

УДК 546.773.131/546.821+546.831+546.989+546.28/66.0747

Н. А. ПАРПИЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV, V и VI ГРУПП
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В данной статье приводятся результаты исследования комплексных соединений молибдена в низшем валентном состоянии с аминами (I раздел) и фторидных комплексов некоторых элементов физико-химическими методами (II раздел).

I. Исследование комплексных соединений молибдена III с некоторыми аминами. При изучении комплексных соединений молибдена можно получить ценные сведения о поведении молибдена с сопутствующими с ним металлами и найти новые пути синтеза комплексов. Эти сведения могут быть использованы для получения металлов высокой чистоты. Комплексы молибдена в низшем валентном состоянии синтезируются из гексахлормолибдата калия [1,—2] или треххлористого молибдена [3, 4].

Комплексы Mo III с аминными катионами. В солянокислой среде K_3MoCl_6 , взаимодействуя с солянокислыми аминами, образует комплексы с аминными катионами типа $A_3[MoCl_6]$ (A — катионы метиламина, этилендиамина и анилина) и $A_2K[MoCl_6]$ (A — катион этиламина). Синтез этих комплексов осуществляется следующим образом. К насыщенному раствору K_3MoCl_6 в 6—7 н. соляной кислоте добавляли солянокислые амины в молярном соотношении 1:6. Смесь выпаривали до одной трети первоначального объема и помещали в вакуум-эксикатор. Через 20—24 часа выпадали ярко-красные кристаллы, их отфильтровывали, промывали растворителями и высушивали в эксикаторе. Рентгенограммы полученных комплексов существенно различаются между собой, а также от рентгенограмм исходных солянокислых аминов и K_3MoCl_6 , что с достоверностью доказывает образование новых соединений.

ИК-спектры поглощения комплексов $A_3[MoCl_6]$ идентичны спектрам исходных солянокислых аминов, что подтверждает наличие катионов аминов, электростатически связанных с комплексными ионами молибдена — $[MoCl_6]^{3-}$. Образование комплекса $A_2K[MoCl_6]$ в случае этиламина, вероятно, обусловлено природой исходного амина.

Комплексы Mo III с внутрисферными аминами. Синтез внутрисферных аминных комплексов Mo III осуществляется добавлением аминов в момент образования треххлористого молибдена. Треххлористый молибден, взаимодействуя с аминами, образует комплексы типа $[MoA_3Cl_3]$, (A — пиридин, анилин и пипиридин). В ИК-спектре поглощения пиридинового комплекса молибдена III наблюдаются полосы поглощения в области $1600—1400\text{ см}^{-1}$, возникающие из-за плоскостной кольцевой деформации C—C и C—N-колебаний при координации ($1630, 1610, 1535, 1480$ и 1450 см^{-1}) и полосы поглощения при $1240, 2—251$

1215, 1155, 1070, 1040, 1015, 760 и 700 см^{-1} , характерные для пиридинового лиганда. Следовательно, пиридин в комплексе находится во внутренней сфере и координирован с атомом металла через атом азота. В спектре анилинового соединения наблюдается смещение полосы валентных и деформационных колебаний N—H-связи при 3266, 3226 и 1525 см^{-1} , что свидетельствует о координировании анилина через атом азота аминогруппы. В ИК-спектре поглощения пипиридинового комплекса наблюдается смещение полос поглощения N—H-группы при 3178 см^{-1} и появление новой полосы при 572 см^{-1} , характерной для координационной Me—N-связи. Рентгенограммы полученных соединений показали их индивидуальность.

Термическое разложение комплексов молибдена III. На кривой нагревания гексахлормолибдата калия и комплексов Mo III с аминными катионами, а также соединений с внутрисферными аминами наблюдается два эндотермических эффекта при 270—320 и 365—400°. Исключение составляет комплекс с катионом этиламина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3$) $\text{K}[\text{MoCl}_6]$, для которого эндоэффекты отмечены при 355—370 и 465—470°, а для комплекса с внутрисферным пиперидином $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_3 \text{Cl}_3]$ при 165—180 и 365—400°.

Новый эндотермический эффект при 270—300° соответствует разложению K_3MoCl_6 с образованием ряда промежуточных соединений. На рентгенограммах продуктов разложения K_3MoCl_6 в этих условиях имеются линии, характерные для MoO_2 и KCl , и линии с $d=5,71$; 4,60; 3,95; 2,80; 2,56 и 1,66 А, относящиеся, по-видимому, к KMoCl_4 . Однако отсутствие литературных данных рентгенофазового анализа соединений KMoCl_4 затрудняет полную интерпретацию рентгенограмм продукта разложения по первому эндотермическому эффекту. В результате химического анализа продуктов разложения установлено наличие смеси состава $\text{MoO}_2 \cdot 5\text{KCl} \cdot \text{KMoCl}_4$. На рентгенограмме отмечено существенное отличие линий этой смеси от линий исходных веществ и других соединений молибдена, что дает основание отнести их к соединению KMoCl_4 .

Второй эндотермический эффект при 465° на кривой нагревания гексахлормолибдата калия соответствует окислению молибдена в вышеуказанной смеси до трехоксида и выделению хлора с образованием в конечной стадии MoO_3 и KCl . Это подтверждено результатами химического и рентгенофазового анализов продукта термического разложения K_3MoCl_6 при 465—470°.

Эффект, наблюдаемый при 270—320° для аминных комплексных соединений Mo III, соответствует разложению комплексов с аминными катионами и внутрисферными аминами. На этой стадии разложения комплексов типа $\text{A}_3[\text{MoCl}_6]$ и $[\text{MoA}_3\text{Cl}_3]$ образуется смесь $\text{MoCl}_3 \cdot \text{MoO}_2$. Дальнейшее повышение температуры нагрева смеси до 365—400° приводит к образованию MoO_3 . Полученные данные подтверждаются результатом рентгенофазового анализа продуктов термического разложения комплексов $\text{A}_3[\text{MoCl}_6]$ и $[\text{MoA}_3\text{Cl}_3]$.

По термическому поведению соединения $(\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_3)_2 \text{K}[\text{MoCl}_6]$ и $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_3 \text{Cl}_3]$ несколько отличаются от других соединений. Первый эффект при 355—370° отвечает разложению катиона амина и комплексного иона $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ с окислением трехвалентного молибдена до MoO_3 и выделению хлора с образованием смеси $\text{MoO}_3 \cdot \text{KMoCl}_4 \cdot \text{KCl}_3$, а второй эффект при 465°, по-видимому, соответствует разложению соединения KMoCl_4 и окислению трехвалентного молибдена до шестивалентного с образованием смеси $\text{MoO}_3 \cdot \text{KCl}$.

В первой стадии термического разложения комплекса $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2 \cdot \text{K}[\text{MoCl}_6]$ при 355—370° наличие иона калия приводит к об-

разованию соединения $KMoCl_4$ при $280-300^\circ$. Однако в отличие от K_3MoCl_6 , разлагающейся с образованием MoO_2 (кроме $KMoCl_4 \cdot KCl$), разложение $(C_2H_5NH_2)_2 K[MoCl_6]$ протекает с образованием триоксида молибдена.

Первый эндоэффект термического разложения комплекса $[Mo(C_5H_{10}NH)_3Cl_3]$ при $165-180^\circ$ соответствует улетучиванию амина и образованию треххлористого молибдена. При дальнейшем нагревании до 365° $MoCl_3$ окисляется до MoO_3 с выделением хлора.

Термическое разложение полученных комплексов молибдена III в индифферентной среде (в атмосфере азота) показало, что соединения типа $A_3[MoCl_6]$ и $[MoA_3Cl_3]$ при 600° разлагаются на смесь $Mo \cdot MoCl_2$, а при 650° — на металлический молибден. Комплексы молибдена III, в составе которых имеется калий, в тех же условиях образуют смесь металлического молибдена и хлористого калия.

Следовательно, термическое разложение комплексов молибдена III приводит к образованию MoO_3 и смеси $MoO_3 \cdot KCl$ (для комплексов молибдена, которые содержат атомы калия). В индифферентной среде разложение комплексов Mo III протекает с образованием чистого металла и смеси $Mo \cdot KCl$.

Таким образом, гексахлоромолибдат калия, взаимодействуя с аминами (метил-, этиламин, этилендиамин и анилин) в солянокислой среде, образует комплексное соединение Mo III. ИК-спектры поглощения свидетельствуют о катионном характере аминов в этих соединениях — $A_3[MoCl_6]$. Показана принципиальная возможность получения внутризамещенных комплексов трехвалентного молибдена типа $[MoA_3Cl_3]$ (A — пиридин, анилин и пипиридин) в момент образования $MoCl_3$. Изучением ИК-спектров поглощения $[MoA_3Cl_3]$ выявлено, что амины координированы к атому молибдена через атом азота аминсоединения. Рентгенофазовым анализом установлена индивидуальность синтезированных комплексов и расшифрованы продукты их термического разложения.

II. Исследование фторидных комплексов некоторых элементов физико-химическими методами. В данном разделе излагаются результаты исследования взаимодействия фторидов кремния, германия, титана, циркония, гафния, молибдена и ванадия с водными растворами фтористоводородной кислоты и определения констант устойчивости высших фторкомплексов в системах $HF-ЭF-H_2O$ (Э — элемент) при различных молярных отношениях фтора к элементу.

Устойчивость высших фторкомплексов изучалась методом анионного обмена. В отличие от некоторых авторов, определявших константы устойчивости фторкомплексов различными методами в различных условиях [5—10], мы получали данные в сравнимых условиях, что позволило провести оценку устойчивости соответствующих фторкомплексов и расположить их в ряд прочности, который хорошо согласуется с рядом прочности для простых фторидов исследованных элементов.

Степень присоединения числа атомов фтора к германию, молибдену и ванадию в водных растворах фтористоводородной кислоты и фтористого калия определялась по удельной электропроводности соответствующих растворов.

Константа образования высших фторкомплексов рассчитывалась по выведенному нами соотношению

$$\frac{K_{an} - X}{Y - K_{an}} = Z \frac{C_{mHF}}{\gamma Z + Z\gamma + \left[K_{dF} + \frac{[H]^+}{K_{HF}} + 1 \right]}, \quad (1)$$

где X и Y — константы образования соответственно на смолах ЭF_n и ЭF_{n+1} ;

K_{dn} — коэффициент распределения элемента на смоле;

Z — константа образования комплексов;

K_{dF} — коэффициент распределения фтора на смоле;

$\gamma = [\text{ЭF}_n] (\text{ЭF}_n$ — исходный фторкомплекс, а ЭF_{n+1} — комплекс, константы образования и нестойкости которого мы находим).

Коэффициент распределения элемента определяется по формуле

$$K_d = \frac{C_{MP}}{C_M} \frac{V}{m},$$

где m — навеска смолы;

V — объем исследуемого раствора;

C_{MP} и C_M — концентрация элемента соответственно в фазе смолы и в фазе раствора.

Значение K_d вычислялось в системах при молярном отношении фтора к фториду исследуемого элемента от 1 до 10.

Константы образования и нестойкости высших фторкомплексов. В соответствии с выведенным нами соотношением для расчета искомым констант экспериментально определялся коэффициент распределения элементов на смоле Amberlit (IR-410A).

Коэффициент распределения для всех изученных элементов уменьшается с увеличением в системе концентрации фтористоводородной кислоты, что свидетельствует об образовании соединения более прочного, чем исходное, и вытеснении его в раствор вследствие увеличивающейся конкуренции атомов фтора. Зависимость $1/K_d$ от C_{HF} линейна; следовательно, в системах образуется только одно соединение.

Используя данные о коэффициенте распределения фтора и комплексообразующих элементов на смоле и соотношение (1), после соответствующей статистической обработки нами вычислены константы образования и нестойкости исследованных фторкомплексов, числовые значения которых приведены ниже.

Комплек- сный анион	Константа	
	нестойкости	образо- вания
$[\text{GeF}_6]^{2-}$	$6,25 \pm 1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^3$
$[\text{TiF}_6]^{2-}$	$1,62 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$6,50 \cdot 10^3$
$[\text{ZrF}_6]^{2-}$	$1,46 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$6,90 \cdot 10^3$
$[\text{HfF}_6]^{2-}$	$1,47 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$6,83 \cdot 10^3$
$[\text{SiF}_6]^{2-}$	$1,00 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,98 \cdot 10^3$
$[\text{MoO}_2\text{F}_3]^{1-}$	$1,22 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,82 \cdot 10^3$
$[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$	$1,47 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$6,90 \cdot 10^3$
$[\text{VOF}_4]^{1-}$	$2,10 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^3$

Из сравнения приведенных данных следует, что гексафторгерманат более прочен, чем гексафторсиликат; гексафторгитонат, гексафторцирконат и гексафторгафниат имеют равную устойчивость.

Рассмотрим характер комплексообразования MoO_2F_2 с HF. Известно, что MoO_2F_2 устойчив в воде и при добавлении фтористоводородной кислоты переходит в $\text{H}_2[\text{MoO}_2\text{F}_2]$. Для выяснения существования $\text{H}[\text{MoO}_2\text{F}_3]$ нами определялся коэффициент распределения молибдена

на смоле при молярном отношении $\text{HF}/\text{MoO}_2\text{F}_2$ от 0,1 до 1. При таких молярных отношениях комплексообразование заканчивается с выходом комплексного соединения $\text{H}[\text{MoO}_2\text{F}_3]$ (зависимость $1/K_{M_0}$ от C_{HF} линейна, что свидетельствует об образовании в растворе только одного комплексного соединения). При больших молярных отношениях ($\text{HF}/\text{MoO}_2\text{F}_2$ от 1 до 10) образуется комплекс состава $\text{H}_2[\text{MoO}_2\text{F}_4]$. В соответствии с приведенными результатами прочность комплекса $[\text{VOF}_4]^{1-}$ выше, чем $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$.

Используя численные значения констант образования и нестойкости высших фторидов изученных элементов, по прочности комплексы элементов можно расположить в следующий ряд: $[\text{ZrF}_6]^{2-} \gg \gg [\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-} \gg [\text{HfF}_6]^{2-} \gg [\text{TiF}_6]^{2-} > [\text{VOF}_4]^{1-} > [\text{GeF}_6]^{2-} > [\text{SiF}_6]^{2-} > > [\text{MoO}_2\text{F}_3]^{1-}$.

При рассмотрении полученных данных о связи между прочностью фторидных комплексов элементов и положением комплексообразователя в периодической системе сделаны интересные выводы.

Комплексы максимальной устойчивости для элементов IV, V, VI групп образуются не в начале группы, а в конце, т. е. для фторкомплексов элементов начала периодов устойчивость падает сверху вниз и возрастает в той же последовательности для ионов *nd*-элементов. Это положение подтверждается рядом прочности высших фторкомплексов изученных элементов, в котором гексафторцирконат прочнее, чем гексафторанионы германия, кремния, титана.

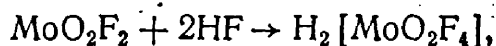
Для элементов IV группы наблюдается более сложный характер зависимости прочности от радиуса центрального комплексообразующего элемента.

Для изученных элементов (молибден, ванадий) прочность фторидных комплексов в растворе определяется в значительной степени относительным значением энергии связи соответствующих ионов с двумя конкурирующими компонентами: ионами кислорода и фтора. По-видимому, с уменьшением радиусов ионов (в пределах данной группы) связь ионов металл — фтор растет медленнее, чем связь ионов металл — кислород.

Таким образом, метод анионного обмена позволяет быстро и достаточно точно определить прочность комплексов и установить зависимость между их прочностью и положением в периодической системе комплексообразователя.

Комплексообразование фторидов молибдена, германия и ванадия с HF и KF. Комплексообразование молибдена с фтористоводородной кислотой и фтористым калием в системе MoO_2F_2 — HF — H_2O и MoO_2F_2 — KF — H_2O изучали при молярном отношении фтористоводородной кислоты и фтористого калия к MoO_2F_2 от 0,1 до 2,5.

Полученные данные показывают, что взаимодействие MoO_2F_2 и фтористоводородной кислоты протекает с образованием комплексного соединения состава $\text{H}_2[\text{MoO}_2\text{F}_4]$:

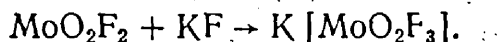


причем стехиометрия процесса характеризуется величиной молярного отношения — $\text{HF}/\text{MoO}_2\text{F}_2$ равной двум.

Взаимодействие фтористого калия с MoO_2F_2 приводит к нескольким результатам, которые, в сущности, дополняют полученные нами

ранее данные о процессе внедрения фтора в координационную сферу MoO_2F_2 .

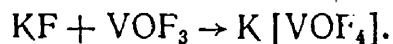
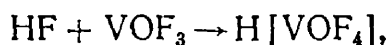
На кривой титрования в случае фтористого калия отмечено два перегиба. Один — при молярном отношении $\text{KF}/\text{MoO}_2\text{F}_2$, равном единице. Реакция в этом случае протекает по схеме



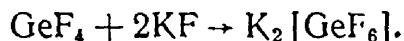
Второй перегиб существует при молярном отношении $\text{KF}/\text{MoO}_2\text{F}_2$, равном двум;



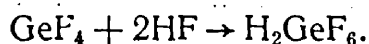
Интересно, что результаты, полученные методом электропроводности и анионного обмена, четко показывают образование комплекса $\text{K}_2[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ при молярном отношении $\text{KF}/\text{MoO}_2\text{F}_2$, равном двум. Комплексообразование ванадия со фтором изучали в системах $\text{VOF}_3\text{—HF—H}_2\text{O}$ и $\text{VOF}_3\text{—KF—H}_2\text{O}$ с величиной молярного отношения — HF , KF/VOF_3 от 0,1 до 2,5. На кривых титрования наблюдается только один перегиб в области молярного отношения HF , KF/VOF_3 , равного единице:



Следовательно, внедрение фтора в координационную сферу VOF_3 протекает одноступенчато. Комплексообразование GeF_4 с KF изучали в системе $\text{GeF}_4\text{—KF—H}_2\text{O}$ с молярным отношением KF/GeF_4 от 0,1 до 2,5:



В случае фтористоводородной кислоты изучалась система $\text{GeF}_4\text{—HF—H}_2\text{O}$ с таким же молярным отношением HF/GeF_4 , как и система с фтористым калием. Реакция протекает по схеме



Таким образом, метод анионного обмена наряду с другими методами позволяет быстро и достаточно точно определить константы образования высших фторидов переходных металлов.

На основании величин констант образования и нестойкости высших фторидов изученных элементов (Si , Ge , Ti , Zr , Hf , Mo , V) составлен ряд прочности, этих комплексов, хорошо согласующийся с таким же рядом прочности тех же комплексов, но определенным другими методами.

Установлена зависимость между прочностью и положением в периодической системе комплексообразователя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Steele M. *Australien J. Chem.*, 10, 489 (1957).
2. Campbell T. T. *J. Electrochem Soc.*, 106, No. 2, 119 (1959).
3. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Браура, М., ИЛ, 645 (1956).
4. Rosenheim A., Lewg R., Abel G. *Z. anorg. allg. chem.*, 197, 189 (1931).
5. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений, М., Изд-во АН СССР (1959).
6. Dodgen H. W., Rollefson A. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2600 (1949).

7. Коппик Р. Е., Кей J. Мс. J. Am. Chem. Soc., 71, 3182 (1949).
8. Буслаев Ю. А. ЖНХ, 7, 1204 (1962).
9. Клейнер Е. А. ЖОХ, 6, 22 (1952).
10. Бобка А. К., Шимицина Л. ЖНХ, 6, 1068 (1956).

Институт химии
АН УзССР

Поступило
12.VII 1972 г.

Н. А. Парпиев

**ДАВРИЙ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТЛАРИДАН IV, V ВА VI ҚАТОРЛАРИНИНГ
КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИНИ ТЕКШИРИШ**

Ушбу мақолада бир қатор металлларнинг комплекс бирикмаларини текшириш натижалари келтирилган. Мақола икки бўлимдан иборат бўлиб, биринчиси молибденнинг паст валентли ҳолатида аминлар билан берган комплекс бирикмаларини текширишга ва иккинчи бўлими айрим элементларни фторидлар билан берган комплекс бирикмаларини физик-химиявий усул билан текширишга бағишланган.