

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

О СОСТОЯНИИ ВОДЫ В СТРУКТУРЕ ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

Судя по термограммам и полиграфиям обезвоживания ФВК⁽¹⁾, 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⁽²⁾ 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⁽³⁾ 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 свежесинтезированной по методике⁽⁴⁾ 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^(3, 5), 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⁽³⁾. 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 H_2O с шириной ~ 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 еще 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 H_2O^* , а соответствующее расстояние протон — протон $r_{\text{H}-\text{H}}^*$.

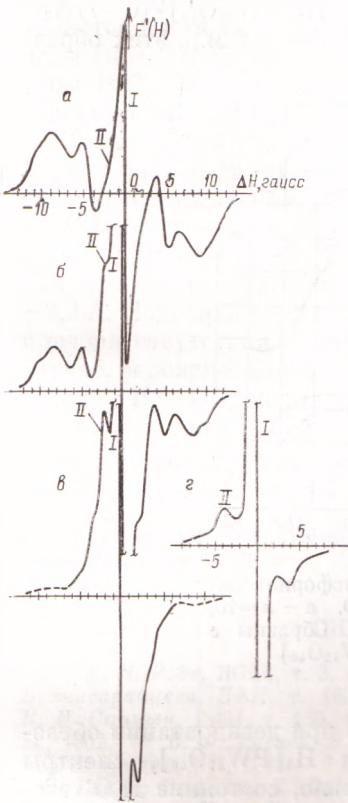


Рис. 1

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°K . $a - n=6,5$, $b - n=5,5$, $c - n=4$ (штрихами показана часть линии на уровне шума), $d - n=1,5$

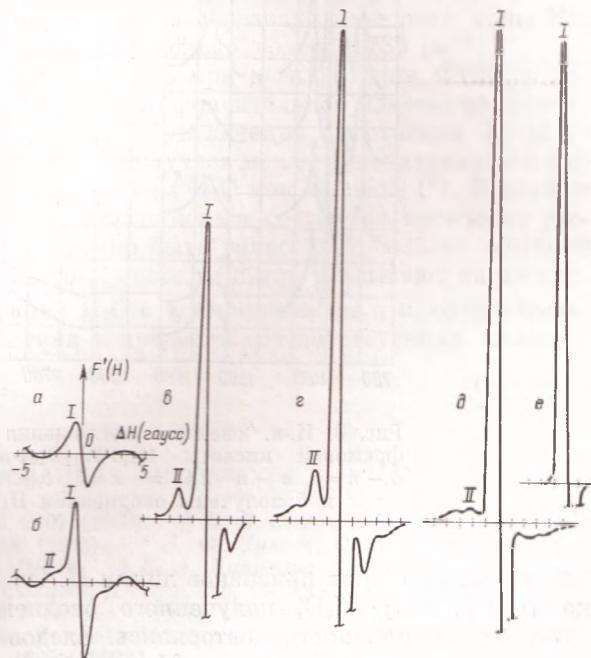


Рис. 2

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°K в области поля $H_0 \pm 5$ гс. $a - n=6,5$, $b - n=6$, $c - n=5$, $d - n=4-3,5$, $e - n=0$

Второй момент линии II, рассчитанный по спектру рис. 2 g , равен $3,4$ гс². Отсюда (6) $r_{\text{H}-\text{H}}=2,17$ Å. По некоторым признакам линии 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 линии II, происходящую от одной изолированной пары протонов. Сущи обнаруженного явления это не меняет.

Проследим, как меняется состояние H_2O^* 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 δ) незначительно увеличивает ширину. В этом интервале $r_{\text{H-H}}$ уменьшается до ~ 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 ε). Это соответствует уменьшению расстояния $r_{\text{H-H}}$ до $\sim 1,8$ Å. Следовательно, состояние H_2O^* приближается к нормальной структуре H_2O , сохраняя все еще значительную деформацию.

Таким образом, H_2O^* 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 H_2O в структурах, близких к безводной кислоте. Последовательность зафиксированных расстояний H-H молекул воды выглядит так: H_2O ($r_{\text{H-H}} \approx 1,6$ Å) \rightarrow H_2O^* ($r_{\text{H-H}} \approx 2,2$ Å) \rightarrow H_2O^* ($r_{\text{H-H}} \approx 1,8$ Å).

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 экскаторе. В спектрах п.м.р. этих образ-

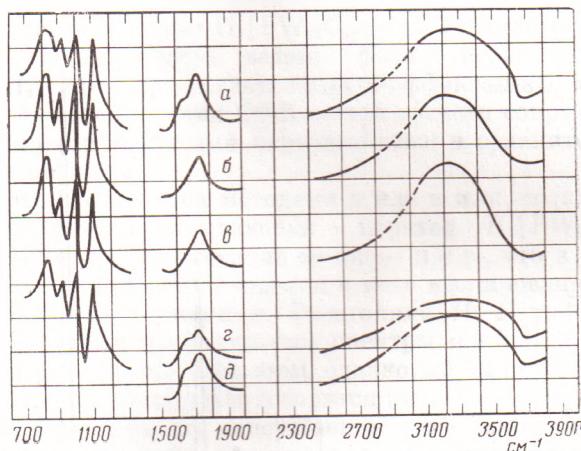
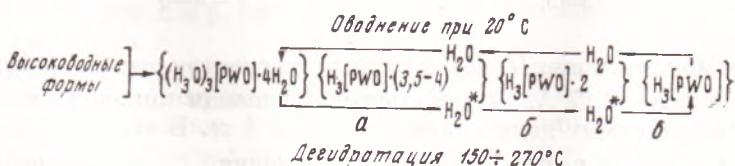


Рис. 3. И-к. спектры поглощения фосфорновольфрамовой кислоты $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. $a - n=10$, $b - n=4$, $c - n=2.5$, $d - n=3$, $\delta - n=5$. С образцы c и d получены оводнением $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

цов 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 H_2O^* воспроизводимо в цикле оводнения $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ — дегидратация при 150–270° и является продуктом взаимодействия воды с анионом при температуре выше 120°.

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 см⁻¹, обычно относимые связям W—O аниона (7, 8), а также полосы 1640—1740 см⁻¹ и 3200—3400 см⁻¹ деформационных и валентных колебаний О—Н-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 О—Н 1640 и 1730 см⁻¹ и только одну полосу 1720—1740 см⁻¹ при меньшем содержании воды. Широкая полоса валентных колебаний О—Н имеет максимум при 3160—3200 см⁻¹ (рис. 3). Следует подчеркнуть, что полоса деформационных колебаний, обычная для молекул гидратной воды (1640—1670 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 H_2O . 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 H_2O^* , есть полосы 1640 и 1730 см⁻¹ и.-к. поглощения; в образцах, имеющих ионы H^+ , связанных с анионом, и H_2O^* , остается только полоса 1730 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, выражющееся в увеличении расстояния Н—Н до $\sim 2,2$ Å. Подобная величина $r_{\text{H}-\text{H}}$ в ряде случаев может рассматриваться как признак отсутствия в структуре молекулы H_2O как таковой (9). В данном случае, вероятно, фиксируется преддиссоционное состояние, поскольку расстояние H^+-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 H_2O с понижением $r_{\text{H}-\text{H}}$ и, следовательно, на сохранение взаимодействия в пределах соответствующих молекул.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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