

УДК 541-124:539.29

ХИМИЯ

Р. Н. ПЛЕТНЕВ, А. А. ИВАКИН, В. В. ГОРШКОВ,
А. К. ЧИРКОВ

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ГИДРАТИРОВАННОЙ ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ

(Представлено академиком В. И. Спиченыным 11 V 1975)

В литературе описано несколько гидратов пятиокиси ванадия, которым в зависимости от состава отвечают формулы различных ванадиевых кислот: $V_2O_5 \cdot 3H_2O (H_3VO_4)$, $V_2O_5 \cdot 2H_2O (H_4V_2O_7)$ (¹⁻³), $V_2O_5 \cdot H_2O (HVO_3)$ (^{4, 5}), $3V_2O_5 \cdot 2H_2O (H_4V_6O_{17})$ (⁶), $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O (H_2V_4O_{11})$ (⁵). Однако в перечисленных работах выводы о химической индивидуальности соединений основаны только на результатах химического и термогравиметрического анализов. В работе (⁷) по данным п.м.р. делается заключение о том, что соединение $V_2O_5 \cdot H_2O$ является акваокислом, содержащим воду в виде молекул H_2O . Вместе с тем, авторы (^{8, 9}) при исследовании гидратированной пятиокиси ванадия с небольшими добавками щелочных элементов наблюдали спектры п.м.р., заметно отличающиеся от сигналов молекул кристаллизационной воды. Наконец, ранее одним из нас (¹⁰) было найдено, что гидратированная пятиокись ванадия содержит два типа воды: слабосвязанную и конституционную, связанную химически. Исходя из содержания последней, гидратированная пятиокись ванадия рассматривалась как гидрат поливанадиевой кислоты.

Целью настоящей работы было уточнение химической природы гидратированной пятиокиси ванадия. Для этого записаны спектры я.м.р. H^1 и V^{51} и проведен термический анализ.

Гидратированную пятиокись ванадия готовили выпариванием коллоидного раствора, полученного взаимодействием расплавленной V_2O_5 с водой (¹¹). Приготовленные таким способом образцы отвечали составу $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$. Дегидратацию осуществляли путем вакуумной откачки при $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. и прокаливанием при определенных температурах.

Спектры п.м.р. записывали на частоте 80 Мгц в интервале температур от $-150^\circ C$ до комнатной на спектрометре BS487B, модифицированном для регистрации широких линий. Спектры я.м.р. V^{51} получены при комнатной температуре на частотах 8,3 и 12 Мгц с помощью генератора слабых колебаний типа Робинсона (¹²) и электромагнита спектрометра BS477. Термический анализ проводили на дериватографе системы Ф. Паулик — И. Паулик — Л. Эрдеп.

Спектры п.м.р. $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$, полученные при -150° , имеют сложный вид (рис. 1, а), что обусловлено вхождением в состав образца нескольких типов кислородно-водородных группировок. Прежде всего, это молекулы H_2O . Однако, в отличие от «чистых» кристаллогидратов, в спектрах п.м.р. $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ имеются узкая компонента, связанная с присутствием сравнительно изолированных протонов, и компонента с шириной ~ 18 гс, обусловленная наличием групп $H^+ + H_2O$. Наличие таких групп подтверждается видом резонансных кривых частично дейтерированных соединений (рис. 1, б): поскольку протоны группы $H^+ + D_2O$ в первом приближении можно рассматривать как изолированные (магнитный момент ядер D^2 существенно меньше магнитного момента протонов), то интенсивность центральной узкой компоненты в спектре $V_2O_5 \cdot 0,3H_2O \cdot 1,5D_2O$ заметно

больше, чем в спектре $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$. На присутствие в соединении $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ ионов H_3O^+ указывает также полученная численным интегрированием экспериментальных спектров величина второго момента $S_2 = (32 \pm 3) \text{ гс}^2$, превышающая типичное значение для кристаллогидратов ($\sim 24 \text{ гс}^2$).

Согласно данным термического анализа потеря воды $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$ происходит в три этапа (рис. 2). Сопоставляя эти данные и результаты

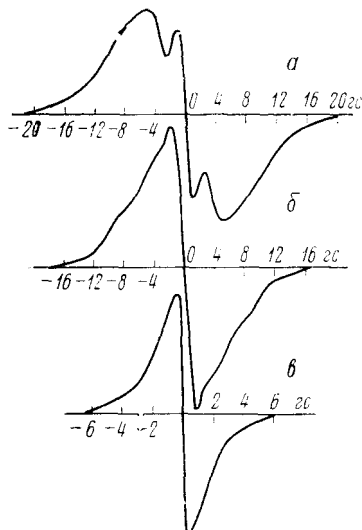


Рис. 1

Рис. 1. Спектры п.м.р. гидратированной пятиокиси ванадия: а — $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$, б — $V_2O_5 \cdot 0,3H_2O \cdot 1,5D_2O$, в — $V_2O_5 \cdot 0,1H_2O$

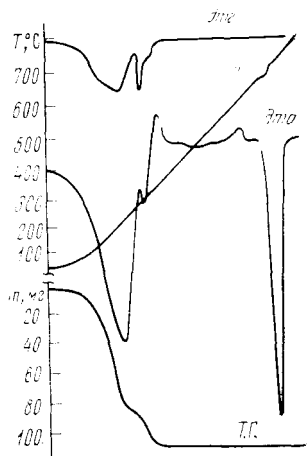


Рис. 2

Рис. 2. Дериwаtограмма $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$

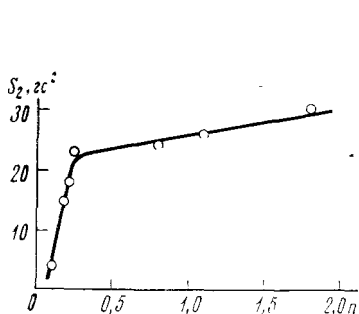


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины второго момента спектров п.м.р. $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($T = -150^\circ$) от содержания воды

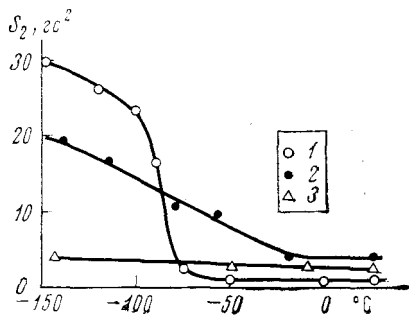


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости S_2 соединений: 1 — $V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$, 2 — $V_2O_5 \cdot 0,3H_2O \cdot 1,5D_2O$, 3 — $V_2O_5 \cdot 0,1H_2O$

измерений п.м.р. в частично дегидратированных образцах (рис. 1, в и 3), можно заключить, что молекулы H_2O выделяются в температурном интервале $25-240^\circ$. Последний этап дегидратации ($240-320^\circ$) связан с удалением сравнительно изолированных протонов. Таким образом, исследуемые продукты гидролитического осаждения ванадия ($5+$) содержат, помимо молекул кристаллизационной воды, определенное количество понов водорода, часть из которых образует трехспиновые системы с молекулами H_2O . Это обстоятельство, а также полученные ранее данные (¹), согласно кото-

рым продукты гидролитического осаждения ванадия с соотношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 \leq 0,167$ и гидратированная пятиокись ванадия имеют одну и ту же структуру, позволяют считать рассматриваемые соединения гидратированной поливанадиевой кислотой, состав которой можно описать формулой $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (для исходных образцов $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Форма, ширина и второй момент линий п.м.р. образцов, содержащих небольшое число молекул воды, практически не меняются с увеличением температуры от -150° до комнатной (рис. 4). При температурах выше $\sim -120^\circ$ в спектрах п.м.р. $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0,5-1,8$) появляются узкие бесструктурные линии, интенсивность которых растет с увеличением температуры за счет широких компонент. Появление этих линий следует связать с процессом диффузии молекул воды по пустотам (каналам) структуры. Энергия активации диффузии, судя по температуре плавления интенсивного молекулярного движения (¹³), составляет $\sim 5,7$ ккал/моль.

Вид спектров я.м.р. V^{51} $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ определяется электрическими квадрупольными взаимодействиями, анизотропией химического сдвига и диполь-дипольными межъядерными взаимодействиями. По сравнению со спектрами безводной V_2O_5 резонансные сигналы гидратированной пятиокиси ванадия отличается лишь некоторое уширение центральной компоненты (переход $m=\pm 1/2 \rightleftharpoons m=\pm 1/2$) и отсутствие сателлитов (спин ядра V^{51} равен $7/2$). Последнее обусловлено существенным разбросом локальных электрических и магнитных полей в аморфных осадках $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Близость формы и ширины центральных линий в спектрах я.м.р. V^{51} V_2O_5 и $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ позволяет говорить об идентичности ближайшего окружения атомов ванадия в этих соединениях.

Институт химии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
11 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Макаров, А. Т. Рена, Изв. АН СССР, ОХН, т. 3, 349 (1940). ² П. И. Федоров, Л. М. Акуликина, Е. С. Разгон, ЖПХ, т. 40, 195 (1967). ³ П. И. Федоров, Н. П. Слотвинский-Сидак, Г. Н. Цимбальский, ЖНХ, т. 8, 2593 (1963). ⁴ M. J. La Salle, G. W. Cobble, J. Phys. Chem., v. 59, 519 (1955). ⁵ G. F. Hüttig, A. König, Zs. anorg. Chem., B. 193, 81 (1930). ⁶ J. W. Mellor, Inorg. Theoret. Chem., London, 1928. ⁷ O. Glemser, Angew. Chem., v. 73, 785 (1961). ⁸ Л. К. Толстов, В. Л. Золотавин и др., Неорганические материалы, т. 4, 1750 (1968). ⁹ Р. Н. Плетнев, В. Л. Золотавин, Л. К. Толстов, ЖПХ, т. 43, 427 (1970). ¹⁰ А. А. Ивакин, А. А. Фотиев, Химия пентавалентного ванадия в водных растворах, Изд. УНЦ АН СССР, Свердловск, 1971. ¹¹ E. Müller, Zs. Koll., B. 8, 302 (1911). ¹² F. N. H. Robinson, J. Sci. Instr., v. 36, 481 (1959). ¹³ Дж. Уо, Э. П. Федин, Физ. тверд. тела, т. 4, 2233 (1962).