



Физико-химические свойства и экологический аспект кристаллических ортованадата железа (III), метаванадатов железа (III), меди (II) и свинца (II)

А.А. Уваров*, И.А. Бутько, Н.А. Литова

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново,
Россия

*E-mail: al.uvarov.isuct@yandex.ru

Аннотация. В работе получены ортованадат железа (III), метаванадаты железа (III), меди (II) и свинца (II), исследовано отношение полученных веществ к концентрированным кислотам – серной, соляной, азотной и ортофосфорной, щелочам, водным растворам хлора, брома и йода, некоторым халькогенам, оксидам алюминия и магния. Экспериментально определены температуры плавления, плотности кристаллических веществ, растворимость в воде. Впервые проведён ИК-спектроскопический анализ соединений методом нарушенного полного внутреннего отражения. На основе полученных данных, сделаны выводы о структуре и химических свойствах веществ, а также наиболее опасных соединениях, получаемых при взаимодействии с кислотами, щелочами и галогенами.

Ключевые слова: ванадаты, ортованадаты d- и p-элементов, метаванадаты двух- и трёхвалентных металлов.

Physico-chemical properties and ecological aspect of crystalline iron (III) orthovanadate, iron (III), copper (II) and lead (II) metavanadate

A.A. Ougaroff*, I.A. Butko, N.A. Litova

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

*E-mail al.uvarov.isuct@yandex.ru

Abstract. In the work, iron (III) orthovanadate, iron (III), copper (II) and lead (II) metavanadates were obtained, the ratio of the obtained substances to concentrated acids – sulfuric, hydrochloric, nitric and orthophosphoric, alkalis, aqueous solutions of chlorine, bromine and iodine, some chalcogens, aluminum and magnesium oxides was studied. Melting temperatures, densities of crystalline substances, solubility in water have been experimentally determined. IR spectroscopic analysis of compounds by the method of disturbed total internal reflection was carried out for the first time. Based on the data obtained, conclusions are drawn about the structure and chemical properties of substances, as well as the most dangerous compounds obtained by interacting with acids, alkalis and halogens.

Keywords: vanadates, orthovanadates of d- and p-elements, metavanadates of divalent and trivalent metals.

1. Введение

Применять ванадий в металлургии в качестве легирующих добавок стали еще в конце XIX столетия. Возможность использования самого металла и сплавов на его основе появилась значительно позднее – после освоения производства чистого металла. Наиболее потребляемыми видами продукции являются пентаоксид ванадия и феррованадий 80% (FeV 80%) [1].

До 87% ванадия используют в черной металлургии как эффективную легирующую добавку при производстве сталей различного сортамента. Примерно 8% применяют в цветной металлургии в виде 4-алюминий-ванадиевых сплавов (Ti-6Al-4V) для легирования конструкционных материалов на основе титана, применяемых в авиастроении и космической технике [1].

Ванадаты элементов I–III групп используются для получения люминофоров с белым свечением и со свечением в любом диапазоне видимого света, для применения в ртутных лампах высокого и низкого давления. В частности, ортованадат железа (III) теоретически может использоваться в качестве высокоактивного гетерогенного фентоноподобного катализатора для дегидратации пигмента оранжевого II ($C_{16}H_{11}N_3O_3$) [1,2].

2. Постановка задачи (Цель исследования)

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств кристаллических ортованадат железа (III), метаванадаты железа (III), меди (II), свинца (II), систематизации информации о данных веществах, анализ появления возможных химически-опасных веществ, образующихся в результате реакции взаимодействия ванадатов с кислотами, щелочами и галогенами.

Исходя из цели, поставлены следующие задачи: получить ортованадат железа (III), метаванадаты железа (III), меди (II), свинца (II); исследовать структуру кристаллических веществ с помощью ИК-спектроскопии; составить химические реакции процессов, наблюдавшихся при взаимодействии ванадатов с кислотами, щелочами и водными растворами галогенов.

3. Методы и материалы исследования

В работе использовались методики приготовления порошкообразных кристаллических веществ [3]. По синтезу все вещества использовали в стехиометрических соотношениях.

Ортованадат железа (III) получали сплавлением оксида железа (III) с оксидом ванадия (V). Сплавление проводили в муфельной электропечи при температуре $t = 751-753^{\circ}\text{C}$ в фарфоровом тигле на протяжении 8 минут. Полученное вещество имеет вид красно-коричневых порошкообразных кристаллов с тёмно-фиолетовым оттенком.

Метаванадат железа (III) получали путём кипячения оксида ванадия (V) в растворе хлорида железа (III). Время кипячения составляло 9-10 минут при температуре горелки порядка 350°C до изменения окраски раствора и осадка с жёлтого на жёлто-коричневый цвет, продолжая процесс ещё 1 минуту с последующим высушиванием на воронке Бюхнера. Вещество имеет вид светло-жёлто-коричневых порошкообразных кристаллов. Для получения $\text{Fe}(\text{VO}_3)_3$ использовали 7% раствор хлорида железа (III) с $\rho = 1.058$ г/мл.

Метаванадат меди (II) получали путём сплавления оксида ванадия (V) с оксидом меди (II). Сплавление проводили в муфельной электропечи при температуре $t = 751-753^{\circ}\text{C}$ в фарфоровом тигле на протяжении 2 минут. Полученное вещество имеет вид буро-жёлтых порошкообразных кристаллов с бледно-фиолетовым оттенком.

Метаванадат свинца (II) получали путём реакции ионного обмена нитрата свинца (II) (допускается использование иной растворимой соли Pb^{2+}) и свежеприготовленного метаванадата аммония при температуре 23°C . После выпадения осадка его высушили на воронке Бюхнера. Метаванадат свинца (II) имеет вид ярко-жёлтых вязких полу-монокристаллических структур. Использовали 7% раствор нитрата свинца (II) с $\rho = 1.063$ г/мл, 7% свежеприготовленный раствор метаванадата аммония с $\rho = 1.071$ г/мл.

Для исследования химических свойств ванадатов использовали концентрированные кислоты и щёлочи [7]: $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 93\%$, $\rho = 1.834$ г/мл; $\omega(\text{HNO}_3) = 25\%$, $\rho = 1.136$ г/мл; $\omega(\text{HCl}) = 36\%$, $\rho = 1.182$ г/мл; раствор NaOH с $\rho = 1.349$ г/мл; раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с $\rho = 1.349$ г/мл.

4. Полученные результаты

4.1. ИК-спектроскопический анализ полученных веществ

ИК-спектроскопический анализ проводили на ИК-Фурье-спектрометре SIMADZU IRAffinity-1S методом нарушенного полного внутреннего отражения. Установлено, что колебания волны 986 см^{-1} в FeVO_4 , 956 см^{-1} в $\text{Fe}(\text{VO}_3)_3$, 957 см^{-1} в $\text{Cu}(\text{VO}_3)_2$ соответствует валентным колебаниям V-O-Me (где Me: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) в тетраэдре (рисунок 1). Для всех веществ характерны валентные колебания фрагментов структуры O-V-O, составляющих диапазон от 552 до 779 см^{-1} [4], а также близкие значения максимальных пиков: от 1054 см^{-1} у ортованадата железа (III), 1057 см^{-1} у метаванадата меди (II), 1058 см^{-1} у метаванадата свинца (II) до 1072 см^{-1} у метаванадата железа (III), что подтверждает их схожие между собой химические свойства за счёт V^{+5} в составах веществ. Искажения в полосах могут быть связаны с гидратационными молекулами воды, находящимися в составе ванадатов.

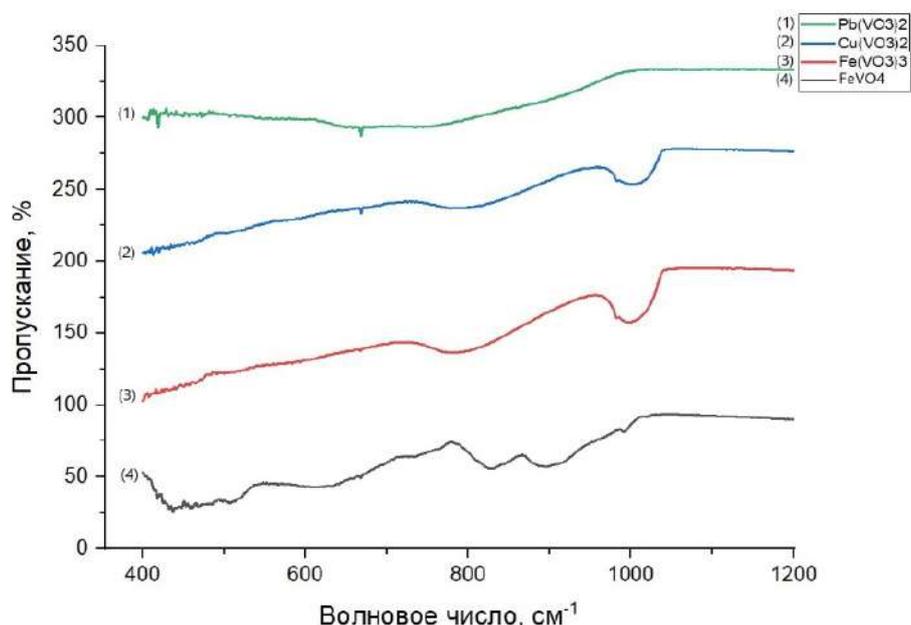


Рисунок 1. ИК-спектры синтезированных кристаллических веществ.

Пики метаванадата меди (II) и железа (III) на полосе в 728 см^{-1} могут свидетельствовать о подтверждении нахождения в их составе VO_3^- одинаковой пространственной структуры V-O. Установлено, что данные соединения имеют

практически идентичные значения волнового числа: 956 см^{-1} для метаванадата железа (III) и 957 см^{-1} для метаванадата меди (II), а также одинаковый пик в области 728 см^{-1} , что подтверждает тетраэдрическую форму структур O-V-Me.

По результатам анализа можно сделать вывод о нахождении в составе данных веществ тетраэдрических структур VO_4^{3-} - VO_3^- , схожих связей ванадий-кислород. Максимальные пики увеличиваются в ряду $\text{FeVO}_4 - \text{Cu}(\text{VO}_3)_2 - \text{Pb}(\text{VO}_3)_2 - \text{Fe}(\text{VO}_3)_3$. Установлено пространственное расположение атомов в молекулах ванадатов: FeVO_4 имеет в своей структуре тетраэдр VO_4^{3-} с вершиной V^{+5} [5] и нижним центром основания Fe^{3+} , соединённый с кислородом. $\text{Cu}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$ представлены со схожей ориентацией атомов, где по бокам молекулы сформированы тетраэдры VO_3^- с вершиной V^{+5} , один атом кислорода входит в структуру O-Me-O (где Me: Pb^{2+} , Cu^{2+}). $\text{Fe}(\text{VO}_3)_3$ характеризуется тремя тетраэдрами, связь метаванадат-анионов и Fe^{3+} происходит за счёт системы V-O-Fe.

4.2. Физические свойства

В работе определена температура плавления полученных порошкообразных кристаллов, плотность при $t=23^\circ\text{C}$, растворимость метаванадатов меди (II) и свинца (II) в воде при $t=23^\circ\text{C}$, нагревании ($t=200\text{-}400^\circ\text{C}$). Экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физические свойства веществ.

Вещество	Формула	Цвет/агрегатное сост.	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ρ , г/мл	$S_{\text{вода}}$	
					при нагревании	без нагревания
Ортованадат железа (III)	FeVO_4	Фиолетово-красные порошкообразные кристаллы с тёмным оттенком	908 ± 6.12	3.082 ± 0.55	Не растворяется	
Метаванадат железа (III)	$\text{Fe}(\text{VO}_3)_3$	Оранжевые порошкообразные кристаллы	812 ± 1.96	2.344 ± 0.49	Не растворяется	
Метаванадат меди (II)	$\text{Cu}(\text{VO}_3)_2$	Коричнево-оранжевые порошкообразные кристаллы	812 ± 1.96	4.085 ± 0.73	Частичное растворение	Не растворяется
Метаванадат свинца (II)	$\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$	Ярко-жёлтые вязкие порошкообразные кристаллы	855 ± 2.23	3.964 ± 0.96	Частичное растворение	Не растворяется

Установлено, что в 100 мл дистиллированной воды растворяется ($S_{\text{вода}}$) метаванадата меди (II) при нагревании на газовой горелке порядка $3.75 \cdot 10^{-3}$ г, что соответствует следующей растворимости $S_{\text{Cu}(\text{VO}_3)_2} = 1.43 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворимость метаванадата свинца (II) при нагревании по массе равна метаванадату меди (II), что соответствует растворимости $S_{\text{Pb}(\text{VO}_3)_2} = 9.26 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Данные вещества малорастворимы в воде, следовательно, являются осадками, что и подтверждают наблюдения. Для растворов метаванадатов меди (II) и свинца (II) рассчитаны значения рН. В расчёте использовалась $K_a(\text{HVO}_3) = 4.77 \cdot 10^{-6}$ [6]. Результат составил $\text{pH}_1 = 6.426$ и $\text{pH}_2 = 5.901$ соответственно.

При определении температуры плавления использовалась муфельная печь с температурным максимумом в $900 \pm 10^\circ\text{C}$. Основываясь на данных, приведённых в справочниках о температурах плавления ортованадата железа (III) [7] и теоретических расчётах на метаванадаты железа (III), меди (II) и свинца (II), фиксировали изменения агрегатного состояния веществ по мере увеличения температуры в муфельной печи на $15\text{-}20^\circ\text{C}$.

Выявлено, что значение температуры плавления FeVO_4 значительно выше, чем то, что приводится в справочной литературе [6]. Температурные значения $\text{Fe}(\text{VO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{VO}_3)_2$ практически идентичны, результат был зафиксирован одновременно, оба вещества начали плавиться при разнице температуры в $2\text{-}3^\circ\text{C}$, с учётом погрешности приведённые в работе значения согласуются между собой.

Плотность кристаллических веществ определяли методом вытесненной жидкости с помощью откалиброванного пикнометра объёмом 50 мл. Соответственный объём веществ составил $0.14 \pm 0.01 \text{ см}^3$ (ортованадат железа (III)), $0.12 \pm 0.01 \text{ см}^3$ (метаванадата железа (III)), $0.14 \pm 0.01 \text{ см}^3$ (метаванадата меди (II)), $0.11 \pm 0.01 \text{ см}^3$ (метаванадата свинца (II)). Таким образом, в ряду $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{VO}_3)_2 - \text{FeVO}_4 - \text{Fe}(\text{VO}_3)_3$ плотность ванадатов уменьшается.

4.3. Химические свойства

4.3.1. Взаимодействие с кислотами.

Наиболее устойчивые формы ванадия в кислой среде: при $\text{pH}=0\text{-}3$, $\lg[\text{V}] > -4$ моль/л – $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$; при $\text{pH}=0\text{-}3$, $\lg[\text{V}] > -4$ моль/л – VO_2^+ ; при $\text{pH}=3\text{-}6$, $\lg[\text{V}] > -4$ моль/л – $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$; при $\text{pH}=6\text{-}6.5$, $\lg[\text{V}] > -4$ моль/л – $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ [8].

Ортованадат железа (III)



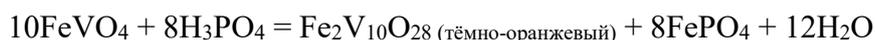
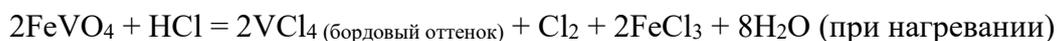
Реакция возможна при концентрации ортованадата $C > 0.005$ моль/л и $\text{pH} < 2.5$.



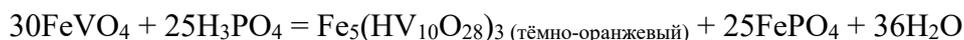
Условия: $C < 0.005$ моль/л и $\text{pH} < 4.5$.



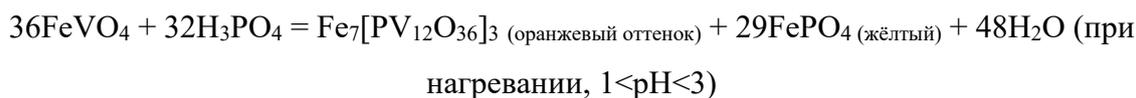
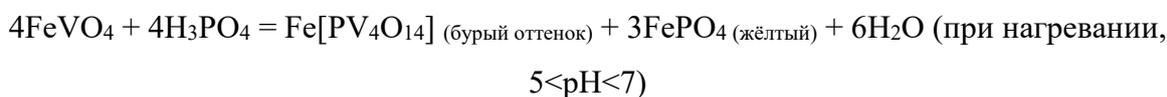
Условия: $C > 0.005$ моль/л и $\text{pH} < 2$.



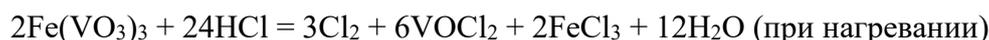
Условия: $5 < \text{pH} < 7$.



Условия: $C > 0.00025$ моль/л и $2.7 < \text{pH} < 5$.



Метаванадат железа (III)

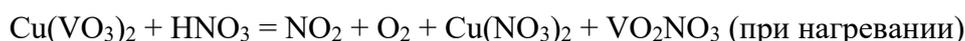
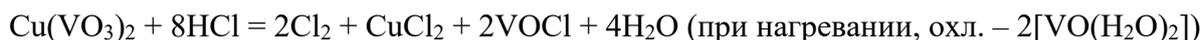


Образование ванадил-катионов обусловлено малой концентрацией метаванадата железа (III) в растворе, $C < 0.0005$ моль/л.

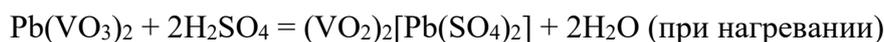


Условия: $C < 0.00025$ моль/л и $2.7 < \text{pH} < 5$.

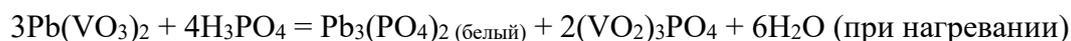
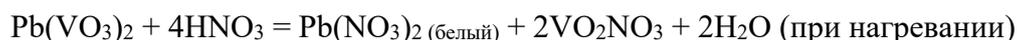
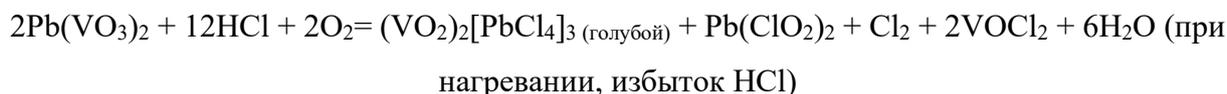
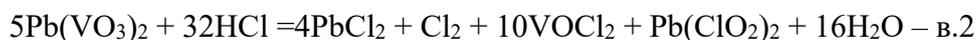
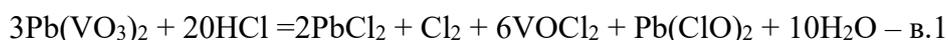
Метаванадат меди (II)



Метаванадат свинца (II)

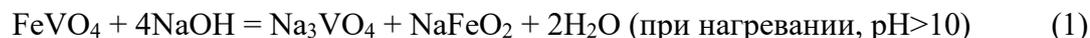


В зависимости от молярного соотношения $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2:\text{HCl}$, реакция пойдёт по одному из вариантов: 1, 2.



По результатам эксперимента установлено, что все вещества не взаимодействуют с азотной кислотой без нагревания. Ортованадат железа (III) постепенно растворяется в ортофосфорной кислоте, метаванадат железа (III) растворяется в серной кислоте без нагревания и полностью в соляной кислоте при нагревании. Метаванадат меди (II) постепенно растворяется в серной и соляной кислотах при нагревании, увеличение вязкости раствора наблюдалось при взаимодействии с ортофосфорной кислотой при нагревании. Метаванадат свинца (II) постепенно растворяется в серной кислоте при любых условиях и соляной кислоте при нагревании. Наиболее стабильными являются ионы: $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$; $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$; $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+$; VO^{2+} ; VO_2^+ .

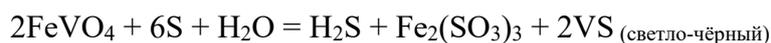
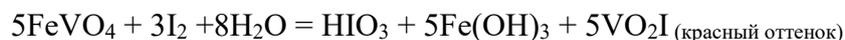
4.3.2. Взаимодействие с растворами щелочей



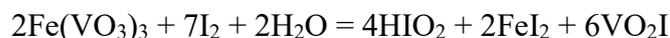
Экспериментально установлено, что все кристаллические вещества не взаимодействуют с гидроксидом натрия без нагревания; абсолютно инертны к раствору гидроксида бария. При длительном нагревании наблюдали растворение вещества в реакции (1), (2) и (3)

4.3.3. Взаимодействие с водными растворами галогенов и халькогенами

Ортованадат железа (III)

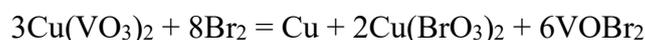


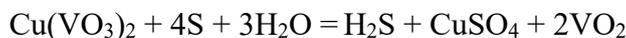
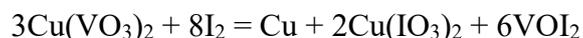
Метаванадат железа (III)



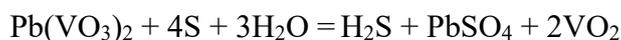
Метаванадат меди (II)

В зависимости от молярного соотношения $\text{Cu}(\text{VO}_3)_2:\text{Cl}_2$, реакция пойдёт по одному из вариантов: 1, 2.





Метаванадат свинца (II)



Установлено, что все вещества не проявляют никакой химической активности в среде холодных водных растворов галогенов. Осаждение металла происходит только в реакциях взаимодействия метаванадата меди (II) с водными растворами Br_2 и I_2 при нагревании. Ортованадат железа (III) обесцвечивает бромную воду в течение 1.5 минут. При сплавлении с серой метаванадата железа (III) и метаванадата свинца (II) происходит постепенное плавление кристаллических веществ. Салатовый цвет раствор приобретает благодаря гексаакваванадил-катионам $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [9].

5. Выводы

По результатам ИК-спектроскопического анализа установлено, что V^{+5} в ортованадате железа (III), метаванадатах железа (III), меди (II) и свинца (II) находится в тетраэдре (VO_4^{3-} , VO_3^-).

В ряду $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{VO}_3)_2 - \text{FeVO}_4 - \text{Fe}(\text{VO}_3)_3$ уменьшается плотность веществ; $\text{FeVO}_4 - \text{Pb}(\text{VO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{VO}_3)_2/\text{Fe}(\text{VO}_3)_3$ уменьшается температура плавления. Ортованадат железа (III) и метаванадат железа (III) не растворимы в воде, растворимость метаванадата меди (II) и свинца (II) при нагревании составляет $3.75 \cdot 10^{-3}$ г/100 мл дистиллированной воды. Растворы являются слабокислыми (pH = 5.9-6.4).

Все вещества не взаимодействуют без нагревания с азотной кислотой, инертны к растворам щелочей и не взаимодействуют с водными растворами галогенов. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о наиболее опасных веществах, получающихся в ходе взаимодействия ортованадата железа (III), метаванадатов железа (III), меди (II) и свинца (II):

Таблица 2. Наиболее опасные соединения, образующиеся при кислотном основном взаимодействии ванадатов, а также с водными растворами галогенов.

Формула	Плотность, г/мл	ПДК (мг/л)	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
FeCl ₃	2.8	0.3 (1) <в>	Орг. окр	3
Pb(ClO) ₂	3.89	0.01	С.-т.	2
Cu(ClO ₃) ₂	S=141 г /100 мл	1 <в>	С.-т.	3
Fe(BrO) ₃	Нет данных	0,01 <к>	С.-т.	1
Cu(IO ₃) ₂	5.241	0.125	С.-т.	2
Pb(IO ₄) ₂	6,5	0.0675	С.-т.	2
Сульфиды и H ₂ S	ρ(H ₂ S) = 1.521 г/л	0.05	Орг., зап.	4
Ванадий и его оксиды	4.34 – 6.11	0.1	С.-т.	3
Фосфаты	2.1 – 6.29	3.5	Орг.	3

Величины нормативов приведены в мг вещества на 1 л воды (мг/л) [11].

Приведена растворимость вещества (г) на 100 мл воды. Используются следующие обозначения: <в> - для неорганических соединений, в том числе переходных элементов, с учетом валового содержания всех форм; <к> - канцерогены.

Указан лимитирующий показатель вредности (графа 5), по которому установлены нормативы: с.-т. - санитарно-токсикологический; орг. - органолептический с расшифровкой характера изменения органолептических свойств воды; (зап. - изменяет запах воды, окр. - придает воде окраску).

Результаты работы могут иметь важное значение при определении оптимальных рабочих параметров получения соединений, систематизации информации о них, мониторинга экологической обстановки и выявления ванадатов по продуктам соответствующих реакций с кислотами, щелочами и галогенами.

Благодарности

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы

1. Частные реакции ванадия / сост.: Г.Н. Амелина, И.И. Жерин. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 22 с.
2. Deng Jingheng, Jiang Jingyuan, Zhang Yuanyuan. Applied Catalysis B: Environmental. – 2008. – № 84. – P. 468-473.
3. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 623 с.
4. Красильников, В.Н., Слепухин В.К. Аналитика и контроль. – 2006. – Т 10. – № 2. – С. 189-194.
5. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 153 с.
6. Лидин, Р.А. Константы неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко; под ред. Р.А. Лидина. – 3-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2008. – 685 с.
7. Лазарев, А.И. Справочник химика-аналитика / А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев, Е.Ф. Яковлева. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
8. Викторов, В.В. Свойства ванадатов в водно-солевых системах и их практическое применение / В.В. Викторов, Т.П. Сирина, Т.И. Красненко, Г.В. Соловьев. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. пед. ун-та, 2015. – 136 с.
9. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. Под общ. ред. А.Т. Пилипенко. – 5-е изд., – Киев: Наук. думка, 1987. – 348 с. – 828 с.
10. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 30.04.2003 N 78 (в ред. от 13.07.2017) «О введении в действие ГН 2.1.5.1315-03» (вместе с «ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы», утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 27.04.2003).