

Д. И. ЗУБРИЦКАЯ, Ю. А. ЛЮБЧЕНКО,

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
ОКТАЦИАНОМОЛИБДЕАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 22 III 1972)

Для выяснения вопроса координации цианогруппы и зависимости положения частот валентных колебаний $C\equiv N$ от природы внешней сферы катиона были изучены и.к. спектры поглощения соединений состава $Me_4[Mo(CN)_8]$, где $Me - NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, выделенных нами из октацианомолибдеатной кислоты (кроме $K_4[Mo(CN)_8]$) в реакции нейтрализации с гидратом окиси щелочного металла.

Октацианомолибдеат калия $K_4[Mo(CN)_8]$ синтезировали по методу, основанному на электрохимическом восстановлении молибденовой кислоты в шавелевокислом растворе.

Химический анализ показал, что исходные соли имеют состав: $(NH_4)_4 \cdot [Mo(CN)_8]$, $Li_4[Mo(CN)_8] \cdot 5H_2O$, $Na_4[Mo(CN)_8] \cdot 4H_2O$, $Rb_4[Mo(CN)_8] \cdot 3H_2O$, $Cs[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$.

Согласно ⁽¹⁾, частоты колебаний $\nu(CN)$ для $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ имеют значения 2060; 2103; 2121; 2135 cm^{-1} , относящиеся к немостиковым цианогруппам.

И.к. спектры поглощения для октацианомолибдеатов были получены на спектрометре UR-10 в области 400—4000 cm^{-1} . Применялась методика растирания соли с вазелиновым маслом. Для записи спектров использовались пластинки из KBr и LiF.

Волновые числа максимумов полос поглощения приведены в табл. 1. В спектрах всех исследуемых соединений наблюдаются полосы поглощения $\nu(CN)$ в области около 2100—2130 cm^{-1} , принадлежащие немостиковым цианогруппам. Полосы в области 430—470 cm^{-1} , относятся к дефор-

Таблица 1

Волновые числа (cm^{-1}) максимумов полос поглощения, найденные в и.к. спектрах октацианомолибдеатов щелочных металлов

Соединение	Частоты CN-группы			Частоты воды		Другие частоты
	$\nu(CN)$	$\nu(MoC)$	$\delta(MoCN)$	$\delta(H_2O)$	$\nu(OH)$	
$(NH_4)_4 [Mo(CN)_8]$	2070, 2114	510 ср. 615	440 455	1678	3515 3583	1400
$Li_4 [Mo(CN)_8] \cdot 5H_2O$	2088, 2130, 2152	525 ср.	447 470	1635	3515 3605	
$Na_4 [Mo(CN)_8] \cdot 4H_2O$	2110, 2125, 2129	540	459	1604	3475 3590	750
$K_4 [Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$	2061, 2103, 2121, 2135	508 520	450 468	1622	3523 3610	750
$Rb_4 [Mo(CN)_8] \cdot 3H_2O$	2057, 2105, 2125	509 615	465	1618	3532 3610	
$Cs_4 [Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$	2100	515	435 457	1610	3408 3620	

мационные колебаниям групп Me—CN, а полосы 500—615 см⁻¹ к преимущественно валентным колебаниям связей Me—C.

Из табл. 1 следует, что в ряду Li₄[Mo(CN)₈] → Cs₄[Mo(CN)₈], в которой эффективные ионные радиусы изменяются от 0,78 до 1,65 Å, величина ν (CN) уменьшается, т. е. чем больше величина ионного радиуса щелочного металла, тем меньше частота ν (CN) (2).

Львовский политехнический институт
Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза
Москва

Поступило
20 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. B. Bonino, G. Fabbri, Atti accad. nazl. Lincei, Rend. Cl. sci. fis. mat. e nat., 20, 566 (1956). ² Ю. Я. Харитонов, В. И. Гольданский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 271 (1970).