

УДК 546.78+541.452+546.212

ХИМИЯ

В. Ф. ЧУВАЕВ, Г. М. ШИНИК, Н. А. ПОЛОТЕБНОВА,
академик В. П. СПИЦЫН

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ
ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВАНАДИЕВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ
МЕТОДОМ П.М.Р.

В работе ⁽¹⁾ проведено сравнительное изучение спектров п.м.р. дегидратированных фосфорновольфрамованадиевых гетерополикислот (ФВВК) с общей формулой $H_{3+x}[PW_{12-x}V_xO_{40}]$, где $x = 1, 2, 3, 4$. Было показано, что в структуре ФВВК три иона H^+ расположены так же, как в фосфорновольфрамовой кислоте (ФВК), $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ⁽²⁾. Ионы водорода, которые добавляются по мере замещения вольфрама на ванадий, образуют связи с неподеленными атомами кислорода октаэдров VO_6 аниона.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектров п.м.р. гидратов различной водности ФВВК с одним и двумя атомами ванадия в анионе $H_4[PW_{11}VO_{40}] \cdot nH_2O$ и $H_5[PW_{10}V_2O_{40}] \cdot nH_2O$. Образцы кислот с промежуточным содержанием воды получались выдерживанием исходных высоководных препаратов на воздухе различное время и при различной температуре. Первые производные линий поглощения п.м.р. образцов ФВВК (рис. 1) записывались при 80° К на спектрометре широких линий в нашем институте.

Форма широких линий в спектрах (рис. 1) характерна для высоководных гидратов 12-гетерополикислот (12-ГПК) и определяется суммой линий поглощения молекул H_2O и определенного числа ионов H_3O^+ ⁽³⁾. Благодаря этому в широкой части спектров ясно выражены две линии. Линия с шириной $\delta H_1 \approx 20$ гс характерна для ионов гидроксония, линия с $\delta H_2 \approx 12$ гс относится к молекулам гидратной воды. Анализ спектров высоководных образцов ($n > 20$) показывает, что все ионы водорода исходных кислот гидратированы, т.е. образуют ионы H_3O^+ .

С понижением содержания воды δH_1 и δH_2 уменьшаются и появляется узкая центральная линия нарастающей интенсивности (рис. 1). Такого рода изменения в спектрах 12-ГПК обусловлены процессом дегидратации кислотных протонов, которому предшествует деформация ионов H_3O^+ вследствие взаимодействия с комплексным анионом ⁽³⁾.

Этот процесс можно проследить по изменению интенсивности узкой линии соответствующих спектров (рис. 1). Полностью дегидратированные кислоты $H_{3+x}[PW_{12-x}V_xO_{40}]$ дают спектр п.м.р. в виде узких линий (рис. 1*АБв*) с заметной тонкой структурой ⁽¹⁾. На графиках рис. 2 дана интенсивность узкого компонента в процентах от интенсивности его в спектре соответствующей гидратированной структуры.

Зависимость относительной интенсивности узкой линии в спектрах кислоты $H_4[PW_{11}VO_{40}] \cdot nH_2O$ (рис. 2) имеет два участка. Первый, до гидрата $H_4[PW_{11}VO_{40}] \cdot 5H_2O$, обусловлен деформацией ионов H_3O^+ ⁽³⁾. Вторым, ниже гидрата $H_4[PW_{11}VO_{40}] \cdot 5H_2O$, обнаруживает быстрый рост узкой линии при удалении 4 молекул воды. Здесь ионы H^+ освобождаются от гидратирующих их молекул воды. Последняя, по ходу обезвоживания, молекула воды, так же как в ФВК ⁽²⁾, не связана с ионами водорода. По изменению узкой линии в процессе дегидратации кислоты $H_4[PW_{11}VO_{40}] \cdot nH_2O$ не удается заметить структурную неэквивалентность положения ионов водорода, которая следует из спектра п.м.р. безводной кислоты $H_4[PW_{11}VO_{40}]$ ⁽¹⁾. Можно заключить, что энергия дегидратации 4 ионов H^+ приблизительно одинакова.

На графике рис. 3 показано изменение ширины линии (δH_1), относящейся к ионам гидроксония. Для ионов H_3O^+ в гидратах минеральных кислот величина δH_1 составляет 18—19 гс (⁴) в ГПК δH_1 уменьшается по мере дегидратации вследствие деформации ионов H_3O^+ . Последняя, очевидно, зависит от энергии взаимодействия аниона с ионом H_3O^+ . Для раз-

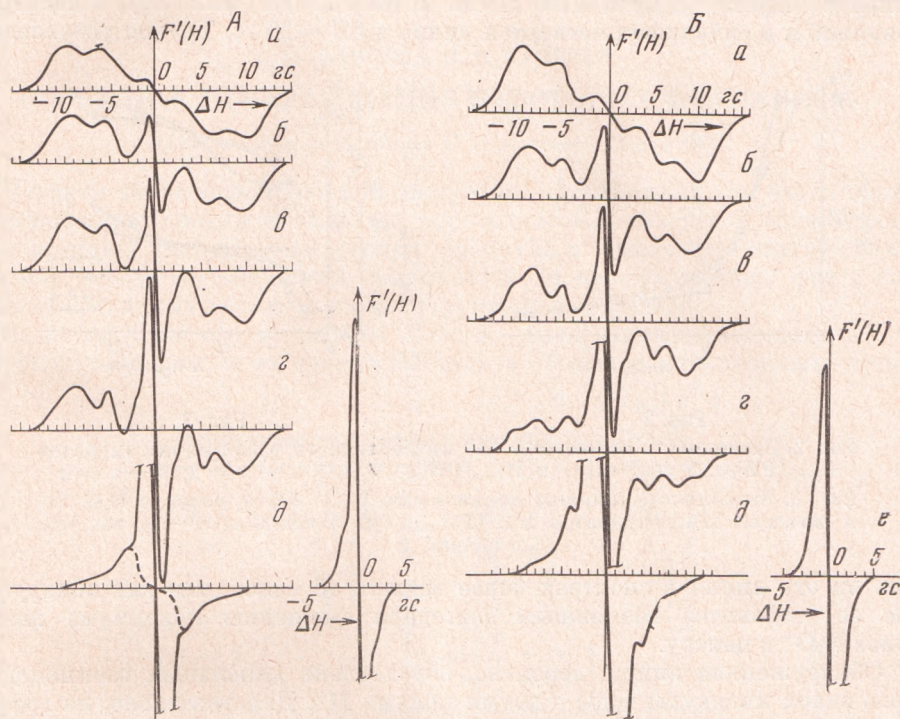


Рис. 1. Первые производные линии поглощения п.м.р. при 80° K в гидратах $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (А) и $\text{H}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Б). Значения n для А и Б соответственно: 32; 31; б — 13; 10; в — 9; 6; г — 5; 3,5; д — 2; $n = 0$, спектр в меньшем масштабе

личных ГПК деформация становится заметной в спектрах п.м.р. раньше или позже по ходу обезвоживания и качественно характеризует степень сродства ГП-аниона к протону (⁵).

Как следует из рис. 3, δH_1 для кислоты $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ уменьшается, монотонно достигая значения 17 гс. Та же зависимость для кислоты $\text{H}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет иной характер. Сравнивая графики δH_1 (рис. 3), можно отметить, что в кислоте $\text{H}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ изменение структуры ионов гидроксония начинается с более высоководных гидратов и проходит энергичнее. После некоторой стабилизации в области $n = (5 - 10)\text{H}_2\text{O}$ δH_1 уменьшается до 16 гс.

Характерной особенностью спектров маловодных гидратов исследованных кислот является линия воды с $\delta H_2 = 8$ гс и вторым моментом $\overline{\Delta H^2} = 10$ гс, что заметно меньше обычных значений ($\delta H = 10 - 12$ гс; $\overline{\Delta H^2} \geq 16$ гс²). Эта линия наблюдается в гидратах $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1АБд), где остаточная вода не связана с ионами водорода. Зависимость δH_2 от содержания гидратной воды (рис. 3) показывает, что в кислоте $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ конфигурация одной молекулы воды резко меняется при переходе от гидрата $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для второй кислоты этот переход имеет более постепенный характер и его удается зафиксировать при удалении 4 молекул воды.

Очевидно, в этом интервале дегидратации положение и прочность связи одной-двух молекул воды с анионом резко меняется. В результате уве-

личивается расстояние Н — Н молекул воды до $\sim 1,8 \text{ \AA}$. Нужно отметить, что аналогичное изменение наблюдалось в гидрате $\text{H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ боровольфрамовой кислоты (⁶). Несомненно, обнаруженный эффект является интересной особенностью структуры ГПК. Широкие линии п.м.р. гидратов кислоты $\text{H}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеют еще одну особенность. Начиная с гидрата, содержащего шесть молекул воды (рис. 1Б), в спектрах появляется в виде плеча четвертая линия с $\delta H = 20$ гс. Трудно установить,

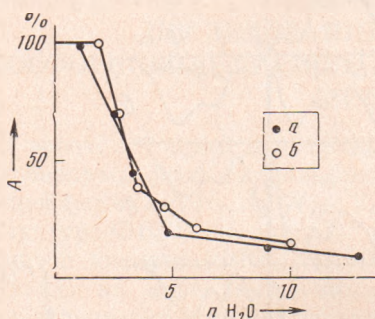


Рис. 2

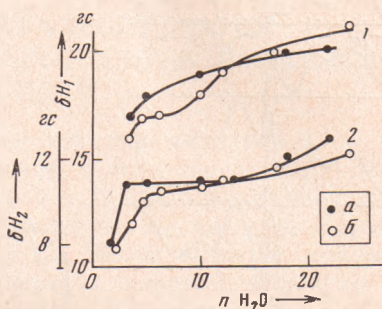


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость отношения (A) интенсивности узкой линии гидратов $\text{H}_{3+x}[\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_{3+x}[\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]$, $a - x = 1$; $b - x = 2$

Рис. 3. Зависимость ширины линии ионов H_3O^+ (1) и молекул H_2O (2) в спектрах п.м.р. гидратов $\text{H}_{3+x}[\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $a, б$ — те же, что на рис. 2

есть ли эта линия в спектрах более водных образцов, так как обнаружение ее становится возможным благодаря смещению максимума линии ионов H_3O^+ к центру.

Обнаруженная линия, вероятно, обусловлена дипольным взаимодействием одной молекулы воды с двумя ионами H^+ . Действительно, из графика рис. 2 следует, что ионы H^+ кислоты $\text{H}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ изолируются от связанных с ними молекул H_2O в две стадии. Первый прирост узкой линии соответствует появлению примерно двух свободных ионов H^+ после удаления двух молекул H_2O . Удаление двух следующих молекул H_2O освобождает остающиеся три иона водорода. Можно полагать, что одна молекула H_2O связывает два иона H^+ , образуя конфигурацию типа тетракоордина H_4O^{2+} . Возможность существования такой группировки уже отмечалась при исследовании боровольфрамовой кислоты (⁶) и свидетельствует о сложном характере взаимодействия ионов H^+ и молекул воды с ГП-анионом.

Таким образом, спектры п.м.р. обнаруживают специфические особенности гидратной структуры ФВВК с одним и двумя атомами ванадия.

Характер дегидратации ионов H^+ в кислоте $\text{H}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ позволяет предполагать образование четырехспиковой группировки H_4O^{2+} . В гидратах $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ расстояние протон—протон молекул воды, $r_{\text{H-H}} = 1,8 \text{ \AA}$, существенно больше встречающихся в кристаллогидратах.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Чуваев, Г. М. Шинник и др., ДАН, 204, 1403 (1972).
- ² В. Ф. Чуваев, С. А. Бахчисарайцева, В. И. Спицын, ДАН, 165, 1126 (1965).
- ³ В. Ф. Чуваев, В. И. Спицын, ДАН, 166, 160 (1966).
- ⁴ R. E. Richards, J. A. S. Smith, Trans. Farad. Soc., 47, 1261 (1951); 48, 675 (1952).
- ⁵ В. Ф. Чуваев, Е. В. Ванчикова и др., ДАН, 210, № 2 (1973).
- ⁶ В. Ф. Чуваев, Х. И. Лунк, В. И. Спицын, ДАН, 181, 1156 (1968).