

НГУЕН-ДЪЕУ, Е. А. ТОРЧЕНКОВА, академик В. И. СПИЦЫН

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ

В течение последних лет интенсивно изучаются гетерополисоединения (ГПС) с центральным атомом металлической природы. Выявлен ряд особенностей в структуре этих соединений⁽¹⁾, природе связанной воды⁽²⁾, а также в характере реакций комплексообразования с многовалентными ионами^(3, 4). В этой связи особый интерес представляют данные об устойчивости гетерополианионов в условиях различной среды и сведения о реакциях их распада. Относительно последнего, именно будут ли это реакции образования ненасыщенных ГПС или реакции образования полиядерных гетерополикомплексов, сведений не имеется.

Целью работы было изучение условий и характера реакций разложения церимolibдат-аниона $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ в растворах минеральных кислот, определение состава образующихся соединений и исследование их свойств. Исходными реагентами были минеральные кислоты марки х.ч., церимolibдат аммония состава $(\text{NH}_4)_8[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

При изучении устойчивости водных растворов церимolibдата аммония (ЦМА) от pH, определенное значение последнего достигали добавлением 0,1 N растворов едкого натра или кислоты (серной или азотной). Зависимость оптической плотности растворов соли от pH указывает на устойчивость гетерополианиона в сернистой и щелочной среде (рис. 1).

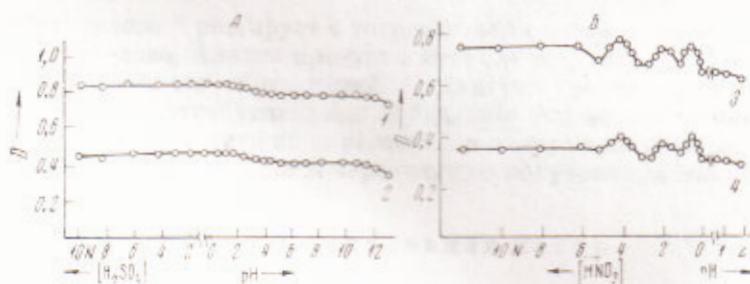


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора церимolibдата аммония ($C = 3 \cdot 10^{-4}$ мол.) от кислотности по H_2SO_4 (A) и от кислотности по HNO_3 (B). 1 — λ 350 мμ, 2 — λ 380, 3 — λ 360, 4 — λ 380 мμ

Снижение оптической плотности раствора ЦМА в интервале pH 2—6, видимо, следует объяснить изменением степени диссоциации соли. В случае спектрофотометрического исследования азотнокислых растворов ЦМА видно (рис. 1B), что оптическая плотность их в кислой среде меняется и сохраняется постоянной в интервалах pH 1—2, при кислотности 0,2—0,7 N, 1,5—2,3 N, 3,5—4,5 N и 6—12 N по азотной кислоте.

Этот факт указывал на существование гетерополианионов различного состава, возникших в результате разложения ЦМА. При длительном стоянии азотнокислых растворов ЦМА или их кипячении наблюдалось выпадение осадка молибденовой кислоты. Следовательно, можно было полагать, что разрушение протекает с образованием ненасыщенных ГПС. Результа-

ты наблюдений совпадали частично с данными работы (5), ее автор не воспроизвел синтез шестизамещенного ЦМА, а выделил соль состава $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{CeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Исследуя растворы ЦМА различной концентрации по азотной кислоте, мы определили условия образования их ненасыщенных ГПС: цери-10-молибдата аммония (Ц10МА) и цери-8-молибдата аммония (Ц8МА). Выделение их в свободном виде было осуществлено согласно следующей методике.

Растворы ЦМА (20 г/л) с 2 N HNO_3 для синтеза Ц10МА и 8 N HNO_3 , в случае получения Ц8МА, выстаивались в течение суток при комнатной температуре, после чего к ним вливался насыщенный раствор нитрата аммония. Осадки выпавших солей промывались 10% раствором нитрата аммония, затем спиртом. После проведения нескольких переосаждений из водного раствора осадки солей доводились до воздушно-сухого состояния. Выход Ц10МА составлял 88,7%, а Ц8МА — 73,2%.

Методом химического анализа определен состав солей (табл. 1), соответствующий соотношению окислов, равному $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{CeO}_2 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{CeO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллооптическое исследование подтвердило однородность соединений. Осадки солей являются мелкокристаллическими: Ц10МА — ярко-желтого цвета, Ц8МА — темно-красной окраски. Соли легко растворимы в горячей воде (до $6 \cdot 10^{-2}$ мол/л), в холодной воде растворяются медленнее, чем шестизамещенный ЦМА $(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{H}_2[\text{CeMo}_6\text{O}_{42}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. При нагревании водные растворы солей приобретают темно-красную окраску. Растворы солей имеют кислую реакцию, ГПС осаждаются ионами калия, бария, ртути и другими ионами тяжелых металлов. Сравнение спектров светопоглощения растворов ненасыщенных церимолибдатов и ЦМА показывает (рис. 2), что с уменьшением

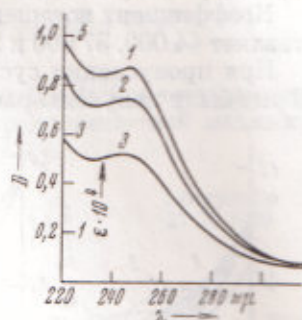


Рис. 2. Спектры светопоглощения гетерополисоединений четырехвалентного церия. $C = 2 \cdot 10^{-5}$ мол; рН 7,0. 1 — цери-8-молибдат аммония, 2 — цери-10-молибдат аммония, 3 — цери-10-молибдат аммония

Таблица 1

Результаты анализа цери-10-молибденовой и цери-8-молибденовой кислот и их аммонийных солей (навеска 0,2000 г)

Соединение	Содержание, %				Молярное отношение			
	CeO ₂	MoO ₃	(NH ₄) ₂ O	H ₂ O	NH ₄ O	CeO ₂	MoO ₃	H ₂ O
Цери-10-молибдат аммония	9,20	74,80	8,30	7,68	3,1	1,0	10,0	8,0
	9,12	78,40	8,21	7,63				
	9,03	77,15	8,25	7,51				
	Среднее	9,12	76,79	8,25				
Цери-8-молибдат аммония	11,16	73,05	6,25	9,05	1,9	1,0	78	7,5
	11,25	72,53	6,35	8,50				
	11,23	72,72	6,31	9,39				
	Среднее	11,18	72,60	6,30				
Цери-10-молибденовая кислота	7,85	68,43	—	21,58	1,0	10,2	26,0	
	8,12	67,98	—	22,12				
	8,09	69,84	—	21,91				
	Среднее	8,02	68,75	—				
Цери-8-молибденовая кислота	9,43	65,97	—	22,05	1,0	8,2	21,2	
	9,78	66,32	—	21,73				
	9,61	66,06	—	21,62				
	Среднее	9,64	66,15	—				

числа атомов молибдена в молекуле ГПС наблюдается смещение максимума в область более глубокого ультрафиолета и снижение интенсивности окраски растворов одинаковой концентрации.

Коэффициент погашения при длине волны 245 м μ и рН растворов 7 составляет 44 000, 37 000 и 26 000 соответственно.

При пропускании суспензии солей Ц10МА и Ц8МА через КУ-2 в H^+ -форме были получены растворы гетерополиокислот (ГПК), из которых были

выделены по методу (9) кристаллические осадки состава (табл. 1) $CeO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 26H_2O$ и $CeO_2 \cdot 8MoO_3 \cdot 21H_2O$. Анализ кривых нейтрализации показал восьмисновность кислот, следовательно, им можно приписать формулы: $H_8[CeMo_{10}O_{28}] \cdot 22H_2O$ и $H_8[CeMo_8O_{20}] \cdot 17H_2O$. Кислоты ярко-желтого цвета, растворимы в воде, спиртах, ацетоне, но не в эфире. При стоянии на воздухе легко теряют кристаллизационную воду.

Исследование спектров водных растворов ненасыщенных церимолибденовых кислот в интервале длин волн 220—1100 м μ показало, что в области 220—520 м μ имеется поглощение. Подобно другим молибденовым кислотам, они обладают высоким светопоглощением в ультрафиолетовой области, причем светопоглощение быстро уменьшается с увеличением длины волны. От 520 до 900 м μ поглощение незначительно. С понижением кислотности растворов на спектре появляется пологая площадка в области

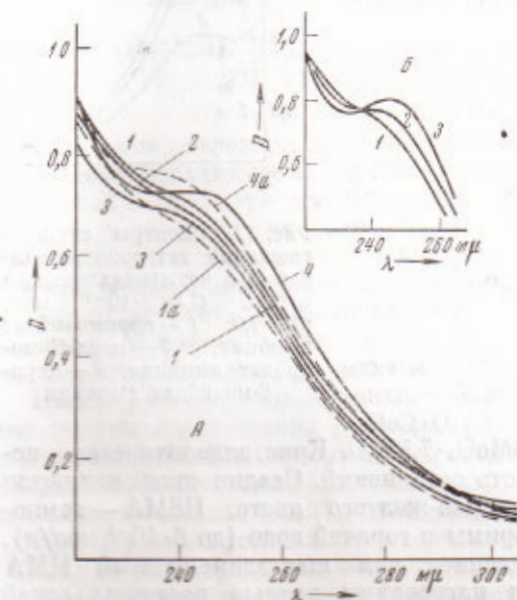


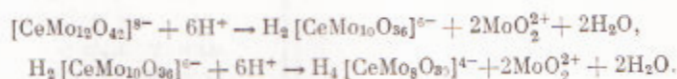
Рис. 3. Спектры светопоглощения гетерополиокислот в зависимости от кислотности среды. $C = 2 \cdot 10^{-3}$ мол; А — цери-10-молибденовая кислота, $H_8[CeMo_{10}O_{28}]$; свежеприготовленные растворы: 1 — рН 1,6; 2 — рН 4,0; 3 — рН 8,0; 4 — рН 11,0; растворы после 8 суток стояния: 1а — рН 1,6; 4а — рН 11,0. Б — цери-молибденовая кислота, $H_8[CeMo_8O_{20}]$; свежеприготовленные растворы: 1 — рН 0,7; 2 — рН 2,6; 3 — рН 11,3

230—250 м μ . Спектры нейтральных и щелочных растворов Ц10МК (рис. 3), а также и Ц8МК имеют максимум 243 ± 5 м μ , который смещается в правую сторону с повышением значения рН.

Изменение интенсивности поглощения раствора Ц10МК в зависимости от условий среды, характер спектров поглощения (рис. 3а) резко отличает поведение ненасыщенного гетерополианиона от церимолибденового соединения (рис. 3б). Возрастание интенсивности поглощения при создании щелочной среды (рН 11) можно объяснить, видимо, появлением ионов гидроксила в составе комплекса. Наличие изобестической точки на спектрах щелочного и водного раствора Ц10МК говорит о равновесии двух форм аниона — малодиссоциированной в кислой среде и полностью диссоциированной в щелочной. Водные растворы ненасыщенных ГПК неустойчивы во времени. Найденная восьмисновность ненасыщенных ГПК находится в полном согласии со сведениями об основности ГПК четырехвалентного церия и тория (7-9), согласно которым для ионов Ce^{4+} , Th^{4+} устойчива структура с центральным икосаэдром MeO_{12} . Основность таких ГПК равна $12 - n$, где n — степень окисления центрального атома.

Известен ряд работ (10, 11), в которых доказывается существование иона MoO_2^{2+} в сильнокислой среде. Взаимодействие цери-молибдат-аниона с азотной кислотой, возможно, протекает с отщеплением иона MoO_2^{2+} и об-

разованием анионов ненасыщенных ГПК по реакциям:



Выделение шестизамещенной аммонийной соли Ц10МК и четырехзамещенной аммонийной соли Ц8МК подтверждает предполагаемый механизм образования двух ненасыщенных ГПС.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. D. Dexter, I. V. Silverton, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3589 (1968). ² В. Ф. Чуваев, П. Байдала и др., ДАН, **196**, № 5 (1971). ³ Е. А. Торченкова, Г. Г. Степанова, В. И. Спицын, ДАН, **157**, 1167 (1964). ⁴ P. Bajdala, E. A. Torchenkova, Vict. I. Spitsyn, Proc. of the XIII I.C.C.C., № 337 (1970). ⁵ E. Friedlander, Diss., Berlin, 1918, S. 29. ⁶ П. Байдала, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, ДАН, **196**, № 6 (1971). ⁷ L. C. W. Barker, G. A. Gallagher, T. P. McCutcheon, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2493 (1953). ⁸ А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, ЖНХ, **8**, 934 (1963). ⁹ I. P. Alimarin, Z. F. Shakhova, F. P. Sudakov, Omágiu Acad. Prof. Raluca Ripan, Editura Acad. Romania, 1966, p. 45. ¹⁰ D. Shishkov, Докл. Болг. АН, **18**, 235 (1965). ¹¹ С. П. Воробьев, И. П. Давыдов, И. В. Шилин, ЖНХ, **12**, 2141, 2665 (1967); **14**, 2171 (1969).