

УДК 541.20

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ЧУВАЕВ, НГУЕН ДЬЕУ, Е. А. ТОРЧЕНКОВА,
академик В. И. СПИЦЫН

СПЕКТРЫ П.М.Р. ГИДРАТОВ ПОЛИАДЕРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Полиадерные гетерополикислоты (ГПК) $H_{11}[CeNbMo_{12}O_{46}] \cdot 26,5H_2O$, $H_{12}[CeTa_2Mo_{12}O_{49}] \cdot 30H_2O$ и их соли получены совсем недавно ^(1, 2). Анализ кривых нейтрализации показал необычайно высокое значение основности ГПК и неравноценность кислотных протонов. Для исследования специфики протонной структуры полиадерных ГПК нами применен метод протонного магнитного резонанса. Препараты ГПК получали осаждением из сильно кислой среды ⁽³⁾ и исследовали по методике, предложенной в работе ⁽⁴⁾. Приготовление образцов с различным содержанием гидратной воды проводилось выдерживанием при определенной температуре и над P_2O_5 . Спектры п.м.р. записывались на спектрометре для широких линий в ИФХ АН СССР. Состав, условия дегидратации образцов и величины вторых моментов, ΔH^2 , приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты дегидратации и измерений спектра п.м.р., гс²

Соединение	Условия дегидратации	Второй момент	
		широкая часть	узкая часть
$H_{12}[CeTa_2Mo_{12}O_{49}] \cdot 30H_2O$	Исходный гидрат	28	1,5
$H_{12}[CeTa_2Mo_{12}O_{49}] \cdot 27H_2O$	40°C	29	1,5
$H_{12}[CeTa_2Mo_{12}O_{49}] \cdot 16,5H_2O$	P_2O_5	28	1,5
$H_{12}[CeTa_2Mo_{12}O_{49}] \cdot 6H_2O$	P_2O_5	24	6,0
$H_{12}[CeTa_2Mo_{12}O_{49}] \cdot 4,5H_2O$	90°C	22	1,5
$H_{12}[CeTa_2Mo_{12}O_{49}]$	105°C	19	0,3
$H_{11}[CeNbMo_{12}O_{46}] \cdot 26,5H_2O$	Исходный гидрат	28	1,5
$H_{11}[CeNbMo_{12}O_{46}] \cdot 17,5H_2O$	P_2O_5	28	1,5
$H_{11}[CeNbMo_{12}O_{46}] \cdot 6H_2O$	P_2O_5	23	6,0
$H_{11}[CeNbMo_{12}O_{46}] \cdot 4,5H_2O$	90°C	21	3,5
$H_{11}[CeNbMo_{12}O_{46}] \cdot 0,5H_2O$	105°C	20	0,1

Производные исходных гидратов кислот имеют два компонента: узкий в центральной части спектра с шириной $\delta H = 2$ гс; широкий с двумя максимумами $\Delta H = \pm 10$ гс и $\Delta H = \pm 6$ гс (рис. 1–3). Форма широкой части спектров (рис. 1а–д, рис. 3, 2) характерна для гидратов гетерополикислот предельного типа ⁽⁵⁾ и определяется суммой линий поглощения молекул H_2O и некоторого числа ионов гидроксония H_3O^+ . Таким образом, наблюдаемые спектры высоководных гидратов складываются из трех линий: центральной узкой; линии воды и линии гидратированных протонов. Точный анализ такого спектра провести невозможно, так как не известна в точности форма отдельных составляющих. Ориентировочную оценку количества соответствующих OH_n -групп мы провели, предполагая, что форма линии воды в кислоте совпадает с наблюдающейся обычно в средних солях соответствующей водности. На рис. 1а пунктиром показана форма этой ли-

нии ⁽⁵⁾. Далее, в работах ^(6, 7) показано, что форма линии H_3O^+ в поликристаллических гидратах кислот имеет небольшой отрицательный минимум в области поля $\Delta H = \pm 6$ гс. Поэтому линия воды на рис. 1а взята такой величины, чтобы отрицательный минимум разностной линии был близок нулю. При этом вычитание линии воды из экспериментального спектра рис. 1а дает линию (б), которая легко разделяется на линию понов H_3O^+ и узкий компонент. Сопоставление интегральных интенсивностей соответствующих линий дает распределение протонов предполагаемой формулы цеританталомолибденовой кислоты (ЦТМК) $\text{H}_{12}[\text{CeTa}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O} : 17\text{H}_2\text{O}, 10\text{H}_3\text{O}^+$ и 2H^+ в виде протонов, изолированных от молекул

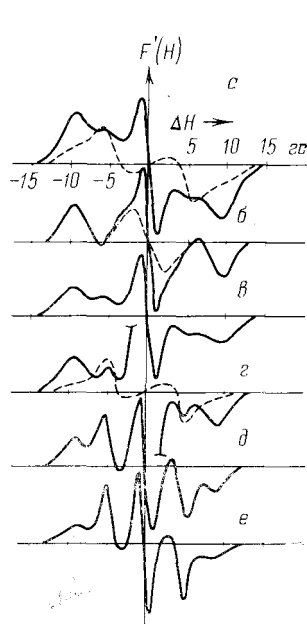


Рис. 1

Рис. 1. Первые производные линий п.м.р. при 80°K в гидратах $\text{H}_{12}[\text{CeTa}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{48}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. а — $n = 27$, штриховая линия — линия молекул H_2O ; б — результат вычитания линии H_2O в спектре а; в — $n = 16,5$, г — $n = 6,5$, пунктир — линия молекул H_2O , д — $n = 4,5$; е — $n = 0$

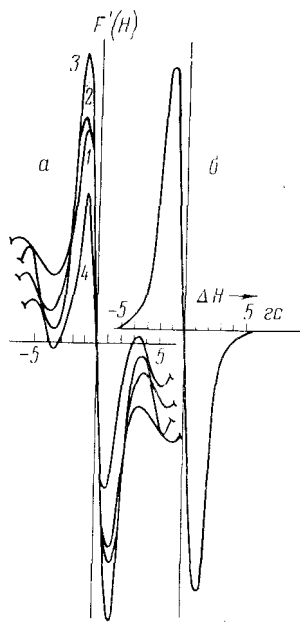


Рис. 2

Рис. 2. Спектр п.м.р. цеританталомолибденовой кислоты $\text{H}_{12}[\text{CeTa}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{48}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. а — узкие линии в центральной области спектров при 80°K : 1 — $n = 27$; 2 — $n = 16,5$; 3 — $n = 6,5$; 4 — $n = 4,5$. б — первая производная линии п.м.р. H_2MoO_4 при 80°K

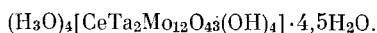
воды. Формула гидрата может быть представлена следующим образом: $(\text{H}_3\text{O})_{12-x}[\text{CeTa}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{48-x}(\text{OH})_x] \cdot (15+x)\text{H}_2\text{O}$, где $x \approx 2$.

Спектры п.м.р. цериниобомолибденовой кислоты (ЦНМК) аналогичны спектрам ЦТМК. Некоторые из них приведены на рис. 3. Для гидрата $\text{H}_{11}[\text{CeNbMo}_{12}\text{O}_{46}] \cdot 26,5\text{H}_2\text{O}$ формула с учетом распределения протонов в группах OH_n может быть записана как $(\text{H}_3\text{O})_{11-x}[\text{CeNbMo}_{12}\text{O}_{46-x}(\text{OH})_x] \cdot (15,5+x)\text{H}_2\text{O}$, где $x \approx 2$. Достоверность приведенных формул можно было бы проверить по спектрам дегидратированных кислот при условии сохранения структуры и заряда аниона. Обезвоживание нарушает гидратную оболочку ионов H_3O^+ и при определенной водности последние должны фиксироваться на внешней сфере аниона. В зависимости от энергии взаимодействия с анионом ионы H_3O^+ могут сохранять конфигурацию или искажаться с полным или частичным выходом протона из оболочки H_2O . Окончательная дегидратация изолирует ионы H^+ от соответствующих молекул воды. В этом случае структура $\text{H}_{12-x}[\text{CeTa}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{48-x}(\text{OH})_x]$ имеет

бы характерный спектр п.м.р. и оценка количества кислотных протонов была бы более точной (⁴, ⁵). Однако получить безводную структуру исследуемых кислот не удается. В гидратах с 16–17 H₂O наблюдается уменьшение числа ионов гидроксония. Графический анализ спектров этих гидратов, выполненный аналогично предыдущему, дает заметно меньшее (от 6 до 7) число ионов H₃O⁺.

Интенсивность узкой линии при этом существенно не изменяется. На рис. 2а приведены в одном масштабе центральные части спектров нескольких гидратов ЦТМК. Можно видеть, что гидраты с 27H₂O и 16H₂O дают практически одинаковые узкие линии. Следовательно, дегидратация сопровождается потерей ионов H⁺ с внешней сферы аниона и понижением его заряда.

Особенно это заметно на примере спектров шестиводных гидратов (рис. 1г и рис. 3, 2). Анализ их выполнен с использованием линии воды (рис. 1г), наблюдающейся в средних солях ГПК аналогичной водности. На общее количество протонов этих образцов приходится 4H₃O⁺ и (3–4)H⁺. Здесь фиксируется некоторое увеличение интенсивности узкой линии по сравнению с более водными гидратами. Для шестиводного гидрата ЦТМК можно дать следующую формулу, отражающую понижение заряда комплекса,



Дальнейшая дегидратация приводит к еще более существенным структурным изменениям. В спектрах безводных гидратов (рис. 1е и рис. 3, 2) резко увеличивается интенсивность максимума, соответствующего молекулам воды. Максимум линии ионов H₃O⁺, $\Delta H = \pm 10$ гс и центральная линия изолированных протонов в значительной степени уменьшается. Таким образом, наблюдается постепенно нарастающий процесс деструкции, при котором ионы H⁺ взаимодействуют с кислородными атомами комплекса, образуя молекулы воды. Особенно быстро этот процесс протекает при дегидратации шестиводных гидратов. Аналогичный процесс деионизации наблюдался при исследовании цери- и торимolibденовых ГПК (⁵). Следует отметить, что по рентгеноструктурным данным (⁸) перимolibдат-ион имеет большее число неподеленных атомов кислорода на внешней сфере, чем структура Кеггина. Это может влиять на стабильность структуры и привлекать молекулы воды и ионы H₃O⁺ к участию в ее стабилизации. С этой точки зрения, структура полиядерных ГПК молибдена может оказаться более чувствительной к количеству и распределению групп OH_n. Существует также возможность, отмеченная Бекером (⁹), координации молекул воды гетероатомом (Cr, Co). Не исключена возможность, что наиболее стабильные шестиводные гидраты ЦТМК и ЦНМК содержат на внешней сфере комплексов координационно связанную воду, удаление которой приводит к интенсивному распаду структуры. Начиная с этих гидратов, в спектрах п.м.р. исчезают линия гидроксония и линия протонов, группы OH.

Узкая линия в спектрах п.м.р. (рис. 1–3), которую мы относим к гидроксильным группировкам, наблюдалась также и в спектрах ЦМК, ТМК (⁵). Как отмечалось выше, вклад в эту линию дают 2–3 протона на анион. Второй момент линии равен 1,5 гс², и расстояние между протонами по

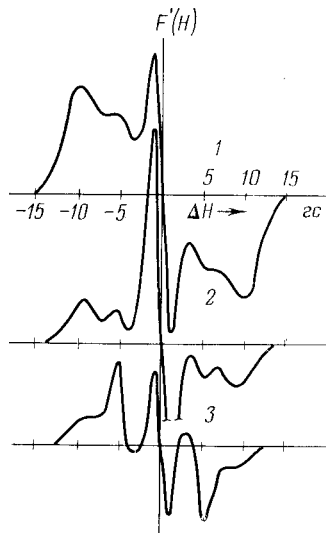


Рис. 3. Первые производные линий п.м.р. при 80° К в гидратах H₁₁[CeNbMo₁₂O₄₆]·nH₂O. 1 – n = 26,5, 2 – n = 6, 3 – n = 0,5

формуле Ван-Флека (¹⁰) равно 2,5 Å. Спектры дегидратированных образцов показывают, что ширина и второй момент этой линии не зависят от межмолекулярного дипольного взаимодействия с окружающими протонами, несмотря на высокое содержание воды в структуре. Следовательно, необходим достаточно большой объем, включающий эти протоны, свободный от молекул H₂O и ионов H₃O⁺. На этом основании изолированные протоны включены во внутреннюю сферу аниона в виде (ОН)_x, $x = 2-3$.

Характерно, что спектр п.м.р. молибденовой кислоты представляет такую же узкую линию (рис. 2б) с близкими параметрами: $\delta H = 2,4$ гс, $\Delta \bar{H}^2 = 1,6$ гс², $r_{H-H} = 2,4$ Å. Если это не случайное совпадение, то в структуре исследованных кислот остается протонная группировка типа молибденовой кислоты. Этим может объясняться различная титруемость кислотных протонов ЦМК (¹¹).

Таким образом, изучение спектров п.м.р. ЦТМК и ЦНМК при 80° К показывает, что основность кислот близка предполагаемой. В жесткой решетке высоководных гидратов ионы H⁺ структурно не эквивалентны, находясь частично в виде ионов H₃O⁺ внешней гидратной оболочки, частично в виде гидроксильных групп, связанных в структуре аниона. При дегидратации наблюдаются структурные превращения, в ходе которых количество кислотных протонов постепенно уменьшается. Наиболее стабильными оказываются шестиводные гидраты.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. I. Spitzin, E. A. Tortschenkowa et al., *Allgem. u. prakt. Chem.*, **22**, 55 (1971).
- ² Е. А. Торченкова, Нгуен Дьеу и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1973**, № 4.
- ³ П. Байдала, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, *ДАН*, **196**, 1344 (1971).
- ⁴ В. Ф. Чуваев, В. И. Спицын, *ДАН*, **166**, 160 (1966).
- ⁵ В. Ф. Чуваев, П. Байдала и др., *ДАН*, **196**, 1097 (1971).
- ⁶ R. E. Richards, G. A. S. Smith, *Trans. Farad. Soc.*, **47**, 1261 (1951).
- ⁷ Y. Kakinchi, H. Shomo et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **7**, 102 (1952); *J. Chem. Phys.*, **19**, 1069 (1951).
- ⁸ D. D. Dexter, I. V. Silvertown, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3589 (1968).
- ⁹ L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3794 (1970).
- ¹⁰ А. Леше, *Ядерная индукция*, М., 1963.
- ¹¹ L. C. W. Baker, G. H. Gallagher, T. P. McCutcheon, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2393 (1953).