

УДК 546.881 + 549.76 + 541.4

ХИМИЯ

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

**К ИЗУЧЕНИЮ ВАНАДАТОВОЛЬФРАМАТОВ ЛИТИЯ, КАЛИЯ
И РУБИДИЯ**

Настоящая работа проведена в плане систематического изучения состава и свойств ванадатовольфраматов, выделяющихся из растворов с различными соотношениями ванадия и вольфрама и рН. Ранее мы сообщали о ванадатовольфраматах натрия (1). Представлялось интересным получить ванадатовольфраматы с другими катионами, а именно лития, калия, рубидия и установить предел соотношений V:W и область рН, из которых они выделяются, а также выяснить зависит ли состав различных типов ванадатовольфраматов от природы катиона, как это отмечено в случае ванадатов, выделяющихся из кислых растворов (2). Сведения о получении ванадатовольфраматов лития и рубидия в литературе отсутствуют.

Исходные растворы готовились из синтезированных нами декаванадатов и паравольфраматов лития, калия и рубидия и содержали по 1 г-ат. V(W) в 1 л. Ванадиевые и вольфрамовые растворы смешивались в разных объемных соотношениях и подкислялись 1N HClO₄ до необходимого рН. Из упаренных растворов при стоянии на воздухе выделяются кристаллы, которые после отделения от маточника перекристаллизуются несколько раз из дистиллированной воды. В табл. 1 приведены результаты опытов. Наибольшую трудность представляло выделение литиевых соединений в связи с очень высокой растворимостью как получаемых комплексов, так и исходных ванадатов и вольфраматов. О получении соединения состава Li₅V₃W₃O₁₉·13H₂O (с отношением V:W = 1) мы сообщали в предыдущей статье (3). Из растворов с отношением V к W в пределах 1:2—1:4 при рН 5 выделяются желто-красные призматические кристаллы (рис. 1а) состава Li₄V₂W₄O₁₉·14H₂O. По мере увеличения кислотности

Таблица 1

| Соединение | V:W в исходных растворах | рН | Me ₂ O, % | V ₂ O ₅ , % | WO ₃ , % | H ₂ O, % |
|---|--------------------------------|-------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| Li ₄ V ₂ W ₄ O ₁₉ ·4H ₂ O | 1:2—1:4 | 4—5 | $\frac{4,0}{4,15}$ | $\frac{12,9}{12,80}$ | $\frac{64,1}{65,21}$ | $\frac{17,8}{17,73}$ |
| Li ₆ V ₄ W ₈ O ₃₆ ·28H ₂ O | 1:2 | 2—2,5 | $\frac{3,4}{3,18}$ | $\frac{12,8}{12,93}$ | $\frac{66,1}{65,95}$ | $\frac{17,5}{17,92}$ |
| K ₄ V ₂ W ₄ O ₁₉ ·9H ₂ O | 1:1—1:3 | 4—5 | $\frac{12,6}{12,87}$ | $\frac{12,4}{12,53}$ | $\frac{63,7}{65,51}$ | $\frac{11,2}{11,09}$ |
| K ₆ V ₄ W ₈ O ₃₆ ·23H ₂ O | 3:1—1:2 | 2—3 | $\frac{8,9}{9,7}$ | $\frac{12,0}{12,40}$ | $\frac{63,6}{63,40}$ | $\frac{13,6}{14,20}$ |
| Rb ₄ V ₂ W ₄ O ₁₉ ·7H ₂ O | 1:2 | 4—5 | $\frac{20,0}{23,23}$ | $\frac{12,4}{11,30}$ | $\frac{57,4}{57,62}$ | $\frac{7,5}{7,86}$ |
| Rb ₆ V ₄ W ₈ O ₃₆ ·8H ₂ O | 1:2 | 2 | $\frac{18,6}{19,00}$ | $\frac{12,5}{12,40}$ | $\frac{63,0}{63,22}$ | $\frac{5,3}{5,24}$ |

Примечание. 1. Числа над чертой — найдено, под чертой — вычислено. 2. Me — катион Li, K, Rb.

сти раствора суживается область соотношений V:W, из которых выделяются соединения. Так, следующий литиевый ванадатовольфрамат выделяется только из раствора 1:2 и при pH 2. Состав этого соединения отвечает формуле $1,5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. При увеличении содержания ванадия или вольфрама выше этого соотношения выпадают осадки — соответственно либо «гидратированной пятиокиси ванадия», либо вольфрамовой кислоты.

Условия выделения ванадатовольфраматов калия приведены в табл. 1. Соединение, относящееся к желто-красному ряду (рис. 1*в*), имеет состав

$2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Пурпурная соль состава $1,5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1*д*), в отличие от аналогичных солей с другими катионами, склонна к выделению в более широком интервале pH 2—5 и широком пределе соотношений V:W (3:1—1:2), чем у соответствующего литиевого соединения.

Из калиевых растворов с большими значениями pH 7—8 получить соединение, относящееся к «бихроматному» составу, не удалось. Из рубидиевых растворов при pH 5 получена желто-красная соль состава $2\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 7-8\text{H}_2\text{O}$ и при pH 2—3—пурпурная соль состава $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{WO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

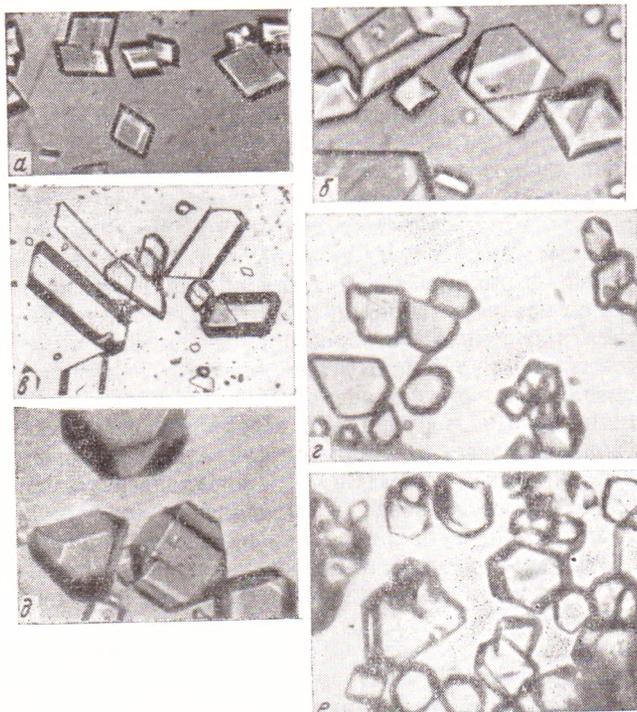


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов: *a* — $\text{Li}_4\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *б* — $\text{Li}_6\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{36} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *в* — $\text{K}_4\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *г* — $\text{K}_6\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{36} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *д* — $\text{Rb}_4\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *е* — $\text{Rb}_6\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{36} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 200×

Каждое из описанных выше шести соединений характеризуется индивидуальной рентгенограммой. Все желто-красные соли имеют идентичные и.-к. спектры, представленные на рис. 3*а*, и все пурпурные соли также имеют одинаковый вид и.-к. спектров (рис. 3*б*). Однако и в пределах одного типа соединений картина обезвоживания совершенно различна. Так, в калиевой желто-красной соли отщепление 8—9 молекул воды идет в три стадии при трех эндотермических эффектах (рис. 3*б*). Полное обезвоживание заканчивается при 200°. В литиевой желто-красной соли из 14H₂O последние две молекулы отщепляются в интервале температур 170—350° (рис. 3*а*). В пурпурных солях конец обезвоживания не такой резкий, как у желто-красных, расплывчатый и неопределенный и для всех трех солей заканчивается при 250—290°.

Обсуждение результатов. Существование трех рядов ванадатовольфраматов, о которых сообщается в ранней литературе (4), нами подтверждается. Ранее мы получили новый тип натриевой соли (1) с отношением V:W, равным 2:10. В данной работе аналогичные соединения с другими катионами выделить не удалось, так же как и натриевое соеди-

нение типа 9 : 1, обнаруженное Суше в растворе (5). Пока трудно утверждать, что тот или иной тип для одного катиона обнаруживается, а для другого нет. Возможно, нам не удалось подобрать условия их выделения.

В литературе имеется единое мнение относительно состава соединения желто-красного ряда. На примере ванадатовольфраматов лития, натрия,

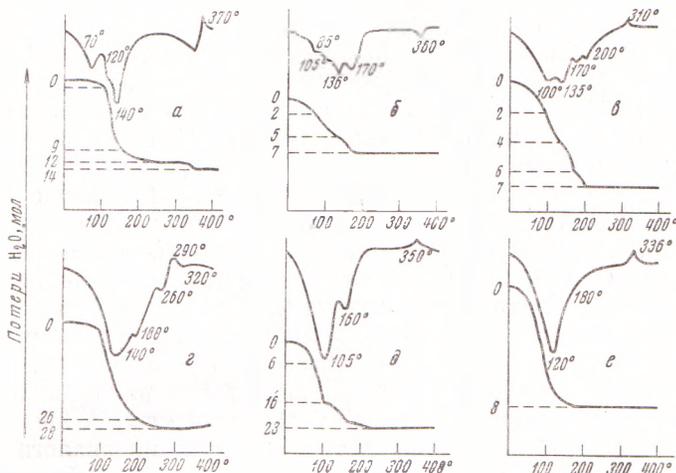


Рис. 2. Дериواتогрaммы (скорость нагрева 9 град/мин):
 а — $\text{Li}_4\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{K}_4\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; в — $\text{Rb}_4\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; г — $\text{Li}_6\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{36} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$; д — $\text{K}_6\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{36} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$; е — $\text{Rb}_6\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{36} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

калия, рубидия мы видим, что все они выделяются из слабокислой среды (рН 4—5) и состав их выражается формулой $\text{Me}_x\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Молекулярные веса описанных выше ванадатовольфраматов мы не определили, но для натриевых они определены. По идентичности и.-к. спектров можно полагать, что все желто-красные соли построены одинаково и относятся к гексаядерному комплексу. Установление иона $(\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19})^{4-}$ в разбавленном растворе Шово (5) говорит о широком концентрационном диапазоне существования этого соединения.

Все пурпурные соли мы выделили из кислых растворов с рН 2—3. Определенный нами молекулярный вес пурпурной натриевой соли показывает степень конденсации, по крайней мере в 2 раза большую, чем желто-красной соли (3). Ион $(\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19})^{3-}$, найденный при рН 2, Шово (5) не считает анионом пурпурной соли, аммониевую соль синтезирует по методике Розенгейма и подтверждает формулу $5\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По Фридгейму (6), пурпурные соли имеют другой состав — $4\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Флин и Поп получили (7) калиевую соль состава $\text{K}_6\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; они считают, что она идентична соли Розенгейма. Таким образом, о составе пурпурных солей мнения противоречивы. Такое противоречие, по-видимому, будет продолжаться существовать, поскольку химическим анализом трудно определить предпочтительность одной из формул. Однако учитывая, что все исследователи единогласны в сходности свойств пурпурных солей и метавольфраматов, представим формулу первых, полученных разными авторами, близкой к 12-ядерному комплексу. Тогда получаются следующие виды: $\text{Me}_{5,3}\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{36,7}$ — по Фридгейму, $\text{Me}_5\text{V}_4\text{D}_{9,33}\text{O}_{40,5}$ — по Розенгейму и Шово, $\text{Me}_6\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{40}$ — по Флину и Попу.

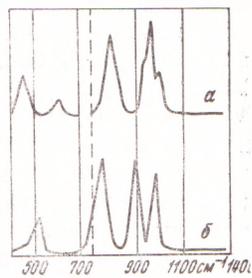


Рис. 3. И.-к. спектры.
 а — $\text{Me}_x\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 б — $\text{Me}_6\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{36} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Фридгейм, Розенгейм и Суше не обсуждают структуру, лишь отмечают сходство соли с метавольфраматом. Флин и Поп пытаются представить структуру соли с точки зрения строения по Кеггину и рассматривают ее как гетерополисоединение, где центральным атомом служит ванадий $[V(V_3W_9)O_{40}]^{6-}$. Они сообщают о получении и другого соединения аналогичного типа $[V(V_2W_{10})O_{40}]^{5-}$.

Анализируя данные наших исследований совместно с литературными, мы приходим к заключению, что выделенные при pH 2 ванадатовольфраматы являются 12-ядерными комплексами типа метавольфрамата и ион $(HV_2W_4O_{19})^{3-}$, найденный Шово (5), в разбавленных растворах при pH 3 является анионом пурпурной соли, т. е. имеет удвоенную массу $(H_2V_4W_8O_{38})^{6-}$. Полученные нами ванадатовольфраматы Li, K, Rb описываются этой формулой — $Me_6V_4W_8O_{37} \cdot nH_2O$, что близко к формуле Фридгейма $Me_{5,3}V_4W_8O_{36,7}$. Для натриевой соли мы привели формулу $Na_{2,5}V_4W_8O_{36,5} \cdot nH_2O$. Разницу в количестве катионной части между последней и первыми солями можно отнести к трудности выделения очень чистых солей или к аналитическим затруднениям при определении легких катионов в составе веществ с большими молекулярными весами.

Пурпурные соли по области pH образования, по внешней форме кристаллов, по характеру термического обезвоживания напоминают метавольфрамат. Как и метавольфрамат, они представляют собой 12-ядерный комплекс. Логично было бы допустить в их строении аналогию, т. е. для пурпурных солей структуру Кеггина. В приведенных формулах число кислородных атомов меньше 40. Изучая фосфорованадаты (2), мы столкнулись со случаем отступления от структуры Кеггина. Фосфорованадаты имели состав: $Na_3PV_{12}O_{36} \cdot nH_2O$; $(CN_3H_6)_7PV_{12}O_{38} \cdot nH_2O$; $K_5PV_{14}O_{40} \cdot nH_2O$.

По виду и.-к. спектров они мало отличаются от гетерополисоединений молибдена и вольфрама. По-видимому, при этом не исключается достраивание кислорода до 40 за счет атомов молекулы воды. Достраивание октаэдрического окружения наблюдалось и за счет других атомов (8). Следовательно, такая достройка возможна и для ванадатовольфраматов.

И.-к. спектры очень чувствительны к строению молекулы и не чувствительны к природе элементов, образующих 12-ядерный комплекс. Так, и.-к. спектры фосфорованадатомолибдатов и фосфорованадатовольфраматов не отличаются друг от друга; и.-к. спектры пурпурных солей похожи на и.-к. спектры метавольфрамата, но не идентичны. Отсюда можно сделать заключение о структурном различии этих двух видов. Следовало бы уточнить состав ванадатовольфраматов или указанных фосфорованадатов определением характера связи OH в них методом я.м.р., что мы в ближайшее время предполагаем сделать.

Определить же характер связи воды в изо- и гетерополисоединениях методом термогравиметрии, по-видимому, невозможно. Ибо, как указано нами выше, в желто-красных соединениях, где строение аниона одно и то же, последние молекулы воды в литиевом соединении уходят при 270—350°, а в калиевом — при 150°. Таким образом, по температуре отщепления воды нельзя судить о характере связи OH-групп.

Однако точные данные о строении изо- и гетерополисоединений можно ожидать только от прецизионных рентгеноструктурных измерений.

Институт химических наук
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
19 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Бектуров, Д. У. Бегалиева, А. К. Ильясова, ЖНХ, т. 16, в. 4, 1020 (1971).
² А. Б. Бектуров, А. К. Ильясова, Химия и технология минеральных удобрений и природных. Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, т. 10, 130 (1964). ³ Д. Ф. Такежанова, Д. У. Бегалиева и др., ДАН, т. 215, № 5 (1974). ⁴ A. Rosenheim, M. Pieck, Zs. anorg. Chem., В. 98, 223 (1916). ⁵ F. Chauveau, Bull. Soc. chim. France, v. 5, 834 (1960). ⁶ C. Friedheim, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., В. 23, 1505 (1890). ⁷ C. M. Flynn, M. T. Pope, Inorg. Chem., v. 10, № 12, 2745 (1971). ⁸ L. C. W. Baker, J. Am. Chem. Soc., v. 92, № 12, 3794 (1970).