

УДК 541.20

ХИМИЯ

А. М. ГОЛУБЕВ, Л. П. КАЗАНСКИЙ, В. Ф. ЧУВАЕВ, Е. А. ТОРЧЕНКОВА,
академик В. И. СПИЦИН

СПЕКТРЫ П. М. Р. УРАНМОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

Уранмолибденовая кислота (УМК) и ее соли получены недавно ⁽¹⁾. Ход кривой нейтрализации растворов УМК показал, что характер связи восьми кислотных протонов неодинаков. Для исследования специфики протонной структуры УМК нами был применен метод протонного магнитного резонанса (п.м.р.) ⁽²⁾. Исходный гидрат кислоты соответствовал составу $H_8[UMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$. Образцы с различным содержанием гидратной воды готовились длительным выдерживанием в вакуум-экспикаторе над пятиокисью фосфора. Спектры п.м.р. записывались при 80° К на спектрометре для широких линий в ИФХ АН СССР. Состав, условия дегидратации и величины вторых моментов $\Delta\bar{H}^2$ приведены в табл. 1.

Первые производные линий поглощения протонов (рис. 1а) имеют два компонента: узкий — с шириной $\delta H = 2$ гс в центральной части спектра, широкий — с двумя выраженными максимумами. Узкая линия в изученных спектрах практически не меняется для всех гидратов, кроме десятиводного (рис. 1б) и полуводного (рис. 3г), в которых узкая линия несколько увеличивается. Присутствие узкой линии в спектре многоводного гидрата характерно ⁽³⁾ для кислот с икосаэдрическим окружением центрального атома — комплекссообразователя (рис. 2) и не наблюдалось при исследовании гетерополикислот фосфора, кремния, бора ^(2, 4, 5).

Сравнение интегральных интенсивностей компонентов спектра показывает, что вклад в узкую линию дают 3—4 протона. В исходном восемнадцативодном гидрате это число ближе к трем, в десятиводном — к четырем. Узкий компонент может быть отнесен к протонам, свободным от дипольного магнитного взаимодействия с молекулами воды. Второй момент узкой линии $\Delta\bar{H}^2 = 1,9$ гс² и наименьшее расстояние между изолированными протонами по формуле Ван-Флена ⁽⁶⁾ равно 2,4 Å.

Форма широкой части спектра характерна для высоководных гидратов гетерополикислот предельного типа и определяется суммой линий поглощения молекул H_2O и некоторого числа ионов гидроксония, H_3O^+ . На рис. 1б штрихом показана линия воды, наблюдающаяся обычно в средних слоях гетерополикислот соответствующей водности. Интенсивность ее взята при условии, что в исходном гидрате УМК пять из восьми ионов водорода гидратированы и образуют ионы гидроксония H_3O^+ . Действительно, линия (рис. 1б, кривая 3), получающаяся вычитанием из экспериментального спектра (рис. 1а, б) линии воды и центрального компонента, совпадает с известной для гидроксония ⁽⁷⁾.

Графический анализ спектра исходного гидрата $H_8[UMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$ показывает (рис. 1б), что примерно пять из восьми кислотных протонов образуют ионы H_3O^+ . Остальные три протона не связаны с молекулами воды, образуя, по всей вероятности, гидроксильные связи внутри аниона или между анионами. Формула исходного гидрата УМК может быть записана в виде $(H_2O)_5[UMo_{12}O_{39}(OH)_3] \cdot 13H_2O$. При обезвоживании исходного гидрата до состава $H_8[UMo_{12}O_{42}] \cdot 10H_2O$ спектр п.м.р. существенно не меняется (рис. 1б), четыре протона находятся в форме ионов H_3O^+ и четыре — в виде ионов гидроксила, что разрешает десятиводный гидрат представить в виде формулы $(H_2O)_4[UMo_{12}O_{38}(OH)_4] \cdot 6H_2O$. Видимо, ионы гидроксония и ионы гидроксила, образуя внешнюю гидратную обо-

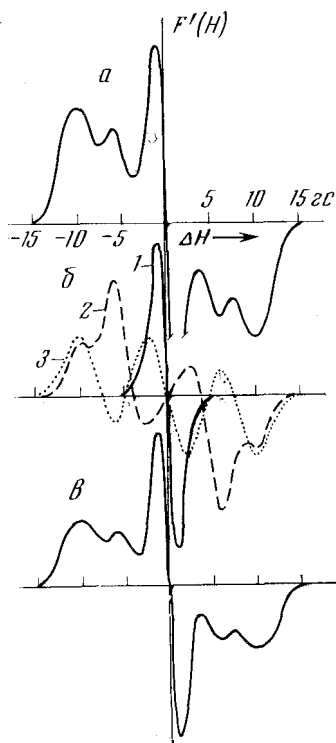


Рис. 1

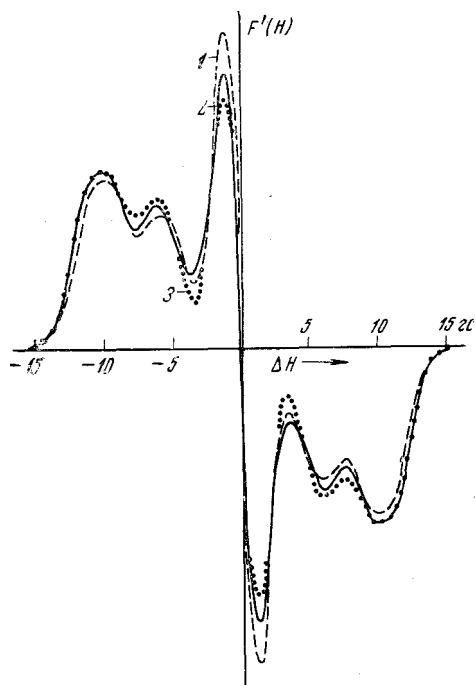


Рис. 2

Рис. 1. Первые производные линий поглощения п.м.р. при 80°K в гидратах уранмолибденовой кислоты. *a* — спектр $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; *b* — составляющие спектра *a*: 1 — линия протонов OH ; 2 — линия протонов H_2O ; 3 — линия протонов H_3O^+ ; *в* — спектр $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Рис. 2. Первые производные линий поглощения п.м.р. при 80°K в гидратах гетерополикислот: 1 — $\text{H}_8[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{H}_8[\text{ThMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Рис. 3. Первые производные линий поглощения п.м.р. при 80°K в низководных гидратах уранмолибденовой кислоты (масштаб по оси ординат увеличен в два раза по сравнению с рис. 1). *a* — $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$; *б* — $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; *в* — $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *г* — $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

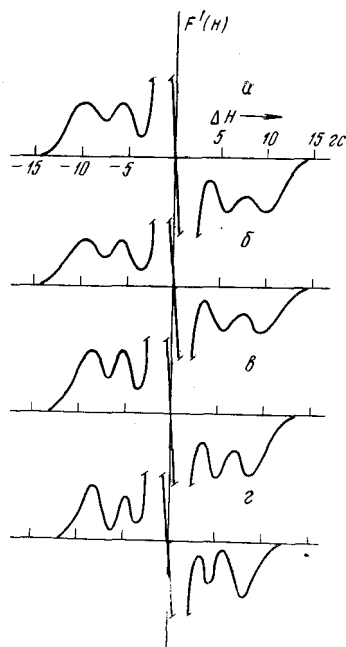


Рис. 3

лочку аниона, связываются неподеленными кислородными атомами октаэдров MoO_6 , стабилизируя тем самым структуру. Дальнейшая дегидратация затрагивает в первую очередь широкую часть спектра (рис. 3). Максимум, соответствующий линии гидратной воды ($\delta H = 11 \text{ Гс}$), увеличива-

Результаты дегидратации уранмолибденовой кислоты и измерений п.м.р.

№ п.п.	Соединение	Второй момент спектра п.м.р., гс ²		№ п.п.	Соединение	Второй момент спектра п.м.р., гс ²	
		широкой части	узкой части			широкой части	узкой части
1	$\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	31	1,9	4	$\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	28	0,9
2	$\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	30	2,1	5	$\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25	0,9
3	$\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	27	1,5	6	$\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	23	0,8

ется, а максимум линии ионов H_3O^+ ($\delta\text{H} = 19$ гс) уменьшается. Второй момент широкой части снижается с 30 до 27 гс² (табл. 1). Широкая линия характеризует относительное содержание молекул воды и ионов гидроксония. Поэтому уменьшение второго момента вместе с характерным изменением формы широкой линии говорит о понижении числа ионов гидроксония.

В спектре пятиводного по анализу гидрата $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ наблюдается (рис. 3б) дальнейшее уменьшение интенсивности линии ионов гидроксония, при этом интенсивность линии изолированных протонов примерно остается той же, что и в спектрах ряда других низководных гидратов. Соотношение компонентов спектра с учетом неэквивалентности протонов разрешает формулу гидрата $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ записать в виде $(\text{H}_3\text{O})_{2,5}[\text{UMo}_{12}\text{O}_{37,5}(\text{OH})_{3,5}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.

Деструктивный процесс захватывает протоны, образующие гидроксильные связи. Дальнейшая потеря трех молекул воды должна была бы привести к двухводному гидрату. Графический анализ двухводного по анализу гидрата $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показывает (рис. 3в), что деструктивный процесс аниона при обезвоживании продолжается, причем число кислотных протонов уменьшается до пяти. Следовательно, можно предположить, что потеря трех молекул воды сопровождалась реакцией $2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_{\text{ан}}^{2-} = 3\text{H}_2\text{O}$, где $\text{O}_{\text{ан}}^{2-}$ — кислородный атом аниона. В результате чего формула соответствующего по анализу двухводного гидрата на основании данных графического анализа может быть представлена формулой $(\text{H}_3\text{O})_{1,5}[\text{UMo}_{12}\text{O}_{37}(\text{OH})_{3,5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данные графического анализа спектра п.м.р. полуводного по анализу гидрата (рис. 3г) разрешают представить его в виде формулы $\text{H}_3\text{O}[\text{UMo}_{12}\text{O}_{36,5}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, изучение спектров п.м.р. уранмолибденовой кислоты при 80° К показывает, что она имеет основность, равную восьми. В жесткой решетке высоководных гидратов ионы H^+ структурно неэквивалентны и находятся частично в виде ионов H_3O^+ и частично в виде более прочных, возможно, гидроксильных групп. При дегидратации обнаруживаются структурные превращения, в ходе которых количество кислотных протонов уменьшается. Термическая стабильность УМК значительно ниже других гетерополикислот со структурой Декстера — Сильвертона, а именно, цери- и торимоллибденовой.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Байдала, В. С. Смурова и др., ДАН, 197, 339 (1971). ² В. Ф. Чуваев, В. И. Спицын, ДАН, 165, 160 (1966). ³ В. Ф. Чуваев, П. Байдала и др., ДАН, 196, 1097 (1971). ⁴ В. Ф. Чуваев, С. А. Бахчисарайцева, В. И. Спицын, ДАН, 165, 1126 (1965). ⁵ В. Ф. Чуваев, Х. И. Лунк, В. И. Спицын, ДАН, 181, 1156 (1968). ⁶ I. H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168 (1948). ⁷ E. R. Andrew, R. Bersohn, J. Chem. Phys., 18, 159 (1950).