

УДК 536.712;544-971

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

**РІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ УТВОРЕННЯ ПОЛІВАНДАТІВ. 2. РІВНОВАГА У СИСТЕМІ  $V_2O_5-H_2O-H_2C_2O_4-NH_4OH$**

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

Методами термодинамічних розрахунків досліджено рівноважні процеси осадження розчину п'ятиоксиду ванадію у етандіювій кислоті гідроксидом амонію. Визначено закономірності встановлення рівноваги, склад компонентів для досягнення рівноважного та квазірівноважного станів двофазної (рідинна та тверда фази) системи.

В якості сировини для одержання нанодисперсних оксидів ванадію, які застосовуються в електронній техніці, оптоелектроніці та автоматичі, використовують нанодисперсні похідні чотиривалентного ванадію у порошкоподібному вигляді.

Попередніми нашими дослідженнями створений метод синтезу кислого нанодисперсного оксалату оксованадію(IV) амонію у вигляді порошкоподібного продукту [1]. Процес одержання вказаного нанодисперсного продукту скла-

дається з двох стадій, перша з яких полягає у одержанні водного розчину етандіювій кислоти з пентаоксидом ванадію — детально досліджена у [2]. На другій стадії в утворений розчин вносять гідроксид амонію і одержаний зольний розчин висушують.

Отже, друга стадія синтезу кислого нанодисперсного оксалату оксованадію(IV) амонію, який можливо кваліфікувати як поліванадат, полягає у одержанні твердого аморфного осаду шляхом дії гідроксиду амонію на квазірівноваж-

ний розчин, в якому основними розчиненими компонентами, що вміщують ванадій, є комплексні катіон  $V(C_2O_4)^+$  та аніон  $V(C_2O_4)_2^-$ .

На сьогодні відомі способи синтезу амонієвих поліванадатів із різноманітних сполук за допомогою гідроксиду амонію. Так гіпованадат амонію  $(NH_4)_2V_4O_9 \cdot 3H_2O$  одержували осадженням розчинів сульфату або хлориду гіпованадію надлишком гідроксиду амонію з утворенням кристалічної маси темно-коричневого кольору [3].

Комплекс  $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2]$  здобували осадженням розчину п'ятиоксиду ванадію у етандієвій кислоті гідроксидом амонію [4].

Про утворення такого ж амонієвого комплексу оксованадію повідомляють автори [5]. Однак вони вказують на можливість одночасного утворення у цьому процесі кислоти амонійної солі ванадієвої кислоти  $NH_4H_3V_2O_6$ .

На сьогодні цими даними практично вичерпується інформація з можливостей одержання амонієвих поліванадатів. Зважаючи на це та на деяку розбіжність результатів одержання поліванадатів вивчення шляхів протікання цього хімічного процесу та визначення рівноважного складу продуктів реакції потребує детального та всебічного дослідження.

Отже, на сьогоднішній день залишаються до кінця не вивченими властивості багатокомпонентної системи «п'ятиоксид ванадію – вода – етандієва кислота – гідроксид амонію». Різноманітні її властивості визначаються фазово-хімічним складом та його впливом на фазові і хімічні перетворення. Вирішення цих питань експериментальним шляхом утруднене і стримується складністю досліджуваної системи, її багатокомпонентністю. У зв'язку з сказаним для вирішення подібних задач коректним і досить ефективним є використання методів рівноважної термодинаміки.

Стан рівноваги системи характеризується, як відомо [6], 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  $G$  системи 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 осадження гідроксидом амонію можна уявити собі, як послідовний набір рівноважних реакційних сумішей з різними початковими та певними кінцевими концентраціями вихідних компонентів. Отже, кожна точка на діаграмах описує рівно-

важний стан системи з певними термодинамічними властивостями та концентраціями компонентів, серед яких постійними для усіх варіантів є концентрація етандієвої кислоти – 1,0 моль/л, та п'ятиоксиду ванадію – 0,2 моль/л. Варіація вмісту гідроксиду амонію (відображена на вісі абсцис) становить від 0 а до 2,5 моль/л з інтервалом 0,05 моль. Вказані кількості етандієвої кислоти та п'ятиоксиду ванадію формують вихідну для взаємодії з гідроксидом амонію квазірівноважну суміш ванадієвмісних сполук [2] за допомогою програмного комплексу „Selector”, який застосовано для розрахунків мінімізації потенціалу Гіббса системи при нормальних умовах.

Термодинамічні розрахунки процесу синтезу поліванадатів з такими вихідними даними з використанням стандартних баз даних, наприклад, Chock, Sprons 98, Dump та інших, у якості твердих продуктів реакції визначають оксид ванадію у максимальному ступені окислення, утворення якого термодинамічно найбільш вигідне. Інші сполуки по досягненні системою рівноваги утворитися не можуть. Практично усталюється деяке квазірівноважне становище.

Для вивчення згаданої квазірівноваги у синтезі твердих ванадієвих матеріалів потрібно визначення проміжних продуктів, які утворюються в результаті встановлення квазірівноваги. Зважаючи на схильність сполук ванадію до утворення полімерних сполук, у якості твердої фази можливо спрогнозувати синтез поліванадатів(III) та (IV) загальних формул:  $V_nO_{n-1}(OH)_{n+2}$ ,  $V_nO_{2n-1}(OH)_2$  або  $(NH_4)_2V_nO_{2n+1}$ .

Для виявлення складу твердої фази на проміжних етапах процесу, або квазірівноважних станах із більшою енергією Гіббса потрібно введення кінетичних обмежень, тобто, здійснення розрахунку з виключенням із бази даних усіх оксидів ванадію та введенням прогнозованих поліванадатів, що наведені вище.

Як видно з рис. 1, процес відбувається у чотири стадії – на кривій рН спостерігається чотири перегини еквівалентності. У якості твердої фази у таких умовах розрахунку утворюється тільки ванадит амонію (IV), перша сполука у гомологічному ряді загальної формули  $(NH_4)_2V_nO_{2n+1}$ , який починає формуватися при другому перегині еквівалентності при рН 5,5. Це відбувається за рахунок усіх, наведених на рис. 1, розчинених компонентів, вміст яких при цьому починає різко знижуватися, за виключенням аніона  $V(C_2O_4)_2^-$ , який на цій стадії не бере участі у синтезі  $(NH_4)_2VO_3$ .

При подальшому додаванні гідроксиду амонію (рис. 1) вміст вказаних сполук продовжує повільно знижуватися, і при рН 7,5 та 8,3 знову спостерігаються два різких підвищення швидкості зниження вмісту катіонів  $V(C_2O_4)^+$ ,  $VO^+$ ,

$VOH^+$  та аніона  $V(C_2O_4)_2^-$ , за рахунок яких на цьому етапі формується ванадит амонію (ІУ). Інші розчинені компоненти до цього моменту витратилися на синтез  $(NH_4)_2VO_3$ .

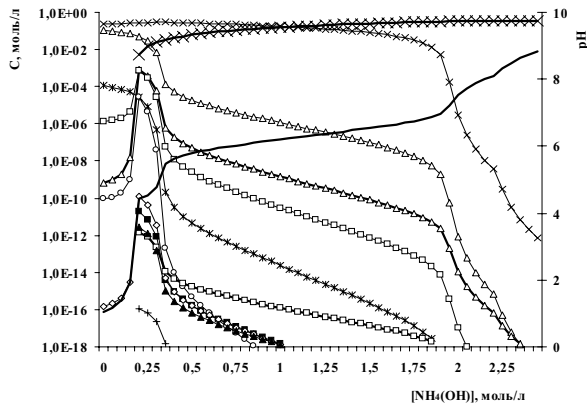


Рис. 1. Склад системи твердих і розчинених ванадієвих сполук у квазірівноважному стані:  $\blacksquare$ —  $(VO)_2C_2O_4^*$ ;  $\text{---}$ —  $V(C_2O_4)^+$ ;  $\text{---}$ —  $V(C_2O_4)_2^-$ ;  $\text{---}$ —  $V^{+3}$ ;  $\text{---}$ —  $V_2(OH)_2^{+4}$ ;  $\text{---}$ —  $VO(C_2O_4)$ ;  $\text{---}$ —  $VO(OH)$ ;  $\text{---}$ —  $VO^+$ ;  $\text{---}$ —  $VO^{+2}$ ;  $\text{---}$ —  $VOH^{+2}$ ;  $\blacktriangle$ —  $VOOH^+$ ;  $\text{---}$ —  $(NH_4)_2VO_3$ ; — pH; (\* — розчинені сполуки у молекулярному вигляді)

Виключення із розрахунку  $(NH_4)_2VO_3$ , тобто, введення кінетичних обмежень, призводить до утворення  $(NH_4)_2V_2O_5$  і так далі аж до десятої сполуки по всьому гомологічному ряді  $(NH_4)_2V_nO_{2n+1}$ . Тобто, одночасне утворення кількох сполук із цього гомологічного ряду термодинамічно неможливе.

Виключення із розрахунку гомологічного ряду  $(NH_4)_2V_nO_{2n+1}$  призводить до одночасного утворення усіх десяти сполук гомологічного ряду  $V_nO_{2n-1}(OH)_2$  у певному співвідношенні (рис. 2).

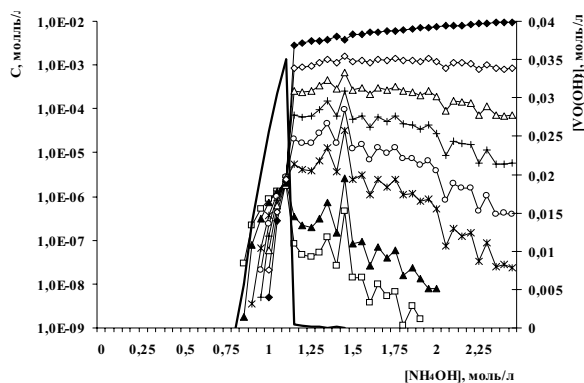


Рис. 2. Утворення гідроксилізованих поліванадатів (ІУ):  $\blacklozenge$ —  $V_{10}O_{19}(OH)_2$ ;  $\text{---}$ —  $V_2O_3(OH)_2$ ;  $\blacktriangle$ —  $V_3O_5(OH)_2$ ;  $\text{---}$ —  $V_4O_7(OH)_2$ ;  $\text{---}$ —  $V_5O_9(OH)_2$ ;  $\text{---}$ —  $V_6O_{11}(OH)_2$ ;  $\text{---}$ —  $V_7O_{13}(OH)_2$ ;  $\text{---}$ —  $V_8O_{15}(OH)_2$ ;  $\text{---}$ —  $V_9O_{17}(OH)_2$ ; —  $VO(OH)_2$

Формування гідроксилізованих поліванадатів(ІУ) починається з утворення пер-

шої сполуки цього гомологічного ряду  $VO(OH)_2$ , яка при подальшому додаванні гідроксиду амонію повністю перетворюється на сімейство сполук від  $V_2$  до  $V_{10}$ , вміст яких у системі поступово підвищується зі збільшенням порядкового номера сполуки у гомологічному ряді  $V_nO_{2n-1}(OH)_2$ .

Ця тверда фаза на кожному кроці розрахунку знаходиться у рівновазі з розчином ванадієвмісних сполук, покрововий склад якого наведено на рис. 3.

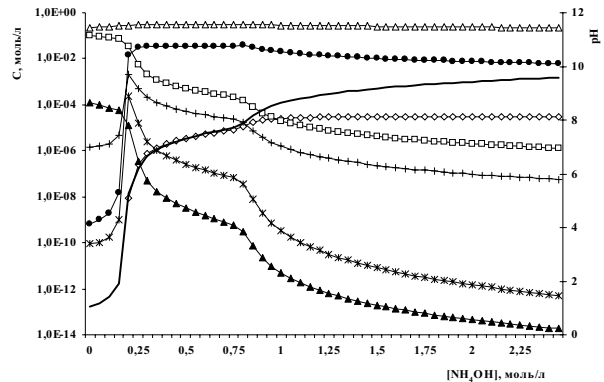


Рис. 3. Розчинена фаза при формуванні гідроксилізованих поліванадатів(ІУ):  $\text{---}$ —  $(VO)_2C_2O_4^*$ ;  $\text{---}$ —  $V(C_2O_4)^+$ ;  $\text{---}$ —  $V(C_2O_4)_2^-$ ;  $\blacktriangle$ —  $V^{+3}$ ;  $\text{---}$ —  $V_2(OH)_2^{+4}$ ;  $\bullet$ —  $VO^+$ ;  $\text{---}$ —  $VOH^{+2}$ ; — pH

Як видно з рис. 3, у рівновазі з осадом чотиривалентних сполук ванадію знаходяться тривалентні сполуки ванадію, серед яких вміст іонів  $VO^+$ ,  $V(C_2O_4)_2^-$  та оксалату ванадилу залишається практично постійним та знаходиться на досить високому рівні.

Отже, таку систему не можна вважати стабільною. Можливо припустити, що вона є перехідною, і формування стабільних амонію ванадатів(ІУ) здійснюється через утворення сімейства гідроксилізованих поліванадатів(ІУ). Таке припущення можливо вважати гіпотетичним механізмом досліджуваного процесу.

На користь такого припущення свідчать дані про лабільність ванадієвих сполук. Є відомості про властивості більшості сполук згаданих гомологічних рядів у формі різноманітних комплексів. Це свідчить про їх нестабільність у незв'язаному вигляді. Поодинокі відомості є про деякі сполуки, наприклад:  $(NH_4)_2VO_3$  [7],  $(NH_4)_2V_4O_9$  [3,8],  $(NH_4)_2V_6O_{13}$  [9],  $VO(OH)_2$  [9,10,11]. Про можливість синтезу останнього із розбавлених розчинів солей ванадилу при pH ~4 повідомляється у [12]. При pH 8 – 10 гідроксид ванадилу (перша сполука гомологічного ряду  $V_nO_{2n-1}(OH)_2$ ) розчинюється з утворенням солей поліванадистої кислоти  $H_2V_4O_9$  або  $H_2V_2O_5$ .

Наведено вище різницю у властивостях сполук гомологічних рядів  $V_nO_{2n-1}(OH)_2$  та  $(NH_4)_2V_nO_{2n+1}$  ілюструють закономірності зміни

питомої енергії Гіббса сполук обох рядів при збільшенні порядкового номера речовини (рис. 4).

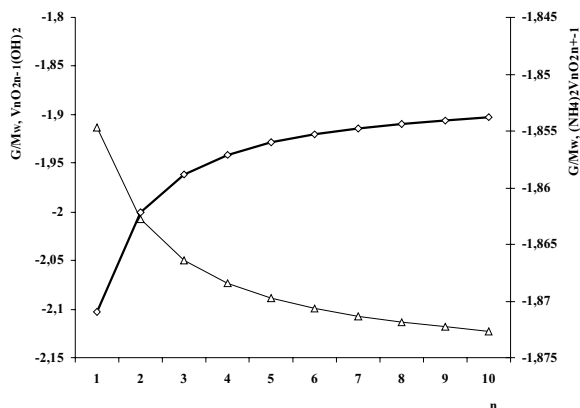
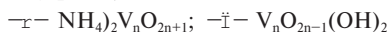


Рис. 4. Зміни питомої енергії Гіббса сполук у гомологічних рядах поліванадатів, n – порядковий номер сполуки у гомологічному ряді (відповідає кількості атомів ванадію):



Як видно з рис. 4, найнижчою питомою енергією Гіббса характеризується  $\text{VO}(\text{OH})_2$  – перша сполука гомологічного ряду гідроксил-вмісних поліванадатів(IV). Збільшення порядкового номера сполуки у гомологічному ряді  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}(\text{OH})_2$  призводить до збільшення питомої енергії Гіббса відповідної речовини. Прирошення згаданого показника від сполуки до сполуки у гомологічному ряді, як видно з рис. 4, зменшується за логарифмічною залежністю. Така закономірність, зумовлена співвідношенням енергій Гіббса та молекулярних мас вказаних речовин, забезпечує можливість утворення та одночасного існування сімейства сполук від V до  $\text{V}_{10}$ .

У гомологічному ряді  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$  при збільшенні порядкового номера сполуки питома енергія Гіббса відповідної речовини, як видно з рис.4, зменшується за експоненціальним законом з відповідним зменшенням прирощення згаданого показника від сполуки до сполуки. Величина прирощення питомої енергії Гіббса сполук від V до  $\text{V}_{10}$  у цьому ряді на порядок нижче цього показника у гомологічному ряді  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}(\text{OH})_2$ . Таким чином, такі кількісні закономірності зумовлюють можливість існування з термодинамічної точки зору тільки однієї сполуки з відповідного гомологічного ряду з найменшим порядковим номером та найбільшою питомою енергією Гіббса.

Отже різниця термодинамічної поведінки сполук згаданих гомологічних рядів зумовлюється різними закономірностями зміни питомої енергії Гіббса обох рядів при збільшенні порядкового номера речовини, тоді як енергія Гіббса усіх сполук при цьому монотонно зменшується за лінійним законом.

В усіх, описаних вище, імітаційних експериментах у складі твердої фази поліванадати(III) загальної формули  $\text{V}_n\text{O}_{n-1}(\text{OH})_{n+2}$ , не утворювалися тому що, їх формування одночасно з іншими компонентами бази даних твердих ванадієвих компонентів неможливо з термодинамічної точки зору.

Але в деяких дослідженнях, як показано вище [3], вказується на утворюється осаду, який відповідає формулі  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ . Це є четвертою сполукою у гомологічному ряді загальної формули  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ . Дійсно, при виключенні з розрахунку усіх сполук гомологічного ряду  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ , крім четвертої спостерігається утворення тетраванадату(IV) амонію (рис. 5).

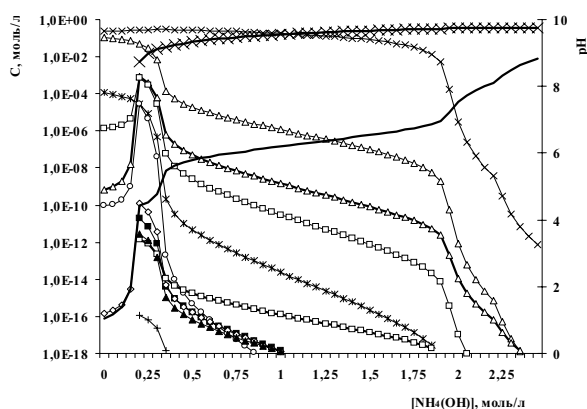


Рис. 5. Рівноважні концентрації розчинених та твердих компонентів при утворенні осаду тетраванадату амонію:  $\diamond - \text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ;  $\blacksquare - \text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ;  $\triangle - \text{V}^{+3}$ ;  $\nabla - \text{V}_2(\text{OH})_2^{+4}$ ;  $\times - \text{VO}^+$ ;  $+$   $\text{VOH}^{+2}$ ;  $\blacktriangle - (\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ ; — pH

Як видно з рис. 5, за мірою додавання гідроксиду амонію вміст катіону  $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$  швидко знижується. За рахунок цього підвищується вміст аніона  $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  на фоні незначного скачкоподібного підвищення рівня катіону  $\text{VO}^+$ . Все це відбувається при першому еквівалентному перетині на кривій водневого показника при pH 5. При подальшому додаванні гідроксиду амонію вміст аніона  $\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  починає поступово знижуватися, ймовірно, за рахунок утворення тетраванадату амонію, вміст якого синхронно підвищується.

Але немає задовільного з термодинамічної точки зору пояснення утворення четвертої сполуки гомологічного ряду  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$  в реальних умовах. Скоріше за все на практиці утворюється суміш сполук від  $\text{V}_1$  до  $\text{V}_{10}$  у різному співвідношенні, середня молекулярна маса яких співпадає зі значенням четвертої сполуки. Отже мова може йти про певний набір квазірівноважних станів у системі. Розрахункова крива зміни водневого показника, зображена на рис. 5, досить задовільно співпадає з реальною кривою, що свідчить на користь зробленого припущен-

ня.

Концентрації інших ванадієвмисних катіонів, позначених на рис. 5, знаходяться на рівні  $10^{-17}$ – $10^{-7}$  моль/л, і тому практичного впливу на характер встановлених рівноваг не мають.

Таким чином, примусово прийняті умови розрахунку рівноважного складу системи для утворення тетраванадиту амонію відтворюють протікання процесу, що описано у деяких дослідженнях. Таким чином, при цьому досягається деякий квазірівноважний стан. Тобто, при такому складі компонентів система не досягла найменшого мінімуму енергії Гіббса.

Отже, при зміні складу компонентів цієї квазістаціонарної системи, у якій тверда фаза знаходиться у рівновазі з розчином ванадієвих компонентів, безумовно відбудуться зміни у складі осаду. Це може бути пов'язано, наприклад, з відокремленням осаду від розчину, та його промиванням. В результаті утвориться нова термодинамічна система, яка буде рухатися у напрямку мінімізації потенціалу Гіббса шляхом зміни складу системи. При цьому, напевно, зміниться склад осаду, що треба враховувати при синтезі ванадієвих сполук.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 58689 Україна, МПК<sup>7</sup> 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. Колесник К.В., Мисов О.П., Калашиников С.Г. Рівноважні процеси утворення поліванадатів. 1. Рівновага у системі  $V_2O_5-H_2O-H_2C_2O_4$  // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 4. – С.119-123.

3. Crow J.K. On Hypovanadic Oxide (Vanadium Tetroxide), and its compounds // J. of the Chemi Soc. – 1876. – Vol.30. – P.453-462.

4. Sathyanarayana D.N, Patel C.C. Studies on oxovanadium (IV) oxalate hydrates // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1965. – Vol.27. – P.297-302.

5. Получение и диагностика нанодисперсной системы комплекса оксованадия(V) / И.М. Черненко, О.П. Мысов, О.Ю. Олейник, А.И. Ивон // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. – Т.8. – № 4. – С.983-991.

6. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика: Пер. с англ. / Ред. Д.И. Зубарева. – М.: Наука, 1982. – 584 с.

7. Elsbawy Khaled M., El-Newehy Mohamed H. Synthesis, narrow range of titanium-doping, thermal and crystal structure features of Ti (IV)-doped-bismuth-vanadates aurivillius ferroelectrics // Der Chemica Sinica. – 2010. – Vol.1. – № 1. – P.45-56.

8. Абрамычева Н.Л., Архангельская О.В. Практическое пособие по общей и неорганической химии для студентов нехимических специальностей / Ред. С.Ф. Дунаева. – М.: МГУ., 2003. – 178 с.

9. Davidson G., Carpenter John H., Clark Stephen J. Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds. – Royal Society of Chemistry, 1992. – 472 p.

10. Плетнёв Р.Н., Губанов В.А., Фотиев А.А. ЯМР в оксидных соединениях ванадия. – М.: Наука, 1979. – 128 с.

11. Slotvinsky-Sidak I.I. Vanadiumoxide: Darstellung, Eigenschaften, Anwendung. – Berlin: Akademie-Verlag, 1983. – 250 s.

12. Музгин В.Н., Халезина Л.Б., Золотавин В.Л. Аналитическая химия ванадия. – М: Наука, 1981. – 216 с.

Надійшла до редакції 8.07.2013