

УДК 546.882.5+546.841.4'776.185+541.20

ХИМИЯ

А. М. ГОЛУБЕВ, Е. А. ТОРЧЕНКОВА, академик В. И. СПИЦЫН

О СИНТЕЗЕ И СВОЙСТВАХ ГЕКСАМОЛИБДАТОВ

В последние годы открыта возможность синтеза ряда новых изополисомолекул. Из водного раствора молибдата при соотношении $[H^+]/[Mo]$, равном 1,5, в присутствии тетрабутилоксида аммония получен ⁽¹⁾ гексамолибдат состава $[(C_4H_9)_4N]_2[Mo_6O_{19}]$. Методом и.-к. спектроскопии установлено, что структура его подобна гексавольфрамат-аниону $[W_6O_{19}]^{2-}$, строение которого определено ранее ⁽²⁾. Строение гексамолибдата изучено рентгеноструктурным исследованием соли $[HN_3P_3(NMe_2)_6]^+ [Mo_6O_{19}]^{2-}$ с катионом гексабисдиметиламинотрициклофосфазиний. В работах ^(1, 3) выделение гексамолибдата в осадок достигли при помощи органического соединения. Осуществление этих синтезов до сих пор не было рассмотрено как доказательство существования гексамерных ионов в водных растворах молибдена ^(4, 5). Наоборот, известно мнение ⁽⁶⁾, отрицающее эту связь.

Для получения гексамолибдатов с различными катионами нам казалось целесообразным избрать иной путь в проведении синтеза. Из аналитической практики известно ⁽⁷⁾, что воспроизводимые результаты по определению малых содержаний кремния, фосфора, мышьяка легко достигаемы, если развитие окраски гетерополимолибденового комплекса протекает в смешанном растворителе (ацетон — вода). Это явление, видимо, связано со стабилизацией определенных форм полианионов. Поэтому синтез гексамолибдата мы считали целесообразным проводить в среде полярного органического растворителя.

Методика синтеза, предлагаемого нами, основана на ионном обмене парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (нормального молибдата натрия $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) с катионитом КУ-23 в H^+ -форме в среде ацетона и состояла из следующих стадий: получение раствора гексамолибденовой кислоты, приготовление раствора гексамолибдата и выделение его кристаллического осадка.

В раствор ацетона (2 л) вносили твердый парамолибдат аммония (5 г), воздушно-сухой катионит в H^+ -форме (15 г) и смесь перемешивали в течение 2 час. при комнатной температуре. Раствор приобретал желто-зеленую окраску. Сорбент и осадок непрореагировавшей исходной соли отделяли фильтрованием. В раствор вносили воздушно-сухой катионит (20 г) в Me -форме ($Me = NH_4^+, Na^+, Cs^+$) и выдерживали его в контакте с раствором в течение суток. После отделения сорбента раствор концентрировали удалением ацетона при комнатной температуре под вакуумом (5—10 мм рт. ст.) до объема 250 мл. Затем к раствору приливали диэтиловый эфир (1 л). Смесь встряхивали несколько раз и оставляли стоять на 3—4 часа. Осадок соли после отделения от раствора промывали эфиром и сушили на воздухе.

Химический анализ осадков солей дал состав $(NH_4)_2Mo_6O_{19} \cdot H_2O$, $Na_2Mo_6O_{19} \cdot 5H_2O$ и $Cs_2Mo_6O_{19}$.

Все выделенные соли были кристаллическими и имели желто-зеленый цвет. И.-к. спектры солей (рис. 1) практически полностью совпали в области $1000-400 \text{ см}^{-1}$ со спектром гексамолибдата тетрабутиламмония ⁽¹⁾. Некоторое отклонение в положении полос поглощения наблюдается у натриевой соли, вызванное, видимо, присутствием большого количества гидратной воды. (Снятие и.-к. спектров солей выполнено в вазелиновом масле, на приборе UR-20.) В случае аммонийной и цезиевой солей полоса погло-

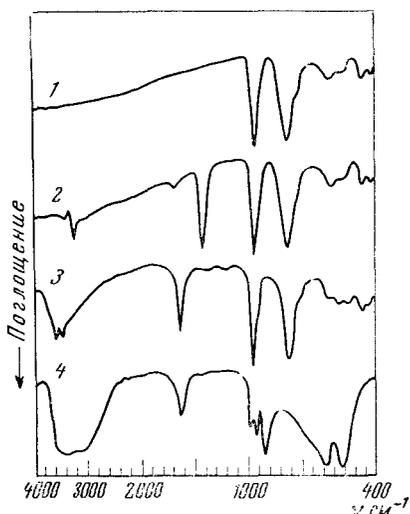


Рис. 1

Рис. 1. И.-к. спектры гексамолибдатов: 1 — $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$, 2 — $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

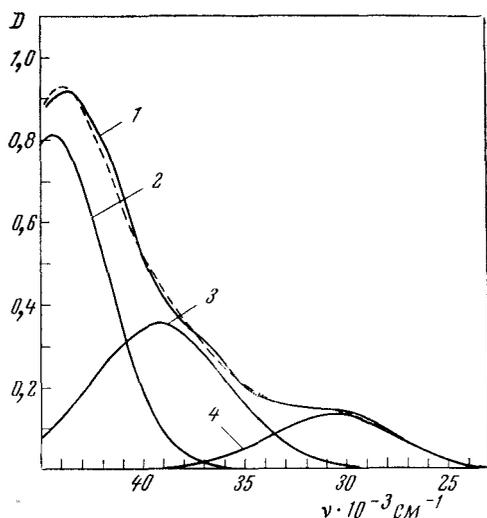


Рис. 2

Рис. 2. Спектр поглощения раствора гексамолибдата аммония в ацетоне. 1 — спектр гексамолибдата аммония $C \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $l \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$; 2, 3, 4 — полосы, полученные в результате разложения спектра на гауссовы составляющие; штриховая кривая — спектр, полученный расчетным путем

печения 960 см^{-1} (у натриевой 975 см^{-1}) вызвана валентным колебанием связи $\text{Mo}-\text{O}_k$ (8). Полосы при 805 и 610 см^{-1} (у натриевой 625 см^{-1}) относятся к $\nu_{\text{асим}}$ и $\nu_{\text{сим}}$ колебаниям мостиковой связи $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Поглощение в области 450 см^{-1} (у натриевой 430 см^{-1}) вызвано валентным колебанием связи $\text{Mo}-\text{O}_{\text{центр}}$. Кроме того, в спектре аммонийной соли $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полосы иона аммония, имеющего симметрию T_a , а именно, $\nu=3240 \text{ см}^{-1}$ и $\delta=1415 \text{ см}^{-1}$, а также частоты валентных и деформационных колебаний H_2O при 4300 и 1690 см^{-1} соответственно. В случае натриевой соли $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ видны валентные колебания гидратной воды, проявляемые в области 3570 и 3510 см^{-1} , и деформационное при 1630 см^{-1} . В ацетоновом растворе аммонийной соли и в растворе, выдержанном в контакте с катионитом КУ-23 в H^+ -форме, наблюдали полосы поглощения при 954 и 800 см^{-1} . (И.-к. спектры снимали в кюветах КВг на приборе ИКС-14.)

Разложение у.-ф. спектра ацетонового раствора соли $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (рис. 2) на гауссовы составляющие позволило выделить три полосы поглощения: $44,35$; $39,25$ и $30,75 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Интенсивную полосу поглощения при 225 нм ($44,35 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) можно объяснить $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -переносом от кислорода на орбитали молибдена. Полоса в области 255 нм ($39,25 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) вызвана, видимо, переносом электрона со связывающей трехцентровой орбитали (9), характерной для многих изополисоединений молибдена. Третья полоса поглощения при 325 нм ($30,75 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) не наблюдалась у ранее изученных изополисоединений молибдена (10) — парамолибдата, октамолибдата и известна лишь для спектров гетерополикомплексов со структурой Кеггина. Ее появление можно объяснить переносом электрона с несвязывающих орбиталей. Наблюдаемые нами три полосы поглощения в у.-ф. спектре совпали с полосами, приведенными в работах (3, 11), для гексамолибдат-иона $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$.

Таким образом, данные у.-ф. и и.-к. спектров изученных нами солей позволяют утверждать, что их анион имеет структуру гексамолибдата (3),

в котором 6 октаэдров MoO_6 соединены по ребрам. Причем атомы молибдена образуют октаэдр вокруг атома кислорода, находящегося в центре аниона.

Попытка выделить в твердом виде гексамолибденовую кислоту из ее ацетонового раствора добавлением эфира не удалась. Полученный осадок желтого цвета имел состав $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В спектре п.м.р. присутствовала только линия протонов, характерная для гидратной воды.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Fuchs, K. F. Jahr, Zs. Naturforsch., B. 236, 1380 (1968). ² G. Henning, A. Hül-
len, Zs. Kristallogr., B. 130, 162 (1969). ³ H. R. Allcock, E. C. Bissell, E. T. Shawl,
J. Am. Chem. Soc., v. 94, 8603 (1972). ⁴ Y. Sasaki, L. G. Sillén, Arkiv Kemi, v. 29, 253
(1968). ⁵ W. G. Baldwin, G. Neise, Arkiv Kemi, v. 31, 419 (1969). ⁶ H. T. Evans,
Perspect. Struct. Chem., v. 4, N. Y., 1971, p. 36. ⁷ R. A. Chalmers, A. G. Sinclair, Anal.
chim. acta, v. 33, 384 (1965). ⁸ R. Mattes, H. Bierbüsse, J. Fuchs, Zs. anorg. u. allgem.
Chem., B. 385, 230 (1971). ⁹ К. Б. Яцмирский, И. И. Алексеева, ЖХХ, т. 8, 2513
(1963). ¹⁰ E. Pungor, A. Halasz, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 32, 1187 (1970).
¹¹ H. So, M. T. Pope, Inorg. Chem., v. 11, 1441 (1972).