Bi Bi R., Tariq M., Shaheen N., Khalid M., Nadeem M., Khan M. Ali, Ansari T.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 3. P. 340. doi 10.1134/S0036023621030025

28. Мороз Я.А., Чердниченко Л.А. // Вестн. ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2018. № 1. С. 95.
29. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н., Чебышев К.А. // Неорг. матер. 2021. Т. 57. № 8. С. 878. doi 10.31857/S0002337X21080224; Moroz Ya.A., Lozinskii N.S., Lopanov A.N., Chebyshev K.A. // Inorg. Mater. 2021. Vol. 57. N 8. P. 835. doi 10.1134/S0020168521080069
30. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 180 p.
31. Kato C.N., Ukai N., Miyamae D., Arata S., Kashiwagi T., Nagami M., Mori T., Kataoka Y., Kitagawa Y., Uno H. Advanced Topics in Crystallization. Books on Demand, 2015. 372 p. doi 10.5772/59598
32. Ионин Б.И., Ершов Б.А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Ленинград: Химия, 1967. С. 140.
33. Weakley T.J.R. // J. Crystallogr. Spectroscop. Res. 1987. Vol. 17. N 3. P. 383.
34. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н., Чебышев К.А., Бурховецкий В.В. // Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 12. С. 126. doi 10.34031/2071-7318-2020-5-12-126-135
35. Gamelas J.A., Couto F.A., Trovgo M.C., Cavaleiro M.V., Cavaleiro J.A.S., Pedrosa de Jesus J.D. // Thermochim. Acta. 1999. Vol. 326. P. 165. doi 10.1016/S0040-6031(98)00597-8
36. Mioč U.B., Dimitrijević Ž., Davidović M., Mitrović M.M., Colomban Ph. // J. Mater. Sci. 1994. Vol. 29. P. 3705.
37. Мороз Я.А., Савоськин М.В. // Вестн. ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2020. № 1. С. 72.

Synthesis and Some Properties of Tungstophosphatozincates and Their Thermolysis Products

Ya. A. Moroz^{a,*}, N. S. Lozinsky^a, A. N. Lopanov^b, and K. A. Chebyshev^c

^a L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, 83114 Ukraine

^b V.G. Shukhov Belgorod State Technological University, Belgorod, 308012 Russia

^c Donetsk National University, Donetsk, 83055 Ukraine

*e-mail: jaroslavchem@mail.ru

Received September 20, 2021; revised October 22, 2021; accepted October 24, 2021

Tungstophosphatozincates with the Keggin anion structure $Kt_5[PW_{11}O_{39}Zn(H_2O)] \cdot nH_2O$, $Kt = Rb^+$, Cs^+ , $(CH_3)_4N^+$; $(C_2H_5)_4N^+$ were synthesized. Their thermolysis process was studied by differential scanning calorimetry, thermogravimetry, infrared spectroscopy, X-ray phase analysis and electron microscopy. The products of their thermal decomposition, phases with the pyrochlore structure and tungsten bronzes, were identified.

Keywords: heteropolyoxometalates, thermolysis products, pyrochlore and tungsten bronzes structures