

УДК 546.881+549.76+541.4

ХИМИЯ

Д. Ф. ТАКЕЖАНОВА, Д. У. БЕГАЛИЕВА, А. К. ИЛЬЯСОВА,
академик АН КазССР А. Б. БЕКТУРОВ

О ВАНАДАТОВОЛЬФРАМАТАХ «БИХРОМАТНОГО» РЯДА

Розенгейм, Фридгейм и др. (¹⁻³) сообщали о соединениях «бихроматного» ряда состава $5\text{Me}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$. Шово и Суше (^{4, 5}) с применением методов потенциометрии и спектрофотометрии изучали образование ванадатовольфраматов в разбавленных растворах. Но они не обнаружили ион, отвечающий составу соединения этого ряда. Ранее мы сообщали (⁶) о ванадатовольфраматах, кристаллизующихся из растворов с разными соотношениями V : W и pH. В наших условиях опытов, исходя из декаванадата и паравольфрамата натрия, мы также не выделили это соединение. Ниже мы показываем, что такая соль образуется, если исходить из метаванадата и паравольфрамата, т. е. из растворов с более высоким pH (⁸).

Исходные растворы метаванадата и паравольфрамата натрия, содержащие 1 г-атом V(W) в 1 л, смешивались в пределах соотношений V : W от 4 : 1 до 1 : 2 и нагревались. По мере нагревания происходило изменение окраски раствора от оранжевой до красной. Из упаренного до $1/4$ первоначального объема раствора при стоянии в течение 1–2 дней выделились кристаллы (рис. 1a) оранжевого цвета. Кристаллы отделяли от маточника

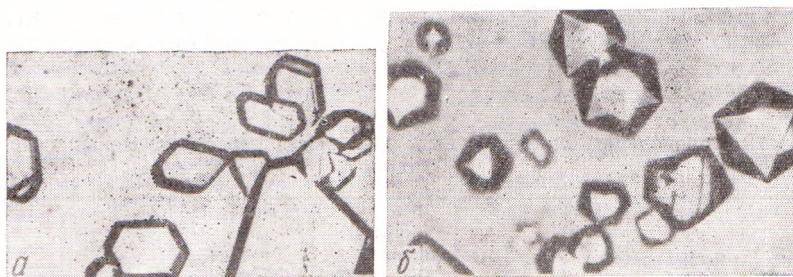


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов (200×) $\text{Na}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Li}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (b)

и дважды перекристаллизовали из воды. Анализ показал, что из всех растворов, но с наибольшим выходом из раствора с соотношением 1 : 1, выделяется соединение состава $2,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Найдено %: Na_2O 10,90; V_2O_5 17,90; WO_3 48,60; H_2O 22,10
Вычислено %: Na_2O 10,07; V_2O_5 18,80; WO_3 48,16; H_2O 22,45

Выделена также «бихроматная» соль лития из растворов метаванадата и паравольфрамата лития, взятых в пределах соотношений V : W 4 : 1–1 : 2. Исходные растворы упаривали до медообразной консистенции. При стоянии на воздухе в течение нескольких дней из них выделились кристаллы оранжево-красного цвета (рис. 1, б), которые извлекали пинцетом, а затем перекристаллизовывали из воды. По результатам химического анализа

Найдено %: Li_2O 5,89; V_2O_5 21,60; WO_3 54,80; H_2O 18,20
 $5\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Li_2O 5,89; V_2O_5 21,36; WO_3 54,47; H_2O 18,32

Калиевая соль «бихроматного» ряда описана в ⁽¹⁾, однако получить ее из растворов метаванадата и паравольфрамата не удалось.

Возникает вопрос, не являются ли полученные соединения двойными солями или изоморфными смесями исходных веществ. Изоморфизм определяется сходством абсолютных размеров ионов, типа связи, типа кристаллической структуры ⁽⁷⁾. Структуры метаванадата и паравольфрамата ^(8, 9)

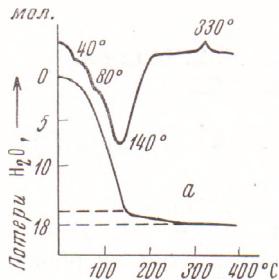


Рис. 2. Дериватограммы (скорость нагрева 9 град/мин) $\text{Na}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Li}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (b)

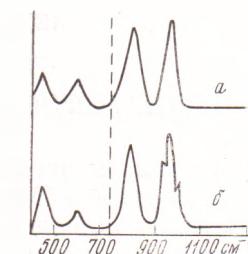
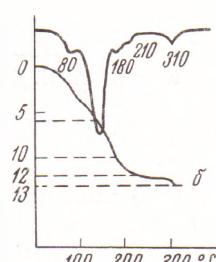


Рис. 3. И.к. спектры $\text{Li}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{Li}_4\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (b)

изучены. По перечисленным признакам они между собой не сходны. Выделение одного и того же соединения из исходных растворов с разными соотношениями ванадия и вольфрама говорит о его химической индивидуальности. Кроме того, при многократной перекристаллизации из воды состав соединения не изменяется.

С целью уточнения формульного состава соединений проведено измерение молекулярного веса натриевой соли методом солевой криоскопии в расплаве глауберовой соли по методике, описанной ⁽¹⁰⁾. Определялись молекулярные массы и других ванадатовольфраматов натрия, выделенных пами и описанных ранее ⁽⁶⁾. В качестве растворителя во всех опытах использовались 19,83 г Na_2SO_4 + 14,85 г H_2O . В табл. 1 приводятся результа-

Таблица 1

Результаты определения молекулярных масс ванадиевольфрамовых соединений натрия

Состав ванадатовольфраматов натрия	Область рН	Навеска соединений в пересчете на безводную, г	Навеска глауберовой соли, г	Δt	Мол. масса иона соединения	
					найдено	вычислено
$2,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	8,5—8,0	0,1986	34,68	0,0200	930	
		0,3896	34,68	0,0400	913	
		0,7900	34,68	0,0780	937	1008
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5,0—4,0	0,1976	34,68	0,0160	1228	
		0,3941	34,68	0,0335	1170	
$2,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	3—2	0,6573	34,68	0,0525	1245	
		0,2033	34,68	0,0085	2380	
		0,4014	34,68	0,0160	2495	
$2,5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	3—2	0,8022	34,68	0,0340	2347	
		0,1997	34,68	0,0075	2649	
		0,4032	34,68	0,0160	2507	
		0,8013	34,68	0,0335	2416	2540

ты определения молекулярных масс ванадатовольфраматов. Как видно, соединения, выделенные из растворов в области рН 8—4, по сумме ванадия и вольфрама относятся к гексаядерным комплексам. Следующие два соединения, выделенные из кислых растворов, — к 12-ядерным.

В табл. 2 приводятся уточненные формулы ванадатовольфраматов натрия, предел исходных соотношений ванадия и вольфрама в растворе и область pH образования соединений. Гексаядерный состав желто-красной соли натрия установлен также методом солевой криоскопии (11). Молекулярная масса соединения с V:W=1:5, выделенного в виде кислоты, определялась в (12). Полученное авторами значение позволило представить им формулу соединения в виде $H_3VW_5O_{19}$, что противоречит нашим данным. Для устранения влияния ионов водорода на точку плавления с навеской кислоты они ввели раствор 6N NaOH. По-видимому, раствор щелочи частично разрушает кислоту, вследствие чего получены заниженные результаты. Следует отметить, что методом солевой криоскопии можно определять только порядок, но не точное значение молекулярного веса. Так как чем большее значение молекулярного веса, тем меньше величина определяемой депрессии.

Соединения характеризуются определенными рентгенограммами и термограммами. В натриевой соли основное количество воды отщепляется до 200° (рис. 2, а). Конец процесса дегидратации неопределенный и растянут до 300° . В литиевой соли 13 молекул воды отщепляются в три ступени, причем последние две молекулы медленно уходят в интервале температур $200-300^\circ$ (рис. 2, б).

И.-к. спектры «бихроматных» соединений лития и натрия идентичны (рис. 3, а) и имеют полосы при $440, 580, 780, 950 \text{ см}^{-1}$. Они несколько отличаются от спектра желто-красной соли лития (рис. 3, б), который имеет полосы при $440, 580, 800, 950, 970, 1000 \text{ см}^{-1}$.

Представляется интересным выяснить, к какому известному типу ванадатов и вольфраматов относятся «бихроматный» и желто-красный гексаядерные комплексы. Гексаядерные ванадаты неизвестны. Из гексаядерных поливольфраматов в твердом виде выделены паравольфрамат А в виде аммониевой, пиридиниевой и пиперидиниевой солей (13). Ни по рентгенограммам, ни по и.-к. спектрам с упомянутыми паравольфраматами ванадатовольфраматы не сходны. В связи с этим последние, по-видимому, представляют собой самостоятельные виды с характерным для них строением.

Институт химических наук
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
19 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Rosenheim, M. Pieck, Zs. anorg. Chem., B. 98, 223 (1916). ² C. Fridheim, E. Lowy, Zs. anorg. Chem., B. 6, 11 (1894). ³ W. Prandtl, Hecht, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 92, 206 (1915). ⁴ F. Chauveau, Bull. Soc. chim. France, 1960, 834. ⁵ F. Chauveau, P. Souchay, ibid, 1963, 56. ⁶ А. Б. Бекетуров, Д. У. Бегалиева, А. К. Ильясова, ЖНХ, т. 15, в. 9, 2571 (1970). ⁷ В. А. Франк-Каменецкий, Природа структурных примесей в минералах, Л., 1964. ⁸ C. L. Christ, R. Clark Ioan, H. T. Evans, Acta crystallogr., v. 7, № 12, 801 (1954). ⁹ W. Lipscomb, Inorg. Chem., v. 4, № 1, 132 (1965). ¹⁰ K. F. Jahr, L. Schoepp, Zs. Zaturforsch., B, 146, 467 (1959). ¹¹ C. M. Flynn, M. T. Pope, Inorg. Chem., B. 10, № 12, 2745 (1971). ¹² Э. Ф. Ткач, М. А. Погодинова, ЖНХ, т. 16, № 7, 1963 (1971). ¹³ J. Fuchs, K. F. Jahr, A. Nebelung, Chem. Ber., B. 98, № 11, 3588 (1965).