

П. БАЙДАЛА, В. С. СМУРОВА, Е. А. ТОРЧЕНКОВА,
академик В. И. СПИЦЫН

ОБ УРАНМОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЕ И ЕЕ АММОНИЙНОЙ СОЛИ

Гетерополисоединения четырехвалентного церия и тория известны давно (^{1, 2}). Работами последних лет установлено, что по своим химическим свойствам они составляют особую группу гетерополикомплексов. Естественно ожидать, что появление новых представителей этой группы гетерополикомплексов позволит более широко охарактеризовать их общие свойства и объяснить причины столь резкого отличия от известных гетерополисоединений насыщенного ряда. В связи с изоморфизмом многих соединений тория и четырехвалентного урана следовало предполагать, что последний также проявит склонность к образованию гетерополикомплексов, и это, действительно, удалось нам доказать синтезом уранмолибденового комплекса. Изучение свойств нового соединения подтвердило принадлежность его к группе гетерополикомплексов тория и церия четырехвалентного.

Получение уранмолибденовой кислоты (УМК) проводилось по следующей методике: к 1 л 20% раствора парамолибдата аммония в круглодонной колбе с обратным холодильником (для избежания потерь аммиака) при 65—75° С добавлялось в течение нескольких минут 400 мл 5% раствора сульфата урана (или в виде суспензии основной соли). Образуется коричневый осадок, который при перемешивании сравнительно быстро исчезает и раствор приобретает зеленую окраску. После длительного выдерживания при названной температуре выпадает осадок желто-карминного цвета, представляющий смесь нескольких веществ. Спустя 20 час. стояния осадок отсасывают и растворяют в 1 л воды, перемешивая суспензию со смолой КУ-2 или КУ-23 в Н⁺-форме. Полученный раствор пропускается через колонку, наполненную тем же катионитом в Н⁺-форме. Элюат проверяется на отсутствие аммиака по реактиву Несслера. К собранному раствору при перемешивании вливают струей (быстро) равный объем 60% H₂SO₄. После 2 час. стояния осадок кристаллической УМК отсасывался на стеклянном фильтре, отмывался концентрированной азотной кислотой 6—8 раз и затем эфиром 6—8 раз. Выход УМК составил более 30% от теоретического.

Осадок УМК — желто-карминного цвета, но при стоянии на воздухе в течение недели легко зеленеет. УМК легко растворима в воде и некоторых полярных органических растворителях, а также в низших спиртах и ацетоне.

На основании данных анализа, УМК следует приписать формулу H₈[UMo₁₂O₄₂] · 18H₂O. Результаты анализа совпадают с рассчитанными по этой формуле.

Анализ на содержание урана проводился пероксидным методом (³) после разложения УМК кипячением со щелочью, молибден определялся весовым способом (⁴). Количество воды устанавливалось по потере веса при прокаливании (500°) с учетом процесса окисления UO₂ до UO_{2,9} (⁵), после разложения комплекса. Сравнение межплоскостных расстояний УМК (табл. 1) с результатами для цери- и торимолибденовой кислот (⁶) (ЦМК и ТМК) показывает наличие изоморфизма между данными соединениями.

Синтез аммонийной соли уранмолибденовой кислоты (УМА) целесооб-

разно проводить только исходя из кислоты, так как иначе не исключена возможность загрязнения соли побочными соединениями. При нейтрализации УМК избытком аммиака с последующим добавлением нитрата аммония из раствора выпадают крупные гексагональные кристаллы, которые

в течение 10—15 мин. превращаются в мелкие иглы соли $(\text{NH}_4)_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Данные анализа совпали с рассчитанными по формуле.

При добавлении УМК к нагретому до 90° 20% раствору парамолибдата аммония образуются крупные кристаллы гексагидрата $(\text{NH}_4)_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, изоморфного с $(\text{NH}_4)_8[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, что следует из сопоставления данных табл. 1 с результатами работы (6).

Анализ кривых нейтрализации свежеприготовленного раствора УМК (рис. 1, 1) показывает один скачок при добавлении 8 эквивалентов щелочи, что дает право рассматривать ее восьмиосновой. В случае добавления большо-

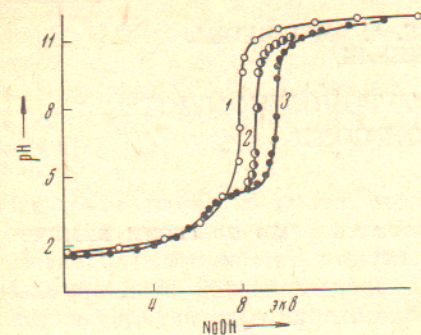


Рис. 1. Потенциометрическое титрование $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ растворов 0,1 N NaOH. $C = 2 \cdot 10^{-3}$ M. 1 — после растворения и через день; 2 — через 13 дней; 3 — через 45 дней

го избытка 0,1 N NaOH нет признаков разложения комплекса в щелочной среде. Так, например, титрование отдельной пробы 2 N NaOH до $\text{pH} \sim 14$ приводит под действием высокой концентрации ионов натрия к выпадению натриевой соли УМК желто-оранжевого цвета, которая только после 2 час. нахождения в растворе ($\text{pH} \sim 14$) начала медленно разлагаться с выделением двуокиси урана черного цвета. При нагревании в щелочной среде УМК разлагается быстро.

Во время стояния раствор УМК медленно разлагается, что видно из кривых 2, 3, рис. 1, при этом раствор меняет окраску. Вероятнее всего, разложение УМК происходит с образованием комплекса ненасыщенного ряда. Небольшой скачок в слабокислой среде (см. кривую 2, 3, рис. 1) можно объяснить переходом октамолибденовой кислоты в парамолибдат.

Спектрофотометрическое исследование раствора УМК (рис. 2) показывает, что свободная кислота (кривая 2) имеет плечо поглощения в области 235—245 м μ , которое с повышением pH переходит в максимум.

Изменение светопоглощения в зависимости от pH и наличие изобестической точки (238 м μ , $\epsilon = 3,6 \cdot 10^4$) доказывает существование двух разных форм аниона — явление, ранее отмеченное для ЦМК и ТМК. При измерении

светопоглощения растворов различной кислотности во времени установлено, что экстинкция меняется ниже pH 3,6 и выше pH 10,5. В области pH 3,6—10,5 экстинкция в течение 35 дней остается постоянной, что указывает на устойчивость аниона УМК в данной области pH.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий уранмолибденовой кислоты и ее аммонийной соли

$\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
I/I_0	d, A	I/I_0	d, A
>100	10,63	22	10,27
85	8,06	56	9,69
24	7,03	62	9,09
29	4,50	100	8,56
20	4,02	11	3,58
95	3,49	31	3,25
32	3,33	75	3,20
100	3,22	4	3,14
50	3,16	9	3,11
78	3,15	38	3,04
20	2,96	16	2,99
17	2,93	9	2,88
22	2,85	9	2,82
44	2,76	9	2,68
24	2,69	11	2,57
39	2,65	8	2,45
27	2,54	14	2,38
44	2,48	6	1,94
15	2,12	11	1,88

Исследование термического обезвоживания УМК (рис. 3) показало, что удаление воды начинается при 40° и достигает максимума около 120°. Область устойчивости безводной кислоты $H_8[UMo_{12}O_{42}]$ точно не определена, так как разложение комплекса наступает ранее удаления последних молей гидратной воды. С повышением температуры до 170° гетерополи-кислота продолжает терять воду и состав ее уже не соответствует формуле $H_8[UMo_{12}O_{42}]$.

На основании этих результатов, УМК следует считать термически малоустойчивой. Из кривой обезвоживания видно, что оставшийся приблизительно 1 моль воды уходит с заметным опозданием. Объяснить это можно только тем, что разложение комплекса происходит одновременно с удалением гидратной воды, но

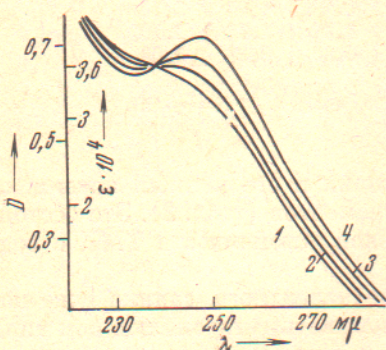


Рис. 2

Рис. 2. Спектры светопоглощения $[UMo_{12}O_{42}]^{8-}$ в зависимости от pH. $C = 1,8 \cdot 10^{-5} M$. 1 — pH 1,8; 2 — pH 3,6; 3 — pH 6,2; 4 — pH 10,5

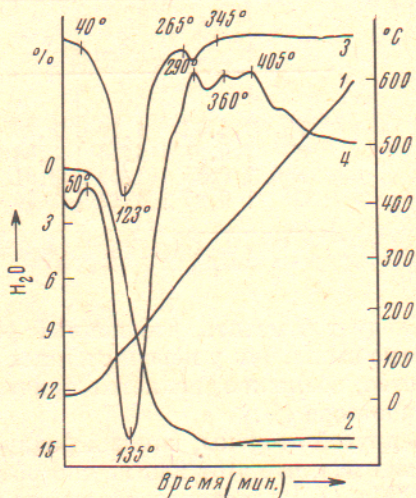


Рис. 3

Рис. 3. Дериватограмма УМК (скорость нагревания 5 град/мин). 1 — т.; 2 — т.г.; 3 — д.т.г.; 4 — д.т.а.

первый процесс протекает медленнее и остаток УМК разлагается с опозданием. Полное разрушение комплекса сопровождается экзотермическим эффектом, что видно по максимуму кривой 4, рис. 3, при 290°. Последующие экзотермические эффекты вызваны превращением в системе окислов. Окисление UO_2 образовавшейся при разрушении комплекса, вызывает значительный размытый экзотермический эффект и повышение веса пробы, вследствие чего кривая 2 начинает расти вверх.

Таким образом, рассмотрение физико-химических свойств УМК, сопоставление ее со свойствами ЦМК и ТМК выявляет ряд особенностей, присущих данной группе гетерополикомплексов с четырехвалентным центральным атомом и большим ионным радиусом. К этим особенностям, в первую очередь, следует отнести: высокую основность кислот, устойчивость аниона в широком интервале pH, плохую растворимость кислот в сильноокислой минеральной среде и низкую термическую устойчивость комплексов.

Подобие химических свойств и изоморфизм соединений позволяет структуру Декстера и Сильвертона (7) для аниона $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$ (12 атомов кислорода образуют вокруг атома Ce^{IV} икосаэдр) перенести также на УМК и ТМК. Определение межатомного расстояния $Ce - O$ в икосаэдре, равное 2,50 Å, позволяет рассчитать увеличение ионного радиуса Ce^{IV} при изменении координационного числа от 6 (8) до 12 в анионе $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$. Это возрастание ионного радиуса на 17% использовано нами (табл. 2) при вычислении ионных радиусов и ионных потенциалов некоторых металлов, которые могли бы образовать гетерополианионы такого же типа. Четырех-

валентные ионы Pr, Pu, Np, Am имеют близкие значения ионных радиусов и потенциалов между собой, а также с ионами Ce, U, Th. Поэтому можно предположить, что все перечисленные элементы по аналогии с Ce^{IV} , Th^{IV} , U^{IV} будут образовывать гетерополианион типа $[Me^{IV}Mo_{12}O_{42}]^{8-}$. Подтверждение этому должно быть получено легче всего синтезом плутонимолибденовой кислоты с формулой, видимо, $H_8[PuMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$.

Таблица 2

Ионные радиусы и потенциалы

Me^{IV}	r_1^*	r_2^{**}	φ^{***}	Me^{IV}	r_1^*	r_2^{**}	φ^{***}
Th	1,02	1,19	3,36	Pu	0,93	1,09	3,67
U	0,97	1,13	3,54	Pr	0,92	1,08	3,70
Np	0,95	1,11	3,61	Am	0,92	1,08	3,70
Ce	0,94	1,10	3,64	Pb	0,89	0,98	4,08

* r_1 по Аренсу (8) для координационного числа 6. ** $r_2 = r_1 \cdot 1,17$.
 *** $\varphi = 4/r_2$.

Следует отметить, что ионный радиус тория и его ионный потенциал заметно выше, чем у перечисленных ранее элементов (табл. 2). Это обстоятельство, возможно, является причиной низкой устойчивости ТМК в водном растворе (6).

С другой стороны, ионный радиус четырехвалентного свинца уже настолько мал, что этот ион не способен образовывать гетерополианион типа $[Me^{IV}Mo_{12}O_{42}]^{8-}$ и синтезировать его нам не удалось.

Таким образом, синтез новых представителей гетерополикомплексов с ионами четырехвалентных металлов в качестве комплексообразователя следует продолжать с Pr, Pu, Np и Am.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
41 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. A. Barbieri, Atti della Accad. Lincei, **23**, 805 (1914). ² G. A. Barbieri, Rendiconte Accad. Lincei, **22**, 781 (1913). ³ В. К. Марков и др., Уран, методы его определения, М., 1964, стр. 239. ⁴ H. B. Weiser, J. Phys. Chem., **2**, 640 (1916). ⁵ V. J. Wheeler, P. M. Dell, E. Wait, J. Inorg. and Nucl. Chem., **26**, 1829 (1964). ⁶ Е. А. Торченкова, П. Байдала, В. С. Смурова, В. И. Спицын, ДАН, в печати (1971). ⁷ D. D. Doxter, J. V. Silverton, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3589 (1968). ⁸ L. H. Ahrens, Geochim. et cosmochim. acta, **2**, 195 (1952).