

УДК 541.49+543.857+546.841+546.75+546.07

ХИМИЯ

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

## О ТОРИМОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЕ И РЕАКЦИЯХ ЕЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Обширный экспериментальный материал по исследованию гетерополикислот с четырехвалентным атомом-комплексобразователем показывает, что способность четырехвалентных элементов к образованию гетерополианионов падает в ряду Si, Ge, Ti, Zr, Ce, U, Th. Для всех названных элементов, за исключением Th, в настоящее время детально изучены молибденовые гетерополисоединения.

Целью данной работы было исследование поведения водных растворов торимolibденовой кислоты (ТМК), синтезированной авторами (<sup>1, 2</sup>), растворов ее аммонийных солей (ТМА), а также изучение ряда свойств кристаллической ТМК, для которой методом я.м.р. установлена (<sup>3</sup>) неоднородность 8 протонов и в связи с этим предложена формула  $(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_2 \cdot [\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Известно, что выделение гетерополисоединений тория в свободном состоянии сопряжено с трудностями (<sup>4</sup>), вызванными в основном малой устойчивостью аниона. Синтез ТМА по способу Барбиери (<sup>5</sup>) нам, как и автору работы (<sup>4</sup>), воспроизвести не удалось. Синтез ТМА проведен согласно следующей методике: к 1 л кипящего 25% раствора парамolibдата аммония в течение 15—20 мин. вливалось 200 мл 15% раствора нитрата тория. Образующийся аморфный осадок быстро исчезает и из раствора выпадает крупнокристаллический ТМА. После сливания реагентов раствор кипятят 15 мин. Осадок ТМА отделяется от горячего раствора, промывается 1%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и затем этиловым спиртом. Согласно данным химического анализа, полученный ТМА имеет формулу  $(\text{NH}_4)_8[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Из оставшегося горячего фильтрата выпадает смесь гепта- и октогидрата ТМА. Выход количественный. Процесс комплексообразования не всегда идет без появления побочных продуктов реакции и это, видимо, связано с различной природой исходного раствора парамolibдата аммония, возможно с его возрастом. Иногда образующийся в начале синтеза аморфный осадок при длительном кипячении полностью не превращается в ТМА. В таком случае количественного выхода ТМА можно достигнуть, если водную суспензию данного аморфного осадка смешать с катионитом КУ-2 или КУ-23 в  $\text{H}^+$ -форме и полученный прозрачный раствор ТМК после отделения сорбента нейтрализовать избытком разбавленного аммиака с последующим добавлением нитрата аммония. Выпадающие в осадок крупные гексагональные кристаллы ТМА в течение 10—15 мин. полностью переходят в тонкие иглы соли  $(\text{NH}_4)_8[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

В результате длительного перемешивания (~ 3 час.) осадка ТМА в растворе 2,5% ТМК выпадает кислая соль ТМА, имеющая, согласно данным анализа, состав  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_2[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Наличие трех кислых протонов подтверждено анализом кривой нейтрализации. Пятизамещенный ТМА при длительном выдерживании (~ 5 час.) его насыщенного раствора в интервале температур 50—60° превращается в соединение

$(\text{NH}_4)_4[\text{ThThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , т. е. в полиядерный гетерополикомплекс. Образование подобного типа комплексов известно (6). Прямой синтез этого соединения был осуществлен растворением 12,8 г ТМА и 13,7 г ТМК в 1 л воды и последующим выдерживанием этой смеси в течение 3 час. при  $50^\circ$  до полного растворения соли. Затем температура раствора поднималась до  $70^\circ$ , и раствор в этих условиях выстаивался еще около 3 час. После охлаждения раствора выпадали кристаллы соли указанного состава. Выделенное соединение имеет низкую растворимость, насыщенный его раствор нейтрален. При контакте с катионитом в  $\text{H}^+$ -форме половина тория остается на сорбенте, а элюат представляет собой раствор ТМК. Следовательно, процесс образования полиядерного комплекса становится возможным при частичном распаде исходного гетерополианиона и появлении в растворе ионов  $\text{Th}^{4+}$ , которые взаимодействуют с частично оставшимся неразрушенным гетерополианионом. Процесс комплексообразования происходит и при разложении водных растворов ТМК. При стоянии в течение двух недель раствора ТМК ( $C = 2 \cdot 10^{-3}$  мол.) выпадает кристаллический осадок состава  $\text{ThO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 9,6\text{H}_2\text{O}$ , но фактически соответствует тройному гетерополикомплексу с формулой  $[\text{ThTh}_2 \cdot \text{Mo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ . Данное соединение при контакте с катионитом в  $\text{H}^+$ -форме отдает два иона  $\text{Th}^{4+}$  сорбенту, в элюате остается ТМК. Прямой синтез тройного гетерополикомплекса осуществляется легко добавлением избытка раствора нитрата тория к свежеприготовленной 10% ТМК. Возможности исследования свойств и природы нейтрального тройного гетерополикомплекса ограничены в связи с малой его растворимостью. Однако

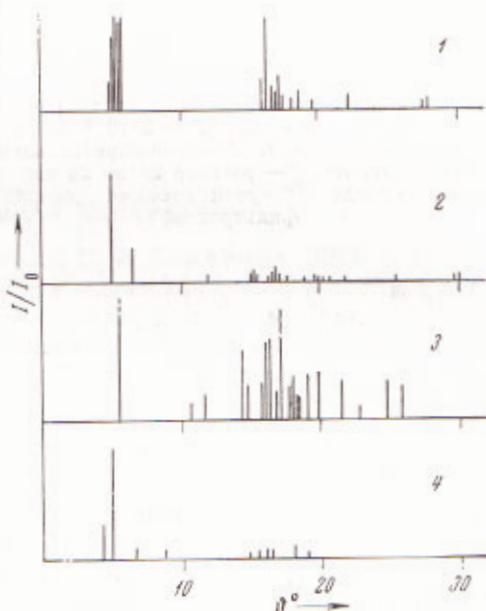


Рис. 1. Штрих-диаграммы торимolibдатов (Co — анод). 1 — торимolibдат аммония  $(\text{NH}_4)_8[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 2 — кислый торимolibдат аммония  $(\text{NH}_4)_5\text{H}_2[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , 3 — полиядерный комплекс  $(\text{NH}_4)_4[\text{ThThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , 4 — тройной гетерополикомплекс  $[\text{ThTh}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$

изучение исходного 29-гидрата, а также 8-гидрата методом я.м.р. показывает, что вся вода является только гидратной. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий полученных дифрактограмм (см. рис. 1) указывают на индивидуальность выделенного тройного гетерополикомплекса.

Изучение свойств торимolibденового аниона было проведено физико-химическими методами исследования на примере растворов ТМК.

Анализ кривой нейтрализации (рис. 2, 1) подтверждает восьмисновность кислоты и показывает, что при добавлении более чем 12 экв.  $\text{NaOH}$  нет никаких признаков разложения гетерополианиона. Высокая прочность аниона в щелочной среде была установлена также титрованием отдельно взятой пробы ТМК раствором 2N  $\text{NaOH}$ . Даже при  $\text{pH} \sim 14$  разложение гетерополианиона не было установлено. В результате высокой концентрации  $\text{NaOH}$  выпадала в осадок натриевая соль ТМК, которая только после 2 час. нахождения в растворе ( $\text{pH} \sim 14$ ) медленно начинала разлагаться с выделением гидроокиси тория.

Раствор ТМК ( $C = 2 \cdot 10^{-3}$  мол.), спустя 24 часа после его приготовления, оказывается неустойчивым. Анализ кривых нейтрализации растворов ТМК разного срока выдержки (см. рис. 2) показывает, что разложение

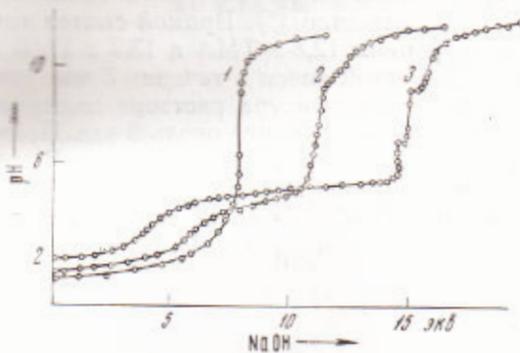


Рис. 2. Кривые нейтрализации растворов тории-молибденовой кислоты ( $C = 2 \cdot 10^{-3}$  мол.) раствором 0,1 N NaOH. 1 — свежеприготовленный раствор кислоты, 2 — раствор после 24 час. стояния, 3 — после 90 суток стояния (осадок отфильтрован)

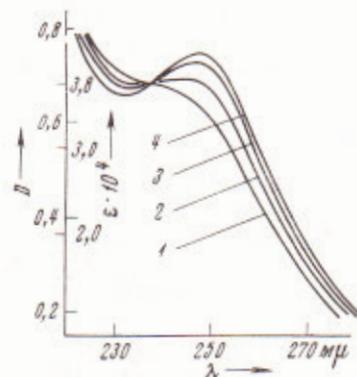
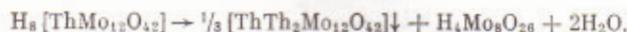


Рис. 3. Кривые светопоглощения аниона  $[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$  в зависимости от времени и pH: 1 — pH 3,6; 2 — pH 4,8; 3 — pH 5,9; 4 — pH 10,3 ( $C = 1,8 \cdot 10^{-5}$  мол.)

ТМК протекает почти полностью в течение недели. Кислотность раствора ТМК со временем стояния уменьшается и возникают буферные области. Ход кривой 3 (рис. 2) можно объяснить разложением ТМК, сопровождаемым образованием тройного полиядерного гетерополикомплекса по реакции:



Уменьшение числа протонов от 8 до 4 объясняет повышение pH раствора ТМК во время его выдерживания. Скачок pH у  $\sim 4$  экв. NaOH обусловлен нейтрализацией октомолибденовой кислоты, превращение которой в молибдат натрия требует 16 экв. NaOH. Полная нейтрализация была достигнута фактически при добавлении  $\sim 15$  экв. NaOH. Видимо, различие в значениях количества экв. NaOH обусловлено неполным разложением раствора ТМК.

Спектрофотометрическое исследование раствора ТМК (см. рис. 3) показало, что гетерополикислота имеет плечо поглощения, которое с повышением pH превращается в максимум ( $\lambda = 248$  м $\mu$ ). Наличие изобестической точки ( $\lambda = 238$  м $\mu$ ) указывает на равновесие двух форм аниона — частично диссоциированной  $[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{6-}$ , она же была обнаружена в твердой ТМК (3), и полностью диссоциированной  $[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ , существующей в щелочной среде. Кристаллическая ТМК состава  $(\text{H}_2\text{O})_8\text{H}_2[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  обнаруживает заметные следы разложения

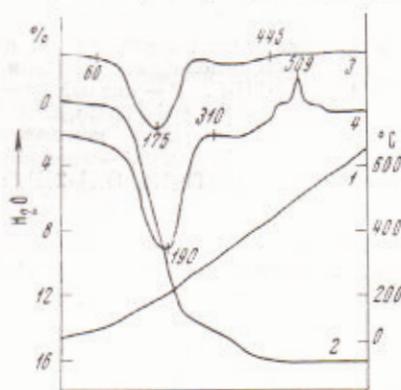


Рис. 4. Дериwаtограмма  $\text{H}_8[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . 1 — т., 2 — т.г., 3 — д.т.г., 4 — д.т.г. (скорость нагревания 10 град/мин)

в течение нескольких месяцев хранения. Обезвоживание кристаллической ТМК над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в течение недели приводит к формуле  $(\text{H}_2\text{O})_8\text{H}_2 \cdot [\text{ThMo}_{12} \cdot \text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Анализ кривых нейтрализации и спектры я.м.р. показали, что ТМК данного состава не разложена. Дальнейшее обезвоживание ТМК вызывает исчезновение гидроксониевых групп (3) в молекуле без освобождения соответствующих протонов.

Термогравиметрическое исследование установило, что удаление воды из молекулы кристаллической ТМК начинается около  $60^\circ$  (см. рис. 4), достигает максимума при  $175^\circ$  и заканчивается вблизи  $445^\circ$ .

Длительное обезвоживание ТМК приводит уже при  $125^\circ$  к получению продукта состава  $\text{ThO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , который нерастворим в воде. С другой стороны, быстрое обезвоживание ТМК до  $200^\circ$  ведет к соединению такого же состава, легко растворимому в воде, но которое, согласно анализу кривой нейтрализации, не является ТМК. Следовательно, условия обезвоживания влияют на процесс разложения ТМК, механизм реакций которого сложен.

Близость свойств ТМК с церимolibденовой и уранolibденовой гетерополиоксидными кислотами, способность к образованию полиядерных комплексов, устойчивость аниона в широком интервале рН, низкая термическая устойчивость позволяют выделить их в особый класс гетерополиоксидных соединений.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
27 X 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> З. Ф. Шахова, С. А. Гаврилова, В. Ф. Сахарова, ЖНХ, 7, 175 (1962).  
<sup>2</sup> С. А. Гаврилова, З. Ф. Шахова, Г. М. Петрачкова, Вестн. Московск. ун-ва, химия, 2, 54 (1964). <sup>3</sup> В. Ф. Чуваев, П. Байдала и др., ДАН, 196, № 5, (1971). <sup>4</sup> E. Friedländer, Diss., Berlin, 1918, S. 18. <sup>5</sup> G. A. Barbieri Rend. Accad. Lincei, 22, 781 (1913). <sup>6</sup> P. Bajdala, E. A. Torchenkova, Vict. I. Spitsyn, Proc. of the XIII I.C.C.C., № 337, 1928.