

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

НОВЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ И АКВОПОЛИКИСЛОТ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ВИДЕ

В литературе известен ряд методов синтеза гетерополикислот (ГПК) (1). Однако выделение многих из них в свободном виде остается до сих пор нерешенной проблемой. Наиболее простой метод — концентрирование растворов не всегда пригоден из-за малой устойчивости гетерополианионов. Способ отделения ГПК в виде эфирата (2), разложение которого ведет прямо к кристаллической кислоте, к сожалению, не универсален. Ни один из названных методов не разрешает выделять кристаллические кислоты из растворов гетерополисоединений с центральным атомом, четырехвалентным металлом, например, торием, церием и др. Актуальность решения данного вопроса в химии гетерополисоединений очевидна. Наличие ГПК в кристаллическом виде дает возможность исследовать их физические свойства и структуру, а также осуществлять хранение больших количеств ГПК в течение длительного времени.

Предлагаемый способ использует некоторые свойства гетерополикомплексов, именно, устойчивость анионов в сильноокислых средах и малую растворимость ГПК в концентрированных минеральных кислотах.

Методика синтеза церимolibденовой (ЦМК) и торимolibденовой (ТМК) кислот состояла в проведении следующих стадий.

К 2—4% водному раствору гетерополикислоты, полученной ионным обменом (3, 4), добавляют быстро при перемешивании равный объем 60% H_2SO_4 . Осаждение кристаллической ГПК начинается при содержании в растворе 25% H_2SO_4 , протекает почти количественно и заканчивается по достижении концентрации H_2SO_4 , равной 30%. После осаждения ГПК отсасывают на стеклянном фильтре № 3, промывают тщательно 6—8 раз концентрированной азотной кислотой и затем 6—8 раз эфиром. Выход 97—98% от теоретического.

На основании данных химического анализа было установлено, что выделенная ТМК имеет состав (в %): ThO_2 — 11,06; 11,11; 11,07; MoO_3 — 72,8; 73,5; 72,7; H_2O — 16,55; 16,39; 16,65, который совпадает с рассчитанным (в %): ThO_2 11,05; MoO_3 72,36; H_2O 16,58 для формулы $H_3[ThMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$. Анализ кривых нейтрализации свежеприготовленных растворов ТМК подтвердил ее восьмисосновность.

Анализ на содержание тория проводился комплексометрически (5), молибден определялся весовым методом (6), количество воды устанавливалось по потере веса при прокаливании до 500° С.

Результаты анализа выделенной ЦМК (в %): CeO_2 — 7,44; 7,45; 7,48; MoO_3 — 75,1; 75,7; 75,9; H_2O — 17,33; 17,28; 17,21, совпадали с рассчитанными (в %): CeO_2 7,49; MoO_3 75,25; H_2O 17,26 для формулы $H_3[CeMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$.

Согласно данным потенциометрического титрования, выделенная ЦМК является восьмисосновной. Анализ ЦМК проводился, согласно работе (7). В связи с тем, что обе кристаллические ГПК имеют одинаковые формулы $H_3[Me^{IV}Mo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$ и близкие значения ионных радиусов центральных атомов (8), можно ожидать наличия у них изоморфизма. Сравнение межплоскостных расстояний ЦМК и ТМК (табл. 1) действительно

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий ГПК

$H_2[CeMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$		$H_2[ThMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$		$H_2[CeMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$		$H_2[ThMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$	
I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$
>100	10,59	>100	10,59	19	2,95	13	2,96
77	8,04	57	8,03	8	2,93	13	2,92
19	7,05	9	7,12	19	2,84	19	2,84
32	4,50	45	4,50	35	2,77	49	2,76
23	4,02	26	4,02	16	2,70	26	2,67
100	3,49	89	3,48	35	2,65	36	2,64
29	3,34	19	3,32	23	2,54	14	2,54
87	3,22	100	3,21	29	2,43	26	2,45
45	3,17	50	3,17	13	2,17	8	2,15
74	3,14	75	3,12	16	1,88	23	1,87

подтверждает изоморфизм. Рентгенограммы снимались на УРС-50-ИМ с ионизационным счетчиком (излучение CuK_{α} , напряжение 35 кв, анодный ток 7 ма, скорость вращения счетчика 2 град/мин, фильтр никелевый).

Способ выделения гетерополикомплексов был проверен также на одном из представителей класса аквополисоединений, метавольфрамовой кислоте (МВК). Учитывая различие ряда химических свойств МВК с ЦМК и ТМК, методика выделения аквополикислоты была несколько изменена.

К 200 мл охлажденной 60% H_2SO_4 вливают быстро 70 мл 20% раствора метавольфрамовой кислоты, предварительно полученной по методике (9). Выпадают мелкие кристаллы МВК.

После отделения осадка от маточного раствора, его промывают ледяной уксусной кислотой. Полученная МВК высушивается в эксикаторе над P_2O_5 и гранулированным едким кали.

Согласно данным химического анализа, выделенная кислота имела состав $WO_3 \cdot 12,45 H_2O$, а на основании результатов потенциометрического титрования и данных п.м.р., для нее была установлена формула $H_6[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 8,5 H_2O$.

Сопоставляя методики выделения двух ГПК и МВК, очевидно, что химические реагенты, используемые при промывании осадков, должны быть подобраны в каждом конкретном случае. Особо следует подчеркнуть, что при высаживании поликислот, весьма важен быстрый переход из слабодиссоциирующей среды в область высоких концентраций минеральной кислоты. Так, например, анион ТМК в растворе 3% H_2SO_4 быстро разлагается, а в среде 30% H_2SO_4 осажденная ТМК заметно не разрушается даже при нагревании до 90°. Метод наиболее перспективен для поликислот, лиганды и центральные атомы которых растворимы в концентрированных минеральных кислотах, так как это обстоятельство полностью исключает возможность загрязнения осадка продуктами разложения.

Предлагаемый способ выделения поликислот, несомненно, открывает возможности получения новых соединений в химии акво-, поли- и гетерополисоединений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Никитина, Гетерополисоединения, М., 1962, стр. 13. ² E. Drechsel, Ber., 20, 1452 (1887). ³ L. C. W. Baker, B. Loew, T. P. M. McCutcheon, J. Am. Chem. Soc., 72, 2374 (1950). ⁴ З. Ф. Шахова, С. А. Гаврилова, ЖНХ, 3, 1370 (1958). ⁵ M. Malat, J. Pelikan, V. Suk, Chem. Anal., 45, 61 (1956). ⁶ H. V. Weiser, J. Phys. Chem., 2, 640 (1916). ⁷ Е. А. Торченкова, Г. Г. Степанова, В. И. Спицын, ДАН, 157, 1167 (1964). ⁸ L. H. Ahrens, Geochim. et cosmochim. acta, 2, 195 (1952). ⁹ A. Rosenheim, F. Kohn, Zs. anorg. Chem., 69, 247 (1911).