

УДК 541.20

ХИМИЯ

В. Ф. ЧУБАЕВ, А. И. ГАСАНОВ, академик В. И. СПИЦЫН

## О СОСТОЯНИИ ВОДЫ В СТРУКТУРЕ ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

Судя по термограммам и политермам обезвоживания ФВК<sup>(1)</sup>, в интервале 120–275°С происходит переход от фазы переменного состава  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6,3H_2O$  к безводной кислоте  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ . В этом интервале образуется и разлагается гидрат  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$  с эндотермическим эффектом 154–218°. Следующая затем фаза переменного состава  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot \sim 2H_2O$  также разлагается с эндо-эффектом в интервале 239–275°. Очевидно, что дегидратация ФВК в этой области сопровождается достаточно сложными структурными перестройками в сравнительно небольшом интервале температур.

В данной работе исследована методами п.м.р. и и.-к. спектроскопии область структур ФВК, охватывающая переход  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O \rightarrow H_3[PW_{12}O_{40}]$ . Ранее<sup>(2)</sup> установлено методом п.м.р., что в ФВК состава  $0,5P_2O_5 \cdot 12WO_3 \cdot 1,5H_2O$  водород находится в виде изолированных протонов, связанных с комплексным анионом. Расстояние Н–Н найдено равным 4,5 Å. В работе<sup>(3)</sup> также исследовались спектры п.м.р. образцов ФВК с различным содержанием воды. При этом, однако, не были выявлены те особенности состояния воды, о которых говорится ниже.

Образцы ФВК с переменным содержанием воды готовились из высоководных гидратов кислоты марки ч.д.а. после двухкратной перекристаллизации и свежеиссинтезированной по методике<sup>(4)</sup> кислоты. Дегидратация проводилась путем изотермического обезвоживания на воздухе при температурах от 120 до 270° с различной выдержкой во времени. Готовые образцы запаивались в стеклянные ампулы.

Первые производные линии поглощения п.м.р. записывались при 80°К на лабораторном спектрометре для широких линий и спектрометре WL-112 в ИФХ АН СССР. И.-к. спектры снимались на спектрометре UR-20 при 20°С. Образцы готовились в виде суспензии в вазелиновом масле.

На рис. 1 приведены спектры п.м.р., наиболее ярко отражающие изменения протонной структуры ФВК при дегидратации. Спектры рис. 2 записаны в режиме, позволяющем полностью регистрировать центральные линии, выходящие за масштаб рис. 1. Как показано в работах<sup>(3, 5)</sup>, форма линии п.м.р. рис. 1а определяется присутствием в гидрате  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6,5H_2O$  деформированных гидроксониевых группировок и молекул воды. Формулу указанного гидрата можно записать как  $(H_3O)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 3,5H_2O$ . Максимум в спектре п.м.р. рис. 1а в области поля  $\pm 5,5$  гс соответствует линии молекул воды.

При уменьшении содержания воды, начиная с состава  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$ , наблюдается быстрый рост центральной узкой линии I (рис. 1 и 2). Линия I относится к ионам водорода, освобождающимся по мере дегидратации от соседства молекул воды<sup>(3)</sup>. Согласно полученным здесь результатам, линия ионов  $H^+$  достигает максимальной интенсивности в образце состава  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$  (рис. 2). В дальнейшем интенсивность ее сохраняется, вплоть до состава  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ , где уменьшается на 15–20%.

Таким образом, в образце состава  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$  спектр п.м.р. должен состоять из узкой линии ионов водорода (ширина  $\delta H = 0,7$  гс) и линии

молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с шириной  $\sim 11$  гс. В действительности наблюдается иная картина. В спектрах на рис. 1 и 2 появляется линия II с шириной 4 гс. Максимальную интенсивность линия II имеет в образце  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (4-3,5)\text{H}_2\text{O}$ . Одновременно с ростом линии II исчезает максимум, характерный для молекул воды с обычным расстоянием протон — протон ( $\sim 1,6$  Å). Из рис. 1 можно видеть, что в спектре образца  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$  линия II еле заметна и быстро увеличивается при удалении трех молекул воды.

Следовательно, наблюдается резкое изменение состояния молекул воды, глубоко затрагивающее их структурные параметры. Далее это состояние будем обозначать  $\text{H}_2\text{O}^*$ , а соответствующее расстояние протон — протон

$r_{\text{H}-\text{H}}$

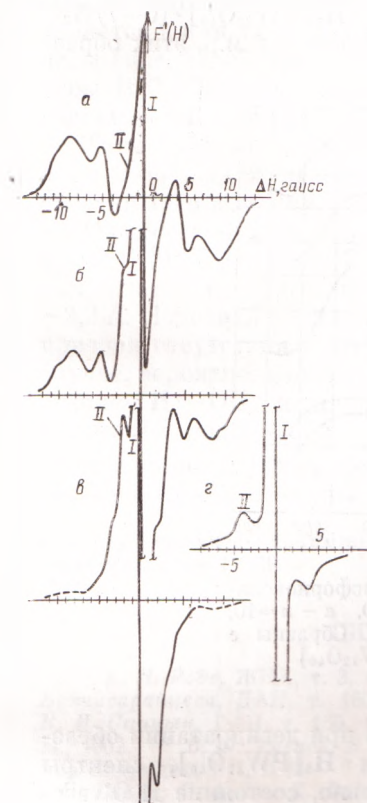


Рис. 1

Рис. 1. Производные линий п.м.р. дегидратированной фосфорновольфрамовой кислоты  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $80^\circ\text{K}$ . а —  $n=6,5$ , б —  $n=5,5$ , в —  $n=4$  (птрихами показана часть линии на уровне шума), г —  $n=1,5$

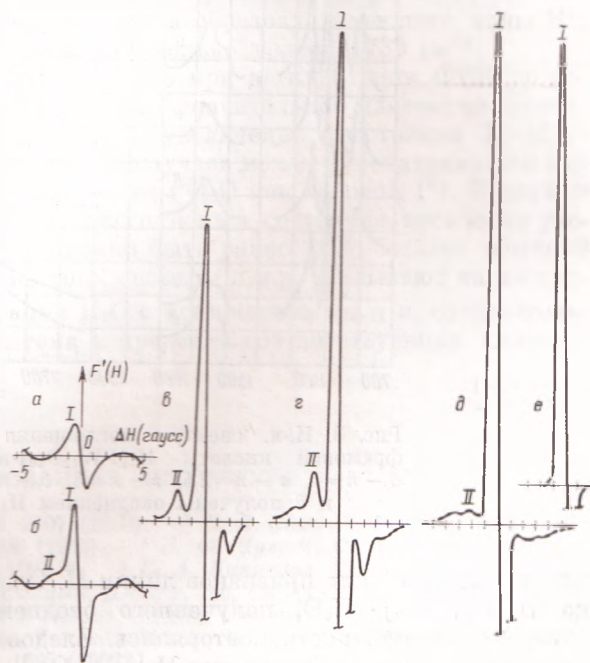


Рис. 2

Рис. 2. Производные линий п.м.р. дегидратированной фосфорновольфрамовой кислоты  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $80^\circ\text{K}$  в области поля  $H_0 \pm 5$  гс. а —  $n=6,5$ , б —  $n=6$ , в —  $n=5$ , г —  $n=4-3,5$ , д —  $n=2,5$ , е —  $n=0$

Второй момент линии II, рассчитанный по спектру рис. 2 г, равен  $3,4$  гс<sup>2</sup>. Отсюда <sup>(6)</sup>  $r_{\text{H}-\text{H}}=2,17$  Å. По некоторым признакам линию II можно рассматривать как сумму двух линий с  $\delta\text{H}=7$  и  $4$  гс. В этом случае появляются два несколько различных набора расстояний  $r_{\text{H}-\text{H}}$ . Эти соображения нуждаются в проверке. Поэтому мы здесь рассматриваем линию II, происходящую от одной изолированной пары протонов. Сути обнаруженного явления это не меняет.

Проследим, как меняется состояние  $\text{H}_2\text{O}^*$  в последующей дегидратации. При переходе от образца  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  линия II

(рис. 2*д*) незначительно увеличивает ширину. В этом интервале  $r_{\text{H-H}}$  уменьшается до  $\sim 2$  Å. Однако по мере приближения к безводной структуре  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , ширина линии  $II$  увеличивается до 8 гс (рис. 1*з*). Это соответствует уменьшению расстояния  $r_{\text{H-H}}$  до  $\sim 1,8$  Å. Следовательно, состояние  $\text{H}_2\text{O}^*$  приближается к нормальной структуре  $\text{H}_2\text{O}$ , сохраняя все еще значительную деформацию.

Таким образом,  $\text{H}_2\text{O}^*$  возникает в образцах  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (6-7)\text{H}_2\text{O}$ , сохраняется в образцах  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (4-2)\text{H}_2\text{O}^*$  и стремится к  $\text{H}_2\text{O}$  в структурах, близких к безводной кислоте. Последовательность зафиксированных расстояний Н—Н молекул воды выглядит так:  $\text{H}_2\text{O} (r_{\text{H}-\text{H}} \approx 1,6 \text{ \AA}) \rightarrow \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* (r_{\text{H}-\text{H}} \approx 2,2 \text{ \AA}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* (r_{\text{H}-\text{H}} \approx 1,8 \text{ \AA})$ .

Для проверки были приготовлены образцы  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (0-7)\text{H}_2\text{O}$  оводнением безводной кислоты в эксикаторе. В спектрах п.м.р. этих образ-

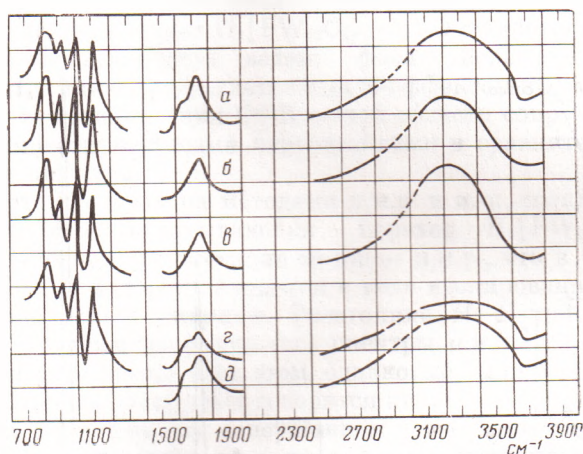
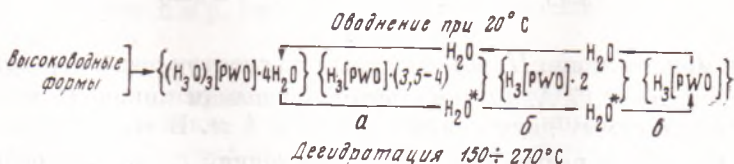


Рис. 3. И.-к. спектры поглощения фосфорноволь-  
фрамовой кислоты  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ . а -  $n=10$ ,  
б -  $n=4$ , в -  $n=2,5$ , г -  $n=3$ , д -  $n=5$ . Сбразцы г  
и д получены оводнением  $H_3[PW_{12}O_{40}]$

пов не было никаких признаков линии II. Однако при дегидратации образца  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , полученного оводнением  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , спектры (рис. 1 и 2) в точности повторялись. Следовательно, состояние  $\text{H}_2\text{O}^*$  воспроизводимо в цикле оводнения  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  — дегидратация при  $150\text{--}270^\circ$  и является продуктом взаимодействия воды с анионом при температуре выше  $120^\circ$ .

Взаимодействие воды с анионом наиболее интенсивно при получении фазы переменного состава  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (2-4)\text{H}_2\text{O}$ . Отмеченные выше переходы суммированы в виде схемы:



Характерно, что линия  $I$  (рис. 1 и 2) кислотных протонов совершенно не затрагивается механизмом взаимодействия  $H_2O$  — анион. Очевидно, соответствующие молекулы воды расположены на значительном расстоянии от мест локализации ионов водорода.



В и.-к. спектрах поглощения (рис. 3) наблюдаются четыре полосы от 700 до 1100  $\text{см}^{-1}$ , обычно относимые связям W—O аниона (<sup>7, 8</sup>), а также полосы 1640—1740  $\text{см}^{-1}$  и 3200—3400  $\text{см}^{-1}$  деформационных и валентных колебаний O—H-связей воды. Анионная часть и.-к. спектра не изменяется в заметной степени при переходе к безводной кислоте.

Образцы, содержащие больше 6 молекул воды, имеют две полосы деформационных колебаний связей O—H 1640 и 1730  $\text{см}^{-1}$  и только одну полосу 1720—1740  $\text{см}^{-1}$  при меньшем содержании воды. Широкая полоса валентных колебаний O—H имеет максимум при 3160—3200  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3). Следует подчеркнуть, что полоса деформационных колебаний, обычная для молекул гидратной воды (1640—1670  $\text{см}^{-1}$ ), отсутствует во всем интервале дегидратации  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ . Напротив, эта полоса появляется в и.-к. спектрах образцов, полученных гидратацией безводной кислоты (рис. 3з, д), где, согласно п.м.р., нет существенного искажения структуры  $\text{H}_2\text{O}$ . Область валентных колебаний и.-к. спектров тех же образцов расширяется в сторону меньших длин волн.

Таким образом, в образцах ФВК, где п.м.р. не фиксирует  $\text{H}_2\text{O}^*$ , есть полосы 1640 и 1730  $\text{см}^{-1}$  и.-к. поглощения; в образцах, имеющих поны  $\text{H}^+$ , связанных с анионом, и  $\text{H}_2\text{O}^*$ , остается только полоса 1730  $\text{см}^{-1}$ .

Изложенное позволяет заключить, что при дегидратации ФВК до состава  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot (4-2)\text{H}_2\text{O}$  происходит значительное изменение состояния остаточной воды, выражающееся в увеличении расстояния Н—Н до  $\sim 2,2$  Å. Подобная величина  $r_{\text{H-N}}$  в ряде случаев может рассматриваться как признак отсутствия в структуре молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  как таковой (<sup>9</sup>). В данном случае, вероятно, фиксируется преддиссоционное состояние, поскольку расстояние  $\text{H}^+ \cdots \text{OH}^-$  ионной пары должно быть равно или больше обычной длины Н-связи ( $\sim 2,7$  Å). Кроме того, спектры п.м.р. указывают на частичное восстановление конфигурации  $\text{H}_2\text{O}$  с понижением  $r_{\text{H-N}}$  и, следовательно, на сохранение взаимодействия в пределах соответствующих молекул.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
28 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Я. Роде, ЖНХ, т. 3, в. 12, 2707 (1958). <sup>2</sup> В. И. Спицын, В. Ф. Чуваев, С. А. Бахчисарайцева, ДАН, т. 160, 658 (1965). <sup>3</sup> В. Ф. Чуваев, С. А. Бахчисарайцева, В. И. Спицын, ДАН, т. 165, 1126 (1965). <sup>4</sup> Е. А. Никитина, Гетерополисоєдинєния, М., 1962. <sup>5</sup> В. Ф. Чуваев, В. И. Спицын, ДАН, т. 166, 160 (1966). <sup>6</sup> А. Лёше, Ядерная индукция, ИЛ, 1963. <sup>7</sup> Г. В. Юзневич, Оптика и спектроскопия, т. 9, 335 (1960). <sup>8</sup> G. Lange, H. Hahn, K. Dehnicke, Zs. Naturforsch., B. 24b, 1498 (1969). <sup>9</sup> A. Porte, H. Gutowsky, J. Chem. Phys., v. 36, 1695 (1962).