

УДК 541.20

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. П. КАЗАНСКИЙ, Е. А. ТОРЧЕНКОВА, академик В. И. СПИЦЫН

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И И-К СПЕКТРОСКОПИЯ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Недавно были получены в кристаллическом виде цери-, тори- и уран-молибденовые кислоты ⁽¹⁾, которые, как предполагалось, имеют строение, аналогичное строению аллюна в аммонийной соли церимолибденовой кислоты ⁽²⁾. Однако исследование строения этих кислот не было проведено, к тому же практически ничего не известно о состоянии этих кислот в растворах. Использование метода комбинационного рассеяния (к.р.) в принципе может быть хорошим подходом к исследованию строения ГПС как в кристаллическом виде, так и водных растворов. Методом к.р. изучалось образование изополисоединений V, Mo, W ^(3, 4).

Нами получены спектры к.р. как кристаллических образцов ГПС, так и их растворов (концентрация порядка 0,1 M). При анализе спектров к.р. также использовались и-к. спектры, полученные для тех же образцов. Спектры к.р. были сняты на приборе к.р. модели РН—О фирмы «Coderg» с He — He-лазерным источником ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$). He — He-лазерный источник позволил получить спектры к.р. окрашенных соединений. Рабочая ширина щели 8 см^{-1} , напряжение на фотосумматоре 900—950 в. И-к. спектры были получены в вазелиновом масле (таблетки KBг дали одинаковые спектры) на приборе UR-20; У-ф. спектры поглощения растворов уранмолибденовой кислоты получены на приборе «UV-Specord».

Гетерополикислоты получены по методике, предложенной в работе ⁽¹⁾.

Рентгеноструктурное исследование соли церимолибденовой кислоты $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁾ показало, что каркас аллюна построен из шести пар искаженных октаэдров MoO_6 , причем атомы молибдена образуют икосаэдр вокруг атома церия. Каждая пара октаэдров имеет общую грань, и в каждом октаэдре два атома кислорода $\text{O}_\text{к}$ находятся на расстоя-

нии $1,68 \text{ \AA}$, образуя группу $\text{дис-Mo} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array}$, а остальные связи MO—O более

длинные (2,28 и $1,98 \text{ \AA}$), причем один атом кислорода не участвует в образовании связи с церием, а является мостиковым $\text{Mo—O}_\text{м}—\text{Mo}$ между двумя спаренными октаэдрами MoO_6 . Для такой структуры можно ожидать характерные колебательные полосы в области частот от 1000 см^{-1} и ниже. Поскольку каждый октаэдр искажен и не обладает центром симметрии, для дис-MoO_2 можно ожидать два сильных валентных колебания ν_1 и ν_2 , которые должны совпадать в спектрах к.р. и и-к. спектрах ⁽⁵⁾. Для изогнутого мостика $\text{Mo—O}_\text{м}—\text{Mo}$ также должны наблюдаться три основных частоты, причем ν_1 лежит ниже ν_2 .

Связь $\text{Mo=O}_\text{к}$ состоит из σ -гибридной связи, на которую налагается $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -перенос неподеленных пар электронов кислорода на $4d$ -валентную орбиталь молибдена. Это отражается на увеличении частоты валентных колебаний связи $\text{Mo—O}_\text{к}$. Степень $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -переноса, конечно, зависит от связи Mo с другими атомами кислорода и, по всей вероятности, в первую очередь с мостиковым.

В и.-к. и спектрах к.р. всех изученных нами ГПС наблюдаются эти характерные полосы. Полосы в области $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$, несомненно, должны быть отнесены к ν_1 и ν_3 (причем в и.-к. и спектрах к.р. наблюдаются совпадения этих частот), а полоса при $\sim 350\text{ см}^{-1}$ — к деформационным колебаниям цис- MoO_2 . Кроме этих полос в спектрах к.р. имеются полосы (см^{-1}) ν_1 $520\text{--}570$, ν_3 $700\text{--}900$ и ν_2 $290\text{--}197$, относящиеся к колебаниям $\text{Mo}\text{--O}_\text{м}\text{--Mo}$. В и.-к. спектрах полосы $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ можно отнести к различным колебаниям связи $\text{Mo}\text{--O}$ или $\text{Mo}\text{--O}_\text{м}\text{--Mo}$. И.-к. спектры ГПК отличаются от и.-к. спектров солей наличием полосы 860 см^{-1} , обусловленной, вероятно, колебанием $\text{Mo}\text{--OH}$ или $\text{Mo}\text{--OH}\text{--Mo}$. В области $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдаются двойные полосы, указывающие на различно связанную воду в кристаллогидратах ГПС. Слабые полосы при 1150 и 1700 см^{-1} (плечо) могут быть вызваны колебаниями иона гидроксония H_3O^+ ⁽⁶⁾.

Поскольку валентные колебания группы MoO_2 будут зависеть от степени связи $\text{Mo}\text{--O}_\text{к}$ (как и в случае V=O ⁽⁷⁾), которая будет изменяться от p_π вклада других атомов кислорода (мостикового и общих с другими октаэдрами и с центральным атомом), то можно проследить изменение частот колебаний как в зависимости от центрального атома, так и от внешнего окружения аниона ГПС. Для первого случая полное совпадение частот для ряда кислот с различными центральными атомами Se, U, Th указывает на то, что центральный атом никак не воздействует через общий атом кислорода на связь $\text{Mo}\text{--O}_\text{к}$. В случае солей наблюдается смещение валентных колебаний в сторону меньших частот, что указывает на ослабление связи $\text{Mo}\text{--O}_\text{к}$. Это может происходить вследствие упрочнения связи мостикового кислорода с атомами молибдена, приводящего к увеличению электронной плотности на d -орбиталях Mo, что ослабляет связь молибдена с концевыми атомами кислорода. Это усиление связи может происходить в результате удаления протона от мостикового атома кислорода. Если считать, что большим частотам валентных колебаний $\text{Mo}\text{--O}_\text{к}$ соответствуют более короткие расстояния между кислородом и молибденом, можно предположить некоторое искажение аниона ГПК по сравнению с найденной структурой аниона в аммонийной соли. Это косвенно подтверждается тем, что в сильноокислых средах могут отщепиться одна или две пары октаэдров из-за ослабления связи мостикового кислорода с атомами молибдена ⁽⁸⁾.

Данные, полученные из рассмотрения и.-к. и спектров к.р. подтверждаются также анализом спектров поглощения кислых и щелочных растворов УМК в дальней у.-ф. области. В щелочных средах на у.-ф. спектрах наблюдаются две полосы поглощения при 205 и $247\text{ м}\mu$. Интенсивную полосу поглощения при $205\text{ м}\mu$ можно объяснить $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -переносом от кислорода на орбитали молибдена, а полосу при $247\text{ м}\mu$ можно отнести к переносу электрона со связывающей терхцентровой орбитали, которая характерна для многих изополи и ГПС ^(9, 10). Полоса при $205\text{ м}\mu$ должна быть чувствительна к изменению степени $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -переноса, и если бы происходило протонирование концевых атомов кислорода группы MoO_2 , то эта полоса смещалась бы в сторону меньших частот за счет ослабления связи $\text{Mo}\text{--O}_\text{к}$. В нашем случае в кислых растворах этот максимум сдвигается в сторону больших частот к $197\text{ м}\mu$, что указывает на усиление связи $\text{Mo}\text{--O}_\text{к}$, причем из-за сильного $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -переноса электронов с концевых атомов кислорода электронная плотность на этих атомах кислорода будет понижена, что не благоприятствует присоединению протона к $\text{Mo}\text{--O}_\text{к}$. С другой стороны, полоса при $247\text{ м}\mu$ с увеличением кислотности постепенно исчезает. Это может происходить вследствие участия одной орбитали мостикового кислорода в образовании связи с протоном и эта трехцентровая орбиталь разрушается, приводя к ослаблению связи $\text{Mo}\text{--O}_\text{м}\text{--Mo}$, что в свою очередь приводит к усилению $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -переноса в $\text{Mo}\text{--O}_\text{к}$.

1	2	3	4	5	6	7
180	180		158	158		
243			173			
285	283	285	243	225		
353	343	346	225	234	410	420
388	363		236		462	465
488	443		325		480	520
513	463	460	363	363	620	592
563	533	533	533	533	718	650
863	563	563	548		860	720
883(1)	854(1)	893	648		934	921
933(3)	883(1)	928	628	623	970	950
957(4)	932(4)	941	648	653		
976(10)	953(5)		673		1631	1625
	975(10)	968(10)	885	892	1670	1650
			925(4)	922(4)	1710	
			985(4)	983(4)		
			1005(10)	1005(10)		

Примечание. 1 — спектры к.р. кристаллических образцов $H_2\text{ЭMo}_{12}\text{O}_{42} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Э = Се, U, Th (из-за сильного восстановления Mo (VI) в уранилмолибденовой кислоте можно наблюдать лишь эти, сильно ослабленные полосы); 2 — спектры к.р. 0,1 М кислот $H_2\text{ЭMo}_{12}\text{O}_{42}$ Э = Се, U, Th; 3 — спектр кристаллической соли $(\text{NH}_4)_3\text{ЭMo}_{12}\text{O}_{42} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Э = Се, Th; 4 — спектр к.р. кристаллической $H_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$; 5 — спектр водного 0,1 М раствора $H_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; 6 — и.-к. спектры кристаллических образцов кислот $H_2\text{ЭMo}_{12}\text{O}_{42} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 7 — и.-к. спектры кристаллических образцов $(\text{NH}_4)_3\text{ЭMo}_{12}\text{O}_{42} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Прежде чем рассматривать данные спектров к.р. растворов и делать какие-либо выводы о структуре аниона ГПС в водных растворах, мы получили спектры к.р. кристаллической кремневольфрамовой кислоты и ее раствора, в котором, как было найдено рентгеноструктурным анализом, сохраняется для аниона структура Кеггина. Полное совпадение полос в спектрах к.р. $H_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ и ее раствора, наблюдаемое нами (табл. 1), указывает на сохранение этой структуры.

Анализ и.-к. и спектров к.р. кристаллических образцов ГПС и их растворов ряда церимоллибденовой кислоты, а также спектров поглощения растворов этих кислот в у.ф. области разрешает предположить, что эти ГПС имеют одинаковую структуру и эта структура сохраняется в водных растворах и что структура аниона в кислотах несколько искажена по сравнению с анионом в солях одновалентных катионов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Байдала, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, ДАН, 196, № 6 (1971).
- ² D. D. Dexter, T. V. Silverton, J. Am. Chem. Soc., 90, 3589 (1968).
- ³ J. Aveston, E. W. Anacker, J. S. Johnson, Inorg. Chem., 3, 735 (1964).
- ⁴ W. P. Griffith, P. I. B. Lesniak, J. Chem. Soc. A, 1969, 1066.
- ⁵ К. Накамото, ИК-спектры неорганических соединений, М., 1964.
- ⁶ Ю. Юхневич, ЖНХ, 6, 231 (1961).
- ⁷ J. Selbein, L. Holms, S. McGlynn, Inorg. and Nucl. Chem., 25, 1359 (1963).
- ⁸ Нгуен Дъеу, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, ДАН, 198, 106 (1971).
- ⁹ К. Б. Яцимирский, А. И. Алексеева, ЖНХ, 8, 2513 (1963).
- ¹⁰ D. B. Brown, Spectrochim. acta, 19, 1863 (1963).