

УДК 536.712;544-971

К.В. Колесник, О.П. Мисов, С.Г. Калашніков

РІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ УТВОРЕННЯ ПОЛІВАНАДАТІВ. 1. РІВНОВАГА У СИСТЕМІ $V_2O_5-H_2O-H_2C_2O_4$

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Методами термодинамічних розрахунків досліджено рівноважні процеси у розчині п'ятиоксиду ванадію у етандієвій кислоті. Встановлено закономірності встановлення рівноваги, склад системи для досягнення рівноважного та квазірівноважного станів.

Нанодисперсні похідні чотиривалентного ванадію у порошкоподібному вигляді становлять певний інтерес для різноманітних галузей техніки і можуть використовуватися у виробництві каталізаторів, барвників, фармакологічних засобів та в якості сировини для одержання нанодисперсних оксидів ванадію, що застосовуються в електронній техніці, оптоелектроніці та автоматичі.

Попередніми нашими дослідженнями створений метод синтезу кислого нанодисперсного оксалату оксованадію(IV) амонію у вигляді порошкоподібного продукту [1]. Процес одержання вказаного нанодисперсного продукту складається з двох стадій, перша з яких полягає у одержанні водного розчину етандієвої кислоти з пентаоксидом ванадію. На другій стадії в утворений розчин вносять гідроксид амонію і одержаний зольний розчин висушують.

Отже, перша стадія синтезу кислого нанодисперсного оксалату оксованадію(IV) амонію по-

лягає у одержанні водного розчину етандієвої кислоти з пентаоксидом ванадію.

Загальновідомо, що у розчині пентаоксиду ванадію в етандієвій кислоті, що вміщує оксалати лужних металів, при випарюванні у вакуумі виділяються зелені, моноклінні кристали триоксалатованадати(III) лужних металів, наприклад, $Na_3[V(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. Це малостійкі комплекси. Їх розчини окислюються на повітрі з утворенням двох рядів комплексних оксалатів чотиривалентного ванадію $[VO(C_2O_4)_2]^{-2}$ і $[V_2O_2(C_2O_4)_3]^{-2}$. Подібно етандієвій кислоті інші органічні сполуки, що містять групу OH^- (наприклад, винна та саліцилова кислоти, пірокатехін), також утворюють з радикалом ванадилу комплексні сполуки такого ж типу, як і перший ряд оксалатів. У цих сполуках заміщені еквівалентною кількістю ванадію не тільки атоми водню карбоксильних груп, але й атоми водню спиртових або фенольних груп [2].

Органічні кислоти відновлюють п'ятивалентний ванадій до чотиривалентного. Так кристалогідрати оксалатів ванадату $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ одержано взаємодією п'ятиоксиду ванадію з етандіовою кислотою [3]. Взаємодією ванадієвих сполук з маленовою кислотою було одержано комплексний аніон $[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]^{-2}$ чотиривалентного ванадію [4]. Для дослідження спектральних властивостей синтезовані комплекси ванадилів: винної, молочної, яблучної, мигдалевої та лимонної кислот [5].

У середовищі етандіової кислоти протікає реакція її хімічної взаємодії з п'ятиоксидом ванадію, що супроводжується активним виділенням вуглекислого газу, в результаті якої утворюється блакитний прозорий розчин $\text{H}_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, який має водневий показник 1,37. Цю сполуку автори ідентифікують, як кислу сіль оксалату ванадилу, або як змішану етандіову та поліванадієву $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$ або $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_5$ кислоти [6].

Водночас з ванадієвими похідними органічних кислот синтезовані та вивчені властивості сульфатів, сульфитів, хлоридів і бромідів, роданідів та оксалатів чотиривалентного ванадію, а також вплив сірчистої кислоти на хід утворення оксалату ванадилу відновленням п'ятиоксиду ванадію [7].

Отже, низкою авторів з різними цілями різноманітними методами одержані похідні різних кислот чотиривалентного ванадію. До того ж відоме [2] відновлення п'ятивалентного ванадію до тривалентного.

Таким чином, певна розбіжність результатів відновлення п'ятиоксиду ванадію потребує детального та всебічного вивчення шляхів протікання цього хімічного процесу та визначення рівноважного складу продуктів реакції.

Отже, на сьогоднішній день залишаються до кінця не вивченими властивості багатокомпонентної системи «п'ятиоксид ванадію – вода – етандіова кислота». Це пояснюється тим, що різноманітні її властивості визначаються детальним фазово-хімічним складом і залежністю відповідних фазових і хімічних перетворень від параметрів її стану, зокрема, складу. Вирішення цих питань експериментальним шляхом утруднене і стримується складністю досліджуваної системи, її багатокомпонентністю. У зв'язку зі сказаним для вирішення подібних задач коректним і досить ефективним є використання методів рівноважної термодинаміки.

Стан рівноваги системи характеризується, як відомо [8], екстремальною точкою відповідної (характеристичної) термодинамічної функції цієї системи. Так, при постійності температури і тиску (в даному випадку воно відповідає атмосферному) такий стан встановлюється при мінімумі її енергії Гіббса G . Тобто, дана задача є мінімізацією функції термодинамічного потенціалу G си-

стеми при наступних обмеженнях: рівність матеріального балансу, виконання умов електронейтральності і позитивності кількостей (числа молей) кожного з можливих компонентів, потенційно здатних утворитися в даних умовах.

З термодинамічної точки зору розчинення п'ятиоксиду ванадію у етандієвій кислоті можна уявити собі, як послідовний набір рівноважних реакційних сумішей з різними початковими та певними кінцевими концентраціями вихідних компонентів. Отже, кожна точка на діаграмах описує рівноважний стан системи з певними термодинамічними властивостями та концентраціями компонентів, серед яких постійною для усіх варіантів концентрацією етандієвої кислоти є 1 моль/л, а варіація п'ятиоксиду вмісту ванадію (відображена на осі абсцис) становить від 0 до 0,5 моль/л з інтервалом 0,01 моль. Для розрахунків шляхом мінімізації потенціалу Гіббса системи при нормальних умовах застосовано програмний комплекс „Selector”.

Як і очікувалося, основними компонентами системи є іони тривалентного ванадію, вміст яких наведено на рис. 1. Наявність у системі етандієвої кислоти, як потужного відновника, зумовлює саме такий її рівноважний склад.

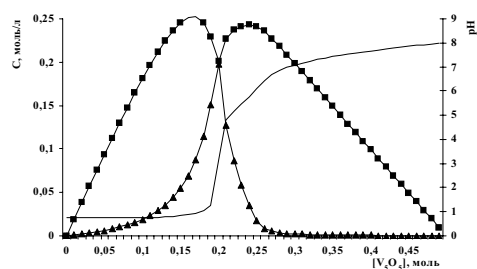


Рис. 1. Основні ванадієві компоненти системи:
 —▲— $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$; —■— $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$; — pH

Отже, головними розчиненими компонентами, що вміщують ванадій, є комплексні катіон $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ та аніон $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, концентрації яких змінюються за немонотонними нелінійними залежностями, наведеними на рис. 1. При концентрації V_2O_5 0,2 моль/л на кривій вмісту катіона $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ спостерігається екстремум, а на кривій вмісту аніона $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ – другий екстремум. Водневий показник системи у цій точці – близький до одиниці. Відносно цієї точки гістограма симетрична по осі абсцис – подальше зниження вмісту цих іонів у напрямі збільшення концентрації п'ятиоксиду ванадію відбувається за симетричними зростаннями. Інакше кажучи, якщо послідовно варіювати початковий склад системи у зворотному напрямі, тобто, змінювати вміст п'ятиоксиду ванадію від 0,5 моль/л до 0 з інтервалом 0,01 моль на 1 моль/л етандієвої кислоти, можливо потрапити у згадану точку за аналогічними дзеркальними закономірностями.

Кількісне співвідношення між комплексними ванадієвими катіоном та аніоном в аналізованій точці становить 1,00:1,02, відповідно, що є мінімальним у всьому діапазоні концентрацій. Отже, електронейтральність у системі (баланс між катіонами та аніонами) встановлюється завдяки наявності інших іонів, вміст яких на декілька порядків нижче, але усі вони приймають участь у встановленні рівноваги та, безперечно, певною мірою визначають його показники. Але саме у аналізованій точці електронейтральність системи встановлюється практично за рахунок згаданих основних ванадієвих іонів.

Зважаючи на це та на зовнішній вигляд кривих вмісту ванадієвих іонів можливо припустити, що у цій точці встановлюється квазірівновага. Саме квазірівновага, тому що, як буде показано далі, у цій точці величина потенціалу Гібса не є найнижчою. Крім того, у аналізованій точці на кривій рН спостерігається перегин з подальшим зростанням водневого показника до значення 7,98. Це також свідчить про особливі властивості системи саме тут, ймовірно за все, завдяки встановленню квазірівноваги.

На рис. 2–4 наведено повний вміст три-, чотири- і п'ятивалентних ванадієвмісних речовин, відповідно.

Як видно з рис. 2, за мірою зростання у системі вмісту п'ятиоксиду ванадію концентрація тривалентних катіонів: $V_2(OH)_2^{+4}$, VO^+ , VOH^{+2} зростає за немономонними видозміненими S-подібними залежностями з перегином у точці передбачуваного квазірівноважного стану системи, V^{+3} – немономонно з максимумом у цій же точці. Молекулярні сполуки $VO(OH)$ та $(VO)_2C_2O_4^*$ утворюються і вміст їх зростає до насичення при подальшому русі системи у напрямі встановлення рівноваги з мінімальними термодинамічними показниками. Закономірності поведінки іонів $V(C_2O_4)+V(C_2O_4)^{2-}$ описані вище.

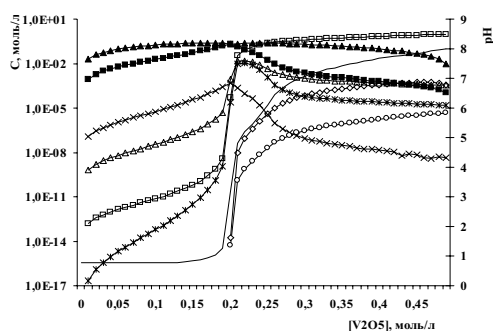


Рис. 2. Вміст тривалентних ванадієвмісних речовин: \square — $(VO)_2C_2O_4^*$; \blacksquare — $V(C_2O_4)^+$; \blacktriangle — $V(C_2O_4)^{2-}$; \times — V^{+3} ; \square — $V_2(OH)_2^{+4}$; --- — $VO(OH)$; \square — VO^+ ; --- — VOH^{+2} ; --- рН; (* – розчинені сполуки у молекулярному вигляді)

Ванадил-катіон є єдиною із чотиривалент-

них ванадієвих сполук, що утворюється і кількість його зростає до точки передбачуваного квазірівноважного стану системи (рис. 3). У подальшому вміст усіх чотиривалентних компонентів зростає до насичення.

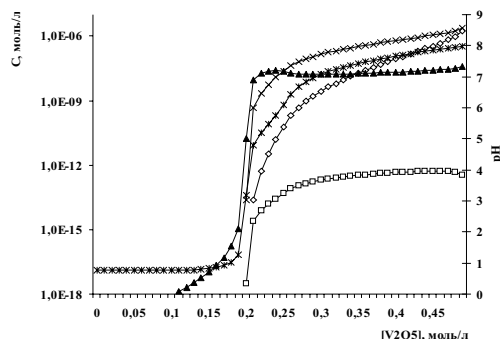


Рис. 3. Вміст чотиривалентних ванадієвмісних речовин: --- — $V_2O_2(OH)_2^{2+}$; \square — $VO(C_2O_4)$; \blacktriangle — VO^{+2} ; \times — $VOOH^+$; --- рН

Як видно з рис. 4, рух системи після точки передбачуваного квазірівноважного стану у напрямі рівноваги супроводжується утворенням та зростанням вмісту п'ятивалентних ванадієвмісних речовин, серед яких метаванадієва кислота, катіони та аніони різних ванадієвих кислот.

Тобто, сполуки чотири- та п'ятивалентного ванадію утворюються при рівноважних складах системи, що знаходяться після точки передбачуваної квазірівноваги. Виключення складає ванадил-катіон (рис. 3), який утворюється до вказаної точки. Отже, кількості етандієвої кислоти після точки квазірівноваги (рис. 5) недостатньо для відновлення всього ванадію до тривалентного стану, але достатньо для існування цих сполук у рівновазі зі сполуками чотири- та п'ятивалентного ванадію (рис. 2).

На рис. 5 наведені зміни концентрацій етандієвої, вугільної кислот та їх аніонів при додаванні п'ятиоксиду ванадію до етандієвої кислоти.

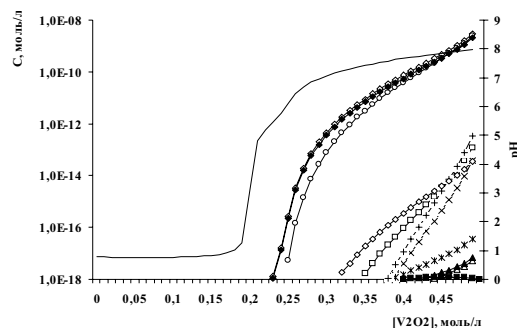


Рис. 4. Вміст п'ятивалентних ванадієвмісних речовин: \square — $H_2VO_4^-$; \square — $H_3V_2O_7^-$; --- — $H_4VO_4^+$; \times — $HV_2O_7^{3-}$; \square — HVO_3^* ; --- — HVO_4^{2-} ; --- — $V_2O_7^{4-}$; --- — VO_2^+ ; \blacklozenge — VO_3^- ; --- — VO_4^{3-} ; \blacksquare — $V(OH)_2^*$; --- рН

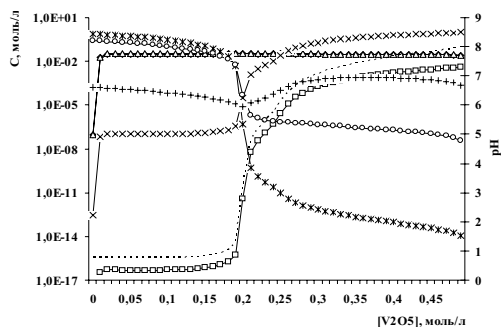


Рис. 5. Вміст неванадієвих сполук у системі: \blacklozenge — CO_2^* ; \square — CO_3^{2-} ; \triangle — H_2CO_3^* ; \times — HCO_3^- ; \square — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^*$; \square — HC_2O_4^- ; \square — $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; рН

Як видно з рис. 5, за S-подібними залежностями монотонно знижуються концентрації згаданої кислоти та гідрооксалат-іона. Одночасно синхронно підвищуються і в подальшому залишаються на незмінному рівні концентрації вугільної кислоти та вуглекислого газу, які є продуктами відновлення ванадію з п'яти- до тривалентного стану. Вміст карбонат- та гідрокарбонат-іонів монотонно зростає також за S-подібними залежностями.

У точці квазірівноваги системи відбувається скачкоподібне зниження концентрації етандієвої кислоти, синхронне з перегином на кривій рН із подальшим зростанням водневого показника до значення 7,98, яке зумовлюється накопиченням три- ($\text{V}_2(\text{OH})_2^{+4}$, VO^+ , VOH^{+2} , V^{+3}), чотири- ($\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_2^{+2}$, VO^{+2} , VOOH^+) та п'ятивалентних (H_4VO^{+4} , VO^{2+}) іонів. Отже кількості етандієвої кислоти після точки квазірівноваги недостатньо для забезпечення повного відновлення ванадію до тривалентного стану.

На рис. 6 зображено варіації ізобарно-ізотермічних термодинамічних потенціалів системи, тобто, її потенціалів у кожній точці рівноваги з певним складом компонентів, при послідовному збільшенні концентрації п'ятиоксиду ванадію.

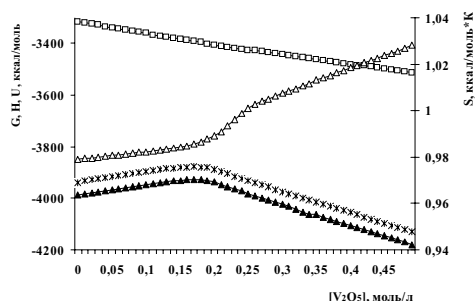


Рис. 6. Енергетичні властивості системи: \square — $G(T,P)$; \triangle — $H(T,P)$; \square — $S(T,P)$; \square — $U(T,P)$

Як видно з рис. 6, внесення у систему п'ятиоксиду ванадію призводить до поступового монотонного практично лінійного зниження потенціалу Гібса. Тобто система рухається у напрямі встановлення рівноваги. При концентрації V_2O_5 0,2 моль/л у точці згаданих екстремумів вмісту ванадієвих іонів величина потенціалу Гібса займає проміжне значення, а на кривій цього параметра не спостерігається екстремуму. На закономірностях внутрішньої енергії та ентальпії системи у цій точці спостерігається максимум, і у подальшому у напрямі збільшення концентрації п'ятиоксиду ванадію ці параметри синхронно з потенціалом Гібса зменшуються. Ентропія системи за мірою збільшення концентрації п'ятиоксиду ванадію монотонно підвищується за S-подібною закономірністю з перегином, знову таки, у точці передбачуваної квазірівноваги. Отже, збільшення ентропії системи також вказує про наближення її до стану рівноваги. Одночасно це свідчить про те, що розглянутий процес відновлення п'ятиоксиду ванадію дійсно протікає.

Отже, усе це дає підґрунтя для зробленого раніше припущення про саме квазірівноважний стан системи у цій точці. У точці передбачуваної квазірівноваги внутрішня енергія та ентропія системи максимальні, навіть у порівнянні з вихідним станом. Це свідчить про те, що умовою протікання реакції п'ятиоксиду ванадію з етандієвою кислотою є привнесення у систему енергії, що збігається з експериментальними даними — для забезпечення відновлення п'ятиоксиду ванадію водним розчином етандієвої кислоти потрібне нагрівання реакційної суміші, або опромінення ультрафіолетом.

Таким чином, після точки передбачуваної квазірівноваги система продовжує рухатися до стану встановлення рівноваги з найменшими, за винятком ентропії, енергетичними показниками аж до повного зникнення згаданих ванадієвих аніонів.

Отже, у розрахованому рівноважному складі системи з найменшими термодинамічними показниками присутні три-, чотири- та п'ятивалентні ванадієві сполуки. Питання в тому, чи можливе досягнення цього стану? Адже у цій точці спостерігається розрахункове скачкоподібне підвищення рН, чого не відбувається на практиці — розчин із співвідношенням етандієва кислота:п'ятиоксид ванадію =1,0:0,2 має водневий показник, близький до одиниці. Подальше додавання останнього не призводить до протікання реакції відновлення та підвищення рН і утворює двофазну систему — тверда і рідинна фази. Це ще раз підтверджує припущення про встановлення в системі квазірівноваги у цій точці.

Таким чином, у системі $\text{V}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O—H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при нормальних умовах встановлюється квазірівновага при співвідношенні етандієва кислота:п'ятиоксид ванадію =1,0:0,2 та вказаних на рис. 1–6 концентраціях розчинених компонентів та термодинамічних показниках однофазної (рідинної)

системи. Розрахунковий рівноважний стан з найменшими енергетичними показниками у таких умовах недосяжний.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 58689 Україна, МПК⁷ С 07 F 9/00. Спосіб одержання оксалату оксованадію (IV) амонію // І. Черненко, О. Мисов, О. Олійник. (Україна). – № u2010457823; Заявл. 19.08.10; Опубл. 26.04.11. Бюл. № 8. – 5 с.
2. Рами Г. Курс неорганической химии в двух томах. – Т.2 – М.: Мир, 1996. – 836 с.
3. Sathyanarayana D. N, Patel C. C. Studies on oxovanadium(IV) oxalate hydrates // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1965. – Vol.27. – P.297-302.
4. Schramm W. Zur Kenntnis der Vanadyl - malonsäure und ihrer Salze // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1927. – Vol.161. – № 1. – P.231-286.
5. Selbin J., Morpurgo L. Spectral Studies of low symmetry oxovanadium(IV) complexes // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1965. – Vol.27. – P.673-678.
6. Получение и диагностика нанодисперсной системы комплекса оксованадия(V) / И.М. Черненко, О.П. Мысов, О.Ю. Олейник, А.И. Ивон // Наносистемы, наноматериали, нанотехнології. – 2010. – Т.8. – № 4. – С.983-991.
7. Kopiel J., Goldmann R. Verbindungen des vierwertigen Vanadins // Zeitschrift für anorganische Chemie. – 1903. – Vol.36. – № 1. – P.281-301.
8. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика: Пер. с англ. / Ред. Д.И. Зубарева. – М.: Наука, 1982. – 584 с.

Надійшла до редакції 27.05.2013