

УДК 546.882.5+546.841.4'776.185

ХИМИЯ

Е. А. ТОРЧЕНКОВА, А. М. ГОЛУБЕВ, А. С. САПРЫКИН,
Н. Н. КРОТ, академик В. И. СПИЦЫН

О НЕПТУНИЙМОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЕ

Работами последних лет установлено, что гетерополисоединения церия (IV), тория и урана (IV) составляют особую группу гетерополикомплексов^(1, 2). Появление новых представителей этого типа соединений позволяет более широко охарактеризовать их общие свойства. В связи с изоморфизмом многих соединений урана (IV) и нептуния (IV) следовало ожидать, что последний также проявит склонность⁽²⁾ к образованию гетерополикомплекса.

Получение нептуниймолибденовой кислоты (НМК) осуществлялось по следующей методике, к 25 мл 20% раствора парамолибдата аммония, нагретому до 65–70° С, добавлялось в течение нескольких минут 10 мл 2% раствора нептуний (IV) гексанитрата аммония. Причем для предотвращения гидролиза нептуний (IV) гексанитрата аммония в исходный раствор вносился ацетат аммония (10 мол. на 1 мол. нептуния). В месте падения капли образовывался осадок желтого цвета, который со временем при перемешивании реакционной смеси становился белым с незначительным розоватым оттенком. Реакционную смесь выдерживали при 65–70° в течение 3 час. и затем оставляли на 20 час. при комнатной температуре.

Осадок отделяли на стеклянном фильтре (№ 4) и растворяли в 10 мл воды в присутствии катионита в H⁺-форме. Полученный раствор бледно-розового цвета пропускался через слой катионита в H⁺-форме со скоростью 0,3 мл/мин. Отсутствие в элюате ионов аммония устанавливали по реактиву Несслера. К собранному раствору (25 мл) при перемешивании приливался тонкой струей равный объем 60% серной кислоты⁽³⁾. Выпавший осадок НМК отделялся через 10–12 час. от маточного раствора на стеклянном фильтре, отмываясь концентрированной азотной кислотой 6–8 раз и затем эфирем 6–8 раз. Выход НМК составил ~50% от теоретического.

Осадок НМК – белого цвета с розовато-фиолетовым оттенком, но при стоянии на воздухе в течение нескольких суток заметно синеет. Кислота легко растворима в воде и сравнительно меньше в полярных органических растворителях. На основании данных химического анализа НМК следует присвоить формулу H₈[NpMo₁₂O₄₂] · 18H₂O.

Аликвота анализируемого раствора НМК (20–30 мг) разлагалась при нагревании раствором 1 M NaOH. Из фильтрата определялся молибден по известному варианту осаждения молибдата свинца⁽⁴⁾. Последующее титрометрическое определение проводили в присутствии избытка комплексона III, который оттитровывали стандартным раствором хлорида цинка по эриохрому черному.

Осадок гидроокиси нептуния (IV) растворялся в HCl. Нептуний (IV) соосаждался с гидроокисью двухвалентного марганца и количество его устанавливали титрованием раствором комплексона III с индикатором ксиленоловым оранжевым⁽⁵⁾. Содержание воды в НМК определяли двумя путями – прокаливанием навески при 500° и улавливанием паров воды ангидроном в токе сухого воздуха⁽⁶⁾. Сравнение межплоскостных расстояний НМК (табл. 1) с результатами для уранмолибденовой кислоты⁽²⁾ (УМК) показывает наличие изоморфизма между данными соединениями.

В и.-к. спектрах кристаллических НМК и УМК⁽⁷⁾ найдено практически полное совпадение полос поглощения:

НМК 968, 931, 855, 718, 615, 572, 500, 462, 410 см⁻¹;

УМК 965, 931, 855, 708, 610, 572, 490, 462, 410 см⁻¹.

Полосы в области 1000–900 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям

ν (сим) и ν (асим) цис-группировок $\text{Mo}=\text{O}$. Наличие полосы 855 см⁻¹

обусловлено, вероятно, колебанием Mo—OH или $\text{Mo}-\text{OH}-\text{Mo}$. Полосы 700–400 см⁻¹ можно отнести к различным колебаниям связи O—Mo—O или $\text{Mo}-\text{O}_m-\text{Mo}$. Полное совпадение частот для этих кислот с двумя различными центральными атомами U и Np указывает на то, что погло-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий уранмolibденовой
уранмolibденовой и нептуниймolibденовой кислот

H ₈ [UMo ₁₂ O ₄₂] · 18H ₂ O		H ₈ [NpMo ₁₂ O ₄₂] · 18H ₂ O		H ₈ [UMo ₁₂ O ₄₂] · 18H ₂ O		H ₈ [NpMo ₁₂ O ₄₂] · 18H ₂ O	
I/I ₀ , %	d, Å	I	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I	d, Å
100	10,63			100	3,22	ср.	3,18
85	8,06			50	3,16	сл.	3,43
24	7,03	с.	6,89	78	3,15	сл.	3,06
		с.	6,17	20	2,96	ср.	2,97
		с.	5,87	17	2,93	ср.	2,88
		сл.	5,19	22	2,85	сл.	2,84
		ср.	4,85	44	2,76		
29	4,50	о. сл.	4,29	24	2,69		
		сл.	4,14	39	2,65		
20	4,02	сл.	3,89	27	2,54		
		ср.	3,70	44	2,48	сл.	2,51
		ср.	3,60			сл.	2,20
95	3,49	ср.	3,48	15	2,12	сл.	2,07
32	3,33	сл.	3,39			о. сл.	2,04

Примечание: с.—сильная,ср.—средняя, сл.—слабая, о.сл.—очень слабая.

щение в этой области обусловлено молибдатной сферой и положение по-
лос практически не зависит от центрального атома.

Спектрофотометрическое исследование раствора НМК (рис. 1) показывает в интервале длин волн 235–245 нм плечо поглощения. Затем с увеличением длины волны оптическая плотность быстро падает. Спектр поглощения свежеприготовленного раствора НМК в кислой среде обусловлен $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -переносом с концевых атомов кислорода на атом молибдена. В видимой части спектра (рис. 2) наблюдаются отдельные полосы погло-
щения.

У.-ф. спектр водного раствора НМК не остается постоянным во времени, возрастает интенсивность поглощения, хотя характер спектра существенно не меняется. Не исключено, что ион нептуния (IV) взаимодействует с гетерополианионом НМК, образуя полиядерные комплексы⁽⁸⁾, возникновение которых наблюдалось при разложении ториймolibденовой кислоты (ТМК)⁽⁹⁾. Характер у.-ф. спектра свежеприготовленного раствора НМК заметно меняется с увеличением значения pH. В щелочной среде возрастает поглощение вблизи 247 нм (рис. 1). С увеличением кислотности среды максимум 247 нм исчезает. Это определяется участием орбитали мостикового кислорода O_m в образовании связи с протоном⁽⁷⁾.

Протонирование мостиковой группировки $\text{Mo}-\text{O}_m-\text{Mo}$ вызывает ослабление связи Mo—O_m, что усиливает степень $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -переноса в Mo=O_m.

Наличие изобестической точки при длине волны 238 нм вызвано обратимым равновесием диссоциированных и недиссоциированных форм комплекса. Молярный коэффициент поглощения в этой точке для НМК равен $3,8 \cdot 10^4$, что совпадает с ранее определенной экстинкцией ТМК, а также близко к значению экстинкции УМК и цериймолибденовой кислоты (ЦМК) — $3,6 \cdot 10^4$.

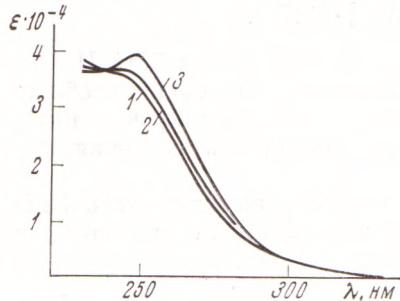


Рис. 1. Спектры поглощения нептуниймолибденовой кислоты. $C_{\text{НМК}} = 2,65 \cdot 10^{-5} M$; 1 — pH 2,7; 2 — pH 4,35; 3 — pH 9,9

Энергии электронных переходов, найденные из спектра поглощения НМК в видимой области ($9900, 10\ 290, 11\ 390, 12\ 360, 12\ 820, 13\ 570, 14\ 180, 14\ 600 \text{ см}^{-1}$) совпали с рассчитанными значениями ⁽¹⁰⁾ переходов свободного иона нептуния (IV) с электронной конфигурацией $5f^3$ ($8671, 10\ 476, 11\ 224, 12\ 173, 13\ 855, 13\ 965, 14\ 153 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, анализ спектра НМК указывает на степень окисления центрального атома нептуния в гетерокомплексе, равную четырем. Кроме того, данные спектроскопических исследований позволили установить, что анион НМК имеет одинаковую структуру в водном растворе и в кристаллическом состоянии.

Анализ кривой нейтрализации свежеприготовленного раствора НМК показывает один скачок при добавлении 8 эквивалентов щелочи. Из хода кривой до момента полной нейтрализации кислоты видно, что последние протоны являются сравнительно мало кислыми. Расчеты дали возможность в первом приближении оценить ⁽¹¹⁾ порядок нижнего предела ступенчатых констант диссоциации первых трех протонов, равный 10^{-3} , и рассчитать последующие: $K_4 = 5,75 \cdot 10^{-1}$, $K_5 = 3,72 \cdot 10^{-4}$, $K_6 = (2,31 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$; $K_7 = (5,24 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$; $K_8 = (1,87 \pm 0,167) \cdot 10^{-6}$. Следовательно, НМК является восьмисосновной и ведет себя как сильная трехосновная кислота. Восьмисосновность ее была подтверждена методом п.м.р. при исследовании кристаллических образцов различной водности. Первые производные линии поглощения протонов записывались на я.м.р. спектрометре широких линий ⁽¹²⁾. Записи выполнялись при 90° К . Производные линии поглощения исследованной $\text{H}_8[\text{NpMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ имеют два компонента (рис. 3): узкий в центральной части спектра с

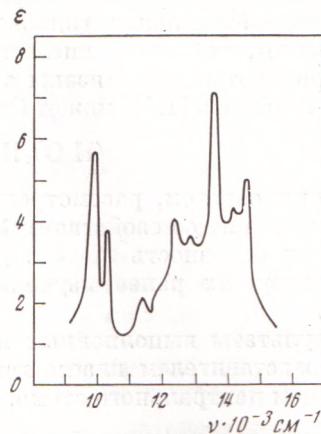


Рис. 2. Спектр поглощения нептуниймолибденовой кислоты в видимой области. $C_{\text{НМК}} = 3 \cdot 10^{-2} M$

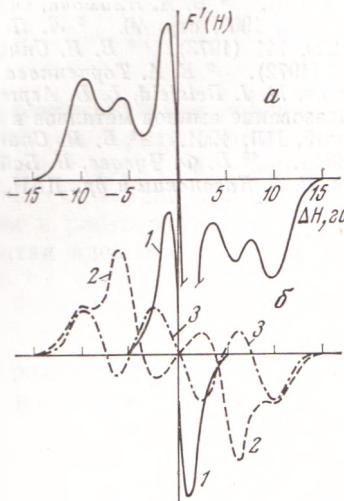


Рис. 3. Первые производные линии поглощения п.м.р. при 90° К в $\text{H}_8[\text{NpMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. а — спектр НМК; б — составляющие спектра а: 1 — линия протонов групп OH^- , 2 — линия протонов молекул H_2O , 3 — линия протонов ионов H_3O^+

шириной $\delta H=2$ гс; широкий с двумя явно выраженными максимумами $\delta H=12$ и 20 гс. Форма широкой части спектра характерна для гидратов гетерополимолибденовых кислот церия, тория и урана четырехвалентных (¹³, ¹⁴) и определяется суммой линий поглощения молекул H_2O и некоторого числа ионов гидроксония H_3O^+ . Графический анализ спектров показывает, что 5 из 8 кислотных протонов образуют ионы H_3O^+ . Остальные три протона не связаны с молекулами воды. Формула восемнадцативодного гидрата НМК может быть представлена как



Таким образом, рассмотрение физико-химических свойств НМК и сопоставление их со свойствами УМК подтверждает ряд общих особенностей (высокая основность кислот, устойчивость аниона в широком интервале рН), присущих ранее изученным гетерополикомплексам церия, тория и урана.

Результаты выполненных исследований разрешают считать НМК новым представителем класса гетерополикомплексов с икосаэдрическим окружением центрального атома.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Торченкова, Г. Г. Степанова, В. И. Спицын, ДАН, т. 157, 1167 (1964).
- ² П. Байдала, В. С. Смуррова и др., ДАН, т. 197, 339 (1971). ³ П. Байдала, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, ДАН, т. 196, 1344 (1971). ⁴ А. И. Бусев, Чжан Фань, ЖАХ, т. 14, 445 (1959). ⁵ А. П. Смирнов-Аверин, Г. С. Коваленко, Н. Н. Крот, ЖАХ, т. 21, 76 (1966). ⁶ В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, М., 1967, стр. 46. ⁷ Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, ДАН, т. 209, 141 (1973). ⁸ В. И. Спицын, Е. А. Торченкова, Вестн. Московск. унив., № 3, 259 (1972). ⁹ Е. А. Торченкова, П. Байдала и др., ДАН, т. 199, 120 (1971). ¹⁰ L. P. Varga, M. J. Reisfeld, L. B. Asprey, J. Chem. Phys., v. 53, 250 (1970). ¹¹ Я. Бирерум, Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций, ИЛ, 1961. ¹² В. И. Спицын, В. Ф. Чуваев, В. Я. Кабанов, ДАН, т. 152, 153 (1963). ¹³ В. Ф. Чуваев, П. Байдала и др., ДАН, т. 196, 1097 (1971). ¹⁴ А. М. Голубев, Л. П. Казанский и др., ДАН, т. 209, 1340 (1973).