

Р. И. МАКСИМОВСКАЯ, М. А. ФЕДОТОВ, Л. И. КУЗНЕЦОВА,
В. М. МАСТИХИН, К. И. МАТВЕЕВ

**ИЗУЧЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ФОСФОРНОМОЛИБДОВАНАДИЕВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ Э.П.Р.**

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 24 III 1975)

Фосфорномолибдованадиевые гетерополикислоты (ФМВ ГПК) 12-го ряда образуются на основе фосфорномолибденовой (ФМ) ГПК, $H_3PMo_{12}O_{40}$, изоморфным замещением одного или нескольких попов Mo^{6+} ионами V^{5+} в высокосимметричной структуре гетерополианиона (ГПА) ⁽¹⁾. Хорошо известна способность молибденовых ГПК при неглубоком восстановлении сохранять исходную структуру, при этом происходит понижение заряда на единицу только у части катионов молибденового каркаса ⁽²⁾. При восстановлении ванадийсодержащих ГПК в первую очередь восстанавливается ванадий ⁽³⁾. При этом, по одним данным, не происходит изменения состава ГПК ⁽⁴⁾, по другим данным, образовавшийся при восстановлении $V(IV)$ выходит из сферы ГПА ⁽⁵⁾. Вывод в работе ⁽³⁾ сделан на том основании, что восстановленная ГПК, экстрагированная эфиром из водного раствора, не содержит ванадия. Однако метод эфирной экстракции требует создания высокой кислотности раствора, что само по себе может способствовать выходу ванадия из восстановленного ГПА, как это наблюдается и для невосстановленного ГПА ⁽⁵⁾. Для выяснения состава восстановленного аниона и факторов, влияющих на его устойчивость, необходимо применение метода, позволяющего варьировать кислотность раствора в широких пределах и проводить измерения в растворе в условиях восстановления. В настоящей работе излагаются результаты исследования методом э.п.р. восстановленных ФМВ ГПК с одним и двумя ионами ванадия.

Исследованы растворы аммониевой, калиевой и натриевой солей моно- и диванадиевой ГПК, $H_4[PV_1Mo_{11}O_{40}]$ и $H_2[PV_2Mo_{10}O_{40}]$ (условное обозначение PV_1Mo_{11} и PV_2Mo_{10}), полученных по методикам, описанным в работах ^(6, 7). Концентрация растворов 0,05 М. Восстановление проводили раствором гидразин-гидрата, учитывая, что N_2H_4 является 4-электронным восстановителем. Спектры э.п.р. восстановленных растворов записаны при температурах комнатной и жидкого азота на приборе РЭ-1301 с частотой 9,5 ГГц. Концентрацию $V(IV)$ определяли сравнением со спектром эталонного раствора сульфата ванадила, g -факторы рассчитывали по положению спектра относительно сигнала ДФПГ.

Состояние невосстановленных ГПК контролировали по спектрам я.м.р. ядер ^{31}P и ^{51}V , записанным на приборе SXP-100 «Bruker» в поле 21,14 кэ. Положение линий я.м.р. фосфора в растворах PV_1Mo_{11} и PV_2Mo_{10} почти одинаково. Линия я.м.р. ^{31}P в PV_1Mo_{11} состоит из линии H_3PO_4 на +4,2 м.д. Ширина линии менее 1 гц, и это позволяет использовать ^{31}P ГПК в качестве эталона для я.м.р. фосфора. Спектр я.м.р. на ядрах ^{51}V раствора PV_1Mo_{11} (рН 2) представляет собой одиночную линию шириной около 40 гц, сдвинутую в слабое поле на 43 м.д. относительно линии иона метаванадата (раствор метаванадата натрия, рН 6,8), и по положению совпадает с линией иона VO_4^{3-} ⁽⁸⁾. При изменении рН раствора в пределах 0,2—3,0 положение линии сохраняется. Спектр я.м.р. ^{51}V в растворе PV_2Mo_{10} (рН 1,6) состоит

из интенсивной линии, смещенной относительно линии 1V ГПК в сторону сильного поля и примерно вдвое более широкой, и двух более слабых линий по обе стороны от основной, природа которых не выяснена. После восстановления наблюдение сигналов я.м.р. становится невозможным из-за уширения линий, и исследование восстановленных растворов проводилось по спектрам э.п.р. V(IV).

Спектр э.п.р. восстановленного раствора PV_1Mo_{11} (pH 1,6) состоит из 8 линий сверхтонкой структуры (с.т.с.), возникающей при взаимодей-

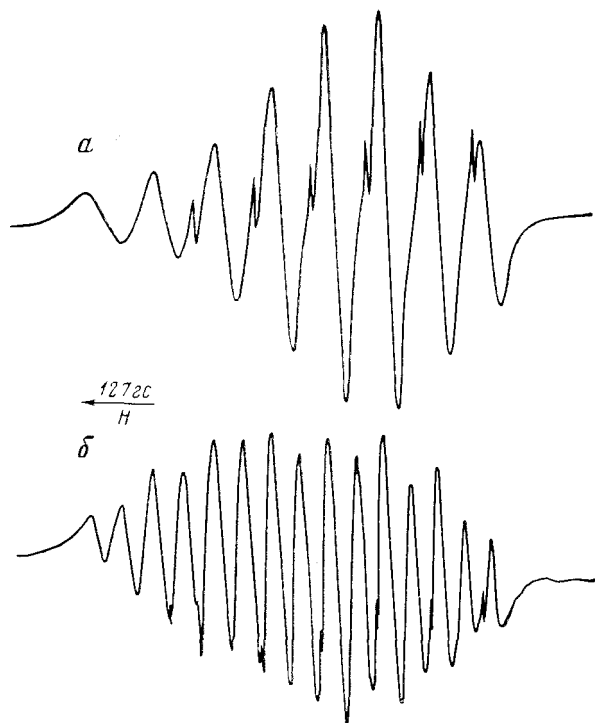


Рис. 1. Спектры э.п.р. $PV_1^{4+}Mo_{11}$ (a) и $PV_1^{4+}V_1^{5+}Mo_{10}$ (б); сняты при комнатной температуре с эталоном $Mn^{2+}/CaMoO_4$

ствии неспаренного электрона с ядром $^{51}V(I=7/2)$ (рис. 1a). В спектрах замороженных растворов (77° K) проявляется аксиальная анизотропия g -фактора и с.т.с. При расчете g -факторов из экспериментальных спектров учитывались поправки второго порядка⁽⁹⁾. Значения параметров приведены в табл. 1. На основании совпадения анизотропного спектра замороженного раствора со спектром поликристаллической соли $K_3H[PV_1Mo_{11}O_{40}] \cdot 5H_2O$, слегка восстановленной в парах гидразина (табл. 1), сделан вывод, что наблюдаемый в растворах спектр принадлежит ГПА состава $PV_1^{4+}Mo_{11}$. Максимальное количество наблюдаемого по спектру V(IV) соответствует концентрации ГПА в растворе. При более глубоком восстановлении, когда, судя по электронным спектрам поглощения растворов, восстановление затрагивает молибден, присутствие восстановленного молибдена методом э.п.р. не обнаруживается. Увеличение кислотности раствора приводит к отщеплению части VO^{2+} в виде аквакомплекса $VO \cdot (H_2O)_5^{2+}$, наблюдаемому по хорошо известному спектру э.п.р.⁽⁹⁾. Методом хроматографии на бумаге можно отделить аквакомплекс ванадила от восстановленного ГПА и наблюдать его спектр отдельно. При pH 1 V(IV) распределен между двумя комплексами примерно поровну. При дальнейшем увеличении кислотности концентрация аквакомплекса растет.

Спектр э.п.р., наблюдаемый при восстановлении раствора PV_2Mo_{10} , сначала растет по интенсивности, а затем уменьшается и исчезает при глубине восстановления раствора, соответствующей восстановлению двух ионов ванадия в ГПА (по-видимому, из-за уширения компонент с.т.с., вызванного обменным взаимодействием двух близко расположенных парамагнитных ионов). Наблюдаемый спектр принадлежит, по-видимому, аниону $PV_1^{4+}V_1^{5+}Mo_{10}$, в котором восстановлен только один из двух ионов ванадия. Спектр состоит из 15 линий (рис. 16). Изменение соотношения

Т а б л и ц а 1

	[$PV_1^{4+}Mo_{10}O_{40}]^{6-}$		[$PV_1^{4+}V_1^{5+}Mo_{10}O_{40}]^{6-}$		$VO(H_2O)_5^{2+}$
	раствор	поликрист.	I	II	
g_0	1,963	—	1,963	1,963	1,961
$g_{ }$	1,928	1,928	1,928	—	1,920
$g_{\perp}$	1,978	1,977	1,976	—	1,979
A_0	85,8	—	86	43	110
$A_{ }$	156,3	156	156	—	191
$A_{\perp}$	54	54	54,5	—	69
a	0,915				1,002
K	0,65				0,814

П р и м е ч а н и е. g -факторы определены с погрешностью $\pm 0,001$, A — в единицах 10^{-4} см $^{-1}$, определены с погрешностью ± 2 .

интенсивностей отдельных компонент спектра в ходе восстановления показывает, что он представляет собой сумму двух спектров: спектра I, имеющего с.т.с. из 8 линий, и спектра II с с.т.с. из 15 линий. Параметры спектра I совпадают с параметрами спектра V(IV) в ГПА PV_1Mo_{11} . Спектр из 15 линий имеет такой же g -фактор, как и спектр I, и ровно вдвое меньшую константу с.т.с. (табл. 1). Поскольку все нечетные линии спектра II накладываются на каждую из линий спектра I, оценку отношения интенсивностей компонент 15-линейчатого спектра можно сделать лишь по четным компонентам. Оно близко к отношению 1:2:3:4:3:2:1, что соответствует отношению интенсивностей четных компонент в таком 15-линейчатом спектре: 1:2:3:4:5:6:7:8:7:6:5:4:3:2:1. По числу компонент с.т.с. и отношению их интенсивностей спектр II соответствует взаимодействию неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами ^{51}V ($I=7/2$), возможному при соседнем расположении двух ионов ванадия. Спектр I отвечает случаю, когда два иона ванадия в ГПА расположены изолированно, и тогда электрон локализуется на одном из них, не испытывая влияния второго ядра. Катионный каркас ГПА построен таким образом, что каждый из 12 катионов связан посредством кислородных мостиков с 4 ближайшими катионами (¹). Тогда вероятность образования пары одинаковых катионов при статистическом замещении равна $4/11$. Соотношение интенсивностей двух спектров, I и II, показывает, что оба типа взаимного расположения двух ионов ванадия в структуре ГПА реализуются почти одинаково часто. При замораживании раствора (77° К) происходит локализация электрона на одном из ионов ванадия в паре, и тогда наблюдается только один анизотропный спектр, совпадающий со спектром замороженного раствора $PV_1^{4+}Mo_{11}$. Таким образом, каждый из двух соседних ионов ванадия имеет такой же характер ближайшего окружения, как и изолированный ион V(IV) в моно- и диванадиевом ГПА. Симметрия этого окружения, C_{4v} , определяется наличием ванадильной связи. Наблюдаемые g -факторы лежат в пределах значений, обычных для комплексов ванадила. Различие $g_{||}$ в спектрах ГПА и аквакомплекса свидетельствует о некотором ослаблении ванадильной связи VO^{2+} в ГПА по сравнению с аквакомплексом.

сом. Однако это различие не настолько велико, чтобы можно было объяснить значительное уменьшение константы изотропного с.т.-взаимодействия электрона с ядром в ГПА изменением вклада $4s$ -характера, вызванного ослаблением ванадильной связи (¹⁰). По-видимому, в уменьшении контактного взаимодействия играет роль уменьшение спиновой поляризации, возможно за счет делокализации неспаренного электрона, находящегося на $3d_{xy}$ -орбитали ванадия (^{9, 11}). Экспериментальные параметры дают возможность оценить вклад этой орбитали в соответствующую м.о. через коэффициент α , характеризующий ковалентность плоскостной π -связи, а также контактный член Ферми (K) с помощью уравнений (¹²⁻¹⁴):

$$A_{\parallel} = P[-\frac{4}{7}\alpha^2 - K + g_{\parallel} - 2,002 + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2,002)],$$

$$A_{\perp} = P[\frac{2}{7}\alpha^2 - K + \frac{11}{14}(g_{\perp} - 2,002)].$$

Для вычислений использовано значение $P = 0,0128 \text{ см}^{-1}$ (¹³). Полученные значения α и K приведены в табл. 1. Сопоставление параметров показывает, что уменьшение K , наблюдаемое для VO^{2+} в ГПА по сравнению с аквакомплексом, может быть объяснено в основном эффектом ковалентности плоскостной π -связи.

Восстановление диванадиевого ГПА обратимо. В отличие от растворов $\text{RV}_1^{4+}\text{Mo}_{11}$, которые при длительном хранении в контакте с воздухом не окисляются даже при повышенных температурах, растворы $\text{RV}_2^{4+}\text{Mo}_{10}$ довольно быстро (при комнатной температуре в измерительной ампуле в течение 1–2 дней) окисляются воздухом. Реокисленный раствор вновь дает спектр я.м.р. ядер ^{51}V диванадиевой ГПК, который наблюдался в исходном невосстановленном растворе.

Таким образом, в проведенном исследовании показано, что существует обширная область рН, в которой ванадий сохраняется в составе восстановленной ФМВ ГПК, и это существенно влияет на ее окислительно-восстановительные свойства.

В заключение авторы выражают благодарность Э. Н. Юрченко за помощь в работе и полезные обсуждения.

Институт катализа
Сибирского отделения
Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
16 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Аблов, Т. И. Малиновский, В. И. Дедю, ЖНХ, т. 4, 397 (1959). ² И. П. Алимарин, Э. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, ДАН, т. 406, 61 (1965). ³ Нгуен Ван Чей, Н. А. Полотебнова, ЖНХ, т. 18, 2189 (1973). ⁴ Э. М. Вайсберг, Б. Я. Даин, Изв. сектора платины АН СССР, в. 26, 154 (1951). ⁵ P. Courtin, Rev. chim. minerale, v. 8, 75, 221 (1971). ⁶ G. A. Tsigdinos, C. J. Hallada, Inorg. Chem., v. 7, 437 (1968). ⁷ А. А. Амирбекова, А. К. Нальсоева, ЖНХ, т. 15, 2396 (1970). ⁸ O. W. Howarth, R. E. Richards, J. Chem. Soc., 1965, 864. ⁹ X. Руска, М. Роджерс, ЭНП комплексов переходных металлов, М., 1970. ¹⁰ D. Kivelson, S. K. Lee, J. Chem. Phys., v. 41, 1893 (1964). ¹¹ K. Wüthrich, Helv. chim. acta, v. 48, 773, 1012 (1965). ¹² H. So, C. M. Flynn, M. T. Pope, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 36, 329 (1974). ¹³ B. R. McGarvey, J. Phys. Chem., v. 71, 51 (1967). ¹⁴ D. P. Smith, H. So et al., Inorg. Chem., v. 12, 685 (1973).