

В. Ф. ЧУВАЕВ, Г. Н. ШИННИК, Н. А. ПОЛОТЕБНЕВА,
академик В. И. СПИЦЫН

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТИРОВАННЫХ
ФОСФОРВОЛЬФРАМОВАНАДИЕВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ
МЕТОДОМ П.М.Р.**

В последние годы получены и исследуются гетерополивольфраматы, содержащие атомы нескольких металлов (¹⁻⁴). В частности, были синтезированы фосфорвольфрамованадиевые гетерополикислоты (ФВВК) (⁵⁻⁷). В соответствии с данными работ (⁵⁻⁷) формулы кислот с различным содержанием ванадия могут быть представлены в виде $H_{3+x}(PW_{12-x}V_xO_{40}) \cdot nH_2O$, где $x = 1; 2; 3; 4$. В то же время высказываются сомнения относительно возможности существования ФВВК 12-го ряда с более чем двумя атомами ванадия на анион (⁸). Нет полной ясности в вопросе о месте локализации атомов ванадия. Естественно предположить, что последние по одному внедряются в четырех эквивалентных группах W_3O_{10} , образующих

структуру Кеггина (⁹) фосфорвольфрамовой кислоты (ФВК). Определенное подтверждение этому получено методом э.п.р. при исследовании кислоты $H_5(PW_{10}V_2O_{40}) \cdot nH_2O$ (¹⁰).

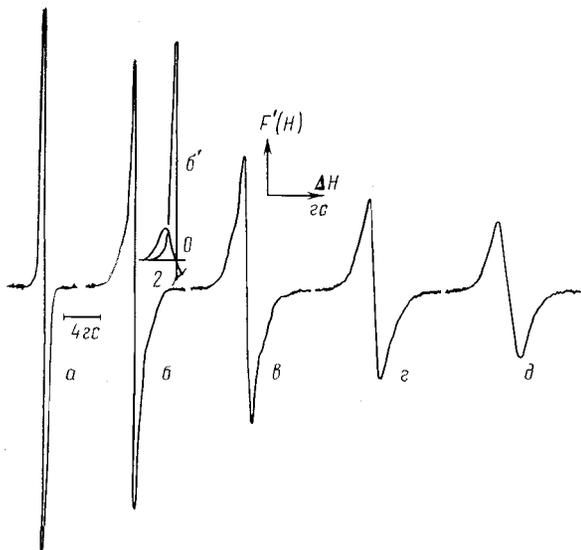


Рис. 1

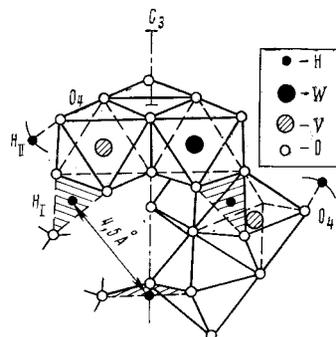


Рис. 2

Рис. 1. Первые производные линий п.м.р. фосфорвольфрамовой и фосфорвольфрамванадиевых гетерополикислот $H_{3+x}(PW_{12-x}V_xO_{40})$ при 80° К. а — $H_3(PW_{12}O_{40})$, б — $x = 1$, б' — компоненты спектра б; в — $x = 2$; г — $x = 3$; д — $x = 4$

Рис. 2. Расположение ионов H^+ кислот $H_{3+x}(PW_{12-x}V_xO_{40})$ в структуре Кеггина

Для дальнейшего изучения ФВВК нами применен метод протонного магнитного резонанса. Известно (¹¹⁻¹³), что наиболее стабильные гетерополикислоты (ГПК) вольфрама обезвоживаются до полной или почти полной потери гидратной воды. Образующиеся при этом структуры $H_n(C^{n+}W_{12}O_{40})$, где $C = P, Si, V$ содержат только соответствующее число ионов водорода. Исследование такого рода безводных ГПК методом п.м.р. (¹³⁻¹⁵) дает определенные представления о размещении ионов водорода

в комплексном анионе. Линия п.м.р. чрезвычайно чувствительна к распределению межпротонных расстояний в комплексе и может служить индикатором структурных изменений. Одним из факторов, меняющих протонную структуру комплекса $H_n(W^{n+}V_{12}O_{40})$ может быть введение в его состав, наряду с вольфрамом, металлов смежных групп периодической системы.

Изученные нами ФВВК синтезировали согласно работе (5) и анализировали на содержание P_2O_5 , WO_3 , V_2O_5 , H_2O общепринятыми методами.

Таблица 1

№ п. п.	Соединение	Ширина линии, гс	Второй момент, гс ²
1	$H_4 PW_{11}VO_{10} $	0,8	0,82; 1,4*
2	$H_5 PW_{10}V_2O_{40} $	1	1,40
3	$H_3 PW_9V_3O_{40} $	1,3	2,20
4	$H_7 PW_8V_4O_{30} $	2,5	2,40
5	$H_3 PW_{12}O_{40} $	0,7	0,17

* Второй момент широкой линии на рис. 1 б

$H_{3+x}(PW_{12-x}V_xO_{40})$ высоководные гидраты обезвоживались при температуре 200—250° в течение 3—6 час. Количество остаточной воды контролировали анализом.

Первые производные линий поглощения п.м.р. дегидратированных ФВВК записывались при 80° К на спектрометре широких линий в нашем институте. Все спектры представлены узкими линиями в области поля $H_0 \pm 4$ гс, рис. 1. В табл. 1 приведены значения ширины линий, измеренные между точками экстремальной крутизны, и вторых моментов, рассчитанных по экспериментальным производным. Спектры рис. 1 получены в одинаковых экспериментальных условиях для равных весовых количеств образцов.

Рассмотрим спектр п.м.р. кислоты $H_4(PW_{11}VO_{40})$ (рис. 1б), сравнивая его с линией ФВК (рис. 1а). Линия на рис. 1б содержит два компонента с шириной 0,8 гс и 2—2,5 гс. На рис. 1б' показано разделение спектра на узкий и широкий компоненты. Широкая линия составляет примерно половину интегральной интенсивности всего спектра. Интенсивность же узкой части равна 2/3 от линии ФВК. Полагая, что анион $H_4(PW_{11}VO_{40})$ сохраняет структуру Кеггина, можно заключить, что расстояние между двумя протонами остается таким же, как в ФВК. Два протона расположены заметно ближе друг к другу.

В работе (14) показано, что линия п.м.р. ФВК $H_3(PW_{12}O_{40})$ определяется дипольным взаимодействием протонов, находящихся на тройных осях внутри сферы аниона. Протоны образуют равносторонний треугольник с $r_{H-H} = 4,5$ Å. Согласно спектру рис. 1б, добавление одного протона частично уширяет линию ФВК. Следовательно, расстояние между ним и одним из трех протонов исходной структуры ФВК меньше 4,5 Å. Считая положение точек локализации трех ионов водорода таким, как в ФВК, можно оценить расстояние до четвертого протона, используя экспериментальный второй момент. Для простоты отнесем весь второй момент широкого компонента линии $H_4(PW_{11}VO_{40})$ рис. 1б взаимодействию двух протонов. Кроме того, следует учесть вклад от дипольного взаимодействия протонов с магнитным моментом V^{51} ($I = 7/2$).

Выражение второго момента Ван-Флека (17) для жесткой решетки поликристаллического образца, содержащего несколько видов магнитных ядер, имеет вид

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{6}{5} I(I+1) g^2 \mu_0^2 \frac{1}{N} \sum_{f>k} r_{fk}^{-6} + \frac{4}{15} \mu_0^2 \frac{1}{N} \sum_{j,f} I_j(I_j+1) g_j^2 r_{jf}^{-6},$$

где I — спиновое число резонирующего ядра; μ — ядерный магнетон;

$g\mu_0 I$ — ядерный магнитный момент; N — число магнитных моментов, по которому берется сумма; r_{jk} — длина вектора, соединяющего ядра j и k . Индекс f относится к магнитным ядрам другой разновидности. Для модели двух протонов и одного атома ванадия выражение второго момента, после подстановки соответствующих констант, запишется

$$\overline{\Delta H^2} = 357r_{\text{H}_I-\text{H}_{II}}^{-6} + 116(r_{\text{H}_I-\text{V}}^{-6} + r_{\text{H}_{II}-\text{V}}^{-6}),$$

где $r_{\text{H}_I} - r_{\text{H}_{II}}$ — расстояние между протоном на тройной оси аниона (H_I) и дополнительным протоном (H_{II}). На рис. 2 показан фрагмент модели Кеггина с указанием мест локализации протонов исходной структуры ФВК, атомов ванадия и дополнительных протонов. Для правильного октаэдра MO_6 расстояние $\text{H}_I - \text{V}$ в модели Кеггина равно 2,3 Å. Полагая расстояние $\text{O}_4 - \text{H}_{II}$ (O_4 — неподеленный атом кислорода в обозначении Кеггина) равным 1 Å, получаем совпадение рассчитанного (1,38 гс²) и экспериментального (1,4 гс²) вторых моментов при $r_{\text{H}_I} - r_{\text{H}_{II}} = 3,2$ Å и $r_{\text{H}_I-\text{V}} = 2,75$ Å. Причем существенный вклад в $\overline{\Delta H^2}$ дает дипольное взаимодействие протонов с ванадием.

Четвертый ион водорода в $\text{H}_4(\text{PW}_{11}\text{VO}_{40})$ мог бы фиксироваться и на двойной оси, образуя связи с кислородными атомами, общими соседним группам M_3O_{10} . Однако в этом случае расчетный второй момент получается заметно больше экспериментального. Кроме того, с кристаллохимической точки зрения вероятно, что неподеленный атом кислорода октаэдра VO_6 будет акцептором протона в большей степени, чем любое другое положение в анионе. Например, в работе (18) показано, что в комплексе $\text{K}_6[\text{H}_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ протоны связаны с кислородными атомами октаэдра, где ион Ni^{2+} занимает место вольфрама. Беккер (4) отмечает, как общее свойство гетерополикомплексов, повышенную химическую активность неподеленного кислородного атома октаэдра M^mO_6 , в котором W или Mo замещены иным ионом переходных металлов. Таким образом, наиболее вероятно обнаружить связь четвертого протона кислоты $\text{H}_4(\text{PW}_{11}\text{VO}_{40})$ во внешней сфере аниона с неподеленным атомом кислорода октаэдра VO_6 группы $\text{W}_2\text{VO}_{10}\text{H}$. При этом компенсируется некоторый избыток отрицательного заряда, получающийся вследствие замещения W^{6+} на V^{5+} .

В спектре $\text{H}_5(\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40})$ рис. 1в, интенсивность узкой линии продолжает уменьшаться и составляет $\sim 1/3$ линии ФВК. Широкая линия при этом увеличивается. Очевидно, замещение вольфрама в следующей тройке взаимодействующих ядер $\text{H}_I - \text{H}_{II} - \text{V}$ (рис. 2). Здесь остается только один протон на расстоянии 4,5 Å от двух уже имеющихся пар протонов.

Наконец, в спектрах $\text{H}_6(\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40})$ и $\text{H}_7(\text{PW}_8\text{V}_4\text{O}_{40})$ (рис. 1з, д) узкая линия полностью исчезает. Переход узкой линии в широкую сопровождается постепенным ростом второго момента (табл. 1). При этом, пока увеличение основности приводит к достаточно резкому изменению дипольного окружения трех ионов H^+ ФВК, второй момент растет линейно (рис. 3). Появление седьмого протона в структуре $\text{H}_7(\text{PW}_8\text{V}_4\text{O}_{40})$ увеличивает дипольное взаимодействие протонов и атомов ванадия, но уже в меньшей степени. Действительно, последний протон может локализоваться вблизи позиции, свободной от ионов водорода. Поэтому дипольный механизм уширения действует на больших расстояниях, чем в трех предыдущих кислотах, и изменение второго момента (рис. 3) оказывается меньше.

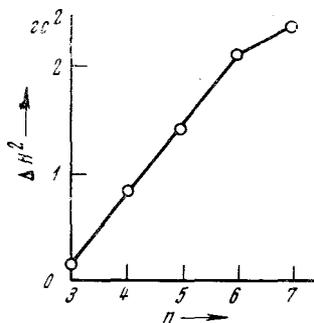


Рис. 3. Зависимость второго момента спектра п.м.р. кислот $\text{H}_{3+x}(\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40})$ от числа ионов H^+

Наряду с изменением формы спектров п.м.р. меняется интегральная интенсивность, пропорциональная числу резонирующих ядер в структурной формуле кислоты. В данном случае интегральная интенсивность пропорциональна количеству ионов H^+ на анион. В ряду исследованных кислот эта характеристика растет монотонно в отношениях, соответствующих основности, т. е. от $3H^+$ в ФВК до $7H^+$ в ФВВК с четырьмя атомами ванадия.

Таким образом, спектры п.м.р ФВВК хорошо объясняются в рамках модели Кеггина⁽⁹⁾ и модели расположения ионов водорода в ФВК⁽¹⁴⁾. Можно считать, что в структуре кислот $H_{3+x}(PW_{12-x}V_xO_{40})$ $x = 1; 2; 3; 4$ три прона H^+ расположены так же, как в ФВК. Последующие, по мере замещения W^{6+} , ионы H^+ образуют связи с неподеленными атомами кислорода октаэдрических единиц аниона. В каждой группе W_3O_{10} замещается один атом W. Кислотные протоны находятся на расстоянии $\sim 3 \text{ \AA}$ от ионов водорода исходной структуры ФВК во внешней сфере аниона.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. C. W. Baker, V. Simmons-Baker et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 2329 (1966). ² R. Ripan, Al. Duca et al., Zs. anorg. u. allgem. Chem., 358, 347-333 (1966). ³ R. Ripan, M. Puscasiu, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 358, 82 (1968). ⁴ L. C. W. Baker, J. S. Figgis, J. Am. Chem. Soc., 92, 3794 (1970). ⁵ А. И. Кокорин, Н. А. Полотебнова, Уч. зап. Кишиневск. гос. ун-ва., 7, 63 (1953). ⁶ А. И. Кокорин, Н. А. Полотебнова, ЖОХ, 27, 304 (1957). ⁷ Н. А. Полотебнова, Я. Л. Неймарк, ЖНХ, 11, 1406 (1966). ⁸ M. Courtin, Bull. Soc. Chem., 12, 4799 (1968). ⁹ J. F. Keggin, Proc. Roy. Soc. A, 144, 75 (1934). ¹⁰ A. Suten, G. H. Cristea, Rev. Roumaine Chim., 14, 209 (1969). ¹¹ O. H. Brovn, J. Chem. Soc., № 8, 3189 (1962). ¹² Е. Я. Роде, ЖНХ, 3, 2707 (1958). ¹³ В. И. Спицын, В. Ф. Чуваев, С. А. Бахчисарайцева, ДАН, 160, 658 (1965). ¹⁴ В. Ф. Чуваев, С. А. Бахчисарайцева, В. И. Спицын, ДАН, 165, 1126 (1965). ¹⁵ В. Ф. Чуваев, Х. И. Лунк, В. И. Спицын, ДАН, 181, 1156 (1968). ¹⁶ А. И. Кокорин, М. С. Щелкунова, Уч. зап. Кишиневск. гос. ун-ва., 16, 82 (1957). ¹⁷ J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168 (1948). ¹⁸ М. Пушкашиу, ДАН, 182, 634 (1968).