

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

В 414

И.И.Вольнов
**ПЕРОКСО-
КОМПЛЕКСЫ
ХРОМА,
МОЛИБДЕНА,
ВОЛЬФРАМА**

Ответственный редактор
доктор химических наук
В.Я. РОСОЛОВСКИЙ



МОСКВА
"НАУКА"

1989

Г 126.6

Г 126.2/5

УДК (546.766 + 546.776 + 546.786) : 541.459

Пероксокомплексы хрома, молибдена, вольфрама / И.И. Вольнов. — М.: Наука, 1989. — 176 с. ISBN 5-02-001314-5

В монографии дан обзор химии пероксокомплексов хрома, молибдена и вольфрама, которые представляют не только самостоятельный интерес для координационной химии и теории химической связи, но и играют важную роль в процессах каталитического разложения перекиси водорода и окисления ряда практически важных органических веществ. Ковалентные пероксокомплексы молибдена применяются для эпоксилирования олефинов, гидроксирования углеводородов и в некоторых других процессах органического синтеза.

Образование пероксокомплексов молибдена лежит в основе весьма чувствительных методов аналитической химии.

Для химиков-неоргаников, органиков, аналитиков, физикохимиков.
Табл. 27. Ил. 54. Библиогр.: 475 назв.

Рецензенты: доктора химических наук Ю.В. Кокунов, Г.В. Вольдман

Редактор Р.А. Баранова

38291
Научное издание

Вольнов Илья Иванович

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ХРОМА, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА

Утверждено к печати Институтом общей и неорганической химии АН СССР

Художник А.А. Куценко. Художественный редактор И.Ю. Нестерова
Технический редактор М.К. Зарайская. Корректор З.Д. Алексеева

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 39618

Подписано к печати 04.04.89. Т — 07544. Формат 60х90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл.печ.л. 11,0. Усл.кр.-отт. 11,4
Уч.-изд.л. 13,9. Тираж 1000 экз. Тип.зак. 1301. Цена 2р. 80 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

В 1704000000-169
055 (02)-89 142-89, кн. 2

© Издательство "Наука", 1989

ISBN 5-02-001314-5

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пероксокомплексы переходных элементов — это обширный класс перекисных соединений, представляющих не только самостоятельный интерес для координационной химии и теории химической связи, но играющих важную роль в процессах каталитического разложения растворов перекиси водорода и каталитического окисления ряда практически важных органических веществ с участием перекиси водорода или молекулярного кислорода. Например, ковалентные пероксокомплексы молибдена применяются для эпоксилирования олефинов, гидроксирования углеводородов и в некоторых других процессах органического синтеза.

Образование пероксокомплексов молибдена лежит в основе весьма чувствительных методов аналитической химии. Через пероксокомплексы осуществляется глубокое разделение молибдена и вольфрама в растворах. Пероксокомплексы молибдена принимают участие в основных биохимических процессах.

Химии пероксокомплексов всех переходных элементов посвящен обстоятельный обзор, опубликованный четверть века тому назад*. С 1964 г. и особенно за последнее десятилетие в химической литературе появилось большое число статей, посвященных усовершенствованию способов синтеза пероксокомплексов хрома, молибдена и вольфрама, открытию новых пероксокомплексов указанных элементов со смешанными лигандами, изучению их свойств и особенно структуры, а также статей, относящихся к сфере их практического использования, которая непрерывно расширяется.

Наличие обширного экспериментального материала, разбросанного на страницах разных журналов, на разных языках побудило автора обобщить его в виде монографии. При этом обобщение охватывает не только данные

* Connor J.A., Ebsworth E.A.V. Peroxycompounds of transition metals // Advances in inorganic chemistry and radiochemistry. N.Y.; L.: Acad. press, 1964. Vol. 6. P. 279–381.

последнего двадцатилетия, но и данные, опубликованные со дня открытия этих соединений.

Монография разделена на три части. Первая посвящена пероксокомплексам хрома, вторая — молибдена, третья — вольфрама.

В каждой части в отдельных главах приведены сведения о взаимодействии рассматриваемого элемента и его соединений с перекисью водорода, о способах получения, физико-химических свойствах, структуре и областях применения его пероксокомплексов с различным отношением числа пероксогрупп к металлу и с различными смешанными лигандами как ионного, так и ковалентного типа.

Автор благодарит Г.А. Пилипенко и Ю.Б. Фогельсона за помощь, оказанную при подготовке рукописи.

Автор посвящает свой труд памяти дочери, Анны Вольновой, участвовавшей в оформлении рукописи.

И.И. Вольнов

Часть первая

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ХРОМА

Хорошо изучены соединения пяти видов пероксокомплексов хрома, образующихся при действии перекиси водорода на водные растворы хроматов при различных значениях pH. Выделены в твердом состоянии представители всех пяти видов, изучены некоторые их физико-химические свойства, а для многих определена структура.

1. Тетрапероксохроматы с отношением $O_a : Cr = 4 : 1$ (O_a — активный кислород); их формула $M_3 [Cr^V(O-O)_4]$ (M — щелочной или щелочно-земельный металл); соединения красного цвета.

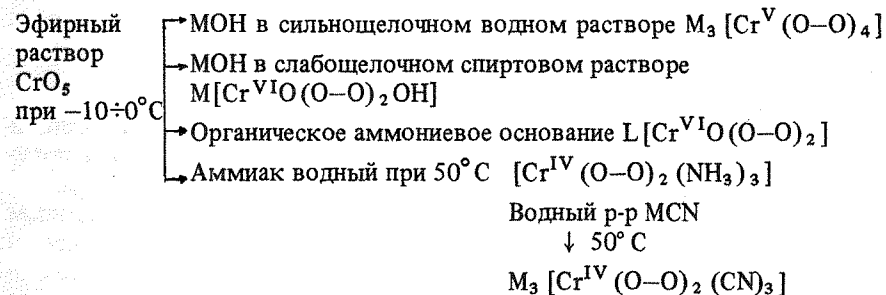
2. Гидроксооксидипероксохроматы формулы $M[Cr^{VI}O(O-O)_2OH]$ (M — щелочной металл) фиолетового цвета.

3. L-оксидипероксохроматы формулы $L[Cr^{VI}O(O-O)_2]$ (L — органическое основание) синего цвета.

4. L'-дипероксохроматы формулы $L'[Cr^{IV}(O-O)_2]$ ($L' = NH_3$, органическое основание) коричневого цвета.

5. Трицианодипероксохроматы $M_3 [Cr^{IV}(O-O)_2(CN)_3]$ черного цвета.

Родоначальником всех пероксокомплексов хрома можно считать так называемую синюю пятиокись хрома CrO_5 , или оксидипероксохром $[Cr^{VI}O(O-O)_2]$. Он неустойчив в водной среде, более устойчив в эфирном растворе при отрицательной температуре. Р. Стомберг в своей диссертации [1] приводит следующую схему синтеза большинства пероксокомплексов хрома из эфирного раствора CrO_5 :



Взаимосвязь между различными пероксокомплексами хрома наглядно представлена приведенной ниже схемой Дж. Коннора и Е. Эбсворта [1a] (рис. 1).

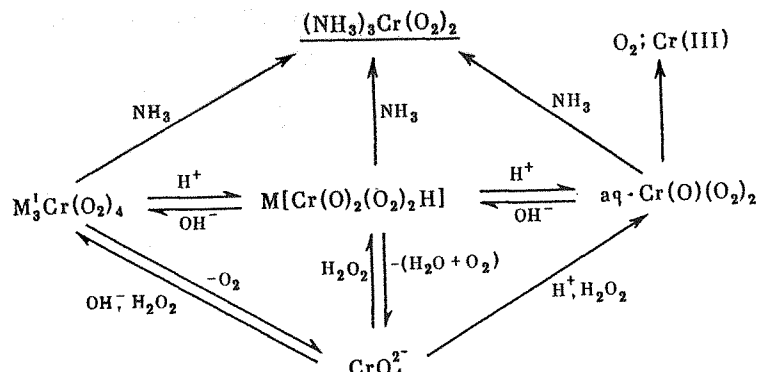


Рис. 1. Схема взаимосвязи между различными пероксокомплексами хрома [68]

Следует отметить, что хром один из немногих химических элементов, который при образовании перекисного соединения не всегда сохраняет максимальную валентность по кислороду, равную номеру группы периодической системы, в которой он расположен, т.е. шести. Только в $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2]$ и его аддуктах с органическими основаниями и в производных H_2CrO_6 хром шестивалентен; в тетрапероксохроматах он пятивалентен, а в дипероксохроматах — четырехвалентен. Кроме того, в растворе обнаружены пероксокомплексы и с трехвалентным хромом.

При описании способов получения, свойств и структуры пероксокомплексов хрома мы придерживались приведенной выше схемы Р. Стомберга, т.е. первая глава посвящена оксодипероксохрому $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2]$ и его аддуктам с органическими основаниями, вторая — гидроксооксодипероксохроматам (VI), третья — перекисным комплексам пятивалентного хрома — тетрапероксохроматам, четвертая — перекисным комплексам четырехвалентного хрома — дипероксохроматам. Последняя глава посвящена каталитическому разложению растворов перекиси водорода солями хрома.

Глава первая

ОКСОДИПЕРОКСОХРОМ(VI) $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2]$ И ЕГО АДДУКТЫ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Оксодипероксохром(VI) $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2]$, известный под названием синей пятиокиси хрома с упрощенной формулой CrO_5 , был впервые получен в 1843 г. М. Барресвилем [16, 2] при добавлении в 3–4%-ный раствор перекиси водорода раствора хромовой кислоты, полученного действием соляной кислоты на бихромат калия. Желтый цвет кислоты сразу переходил в интенсивный синий и очень быстро исчезал. Изменение цвета сопровождалось выделением молекулярного кислорода. Синему веществу Барресвилем была приписана формула $\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая оказалась неправильной. В более устойчивом состоянии, чем в водном растворе, синее вещество было получено тем же автором в растворе этилового эфира

при смешении следующих компонентов: $\text{BaO}_2 + \text{HCl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Барресвилль установил также, что синее вещество образует устойчивые аддукты с аммиаком, хинином и стрихнином.

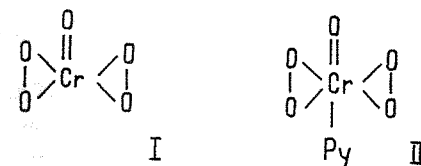
М. Файрли [3], Х. Муассан [4] и М. Берто [5], так же как их предшественник М. Барресвилль [1, 2], приписали синему веществу неправильные формулы $\text{CrO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $2\text{HCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Разложение эфирного раствора синего вещества протекает с выделением молекулярного кислорода и образованием смеси хромовых солей. При исследовании кинетики этого процесса было показано [6, 7], что реакция мономолекулярна. Константа скорости реакции при 10°C равна 0,00125, при 20°C 0,00573, а при 30°C 0,01711 мин^{-1} . Скорость разложения увеличивается при добавлении бензола, ксилола и толуола [6]. При -50°C из раствора синего вещества в метиловом эфире выделяется твердый эфират состава $\text{CrO}_5(\text{CH}_3)_2\text{O}$ [8].

Автор [9] наблюдал, что синее вещество не только растворяется в воде, но может быть также экстрагировано этилацетатом, амиловым эфиром и хлористым амилем, а по данным [10] — монобутиловым эфиром этиленгликоля. Наилучшим экстрагентом, по-видимому, является три-*n*-бутилфосфат, в котором оно устойчиво в течение двух суток [11].

О. Виде [12] получил аддукты синего вещества с пиридином и анилином и рассматривал их как солеобразные соединения состава HCrO_5L (L — органическое основание). Он считал [13], что при реакции эфирного раствора синего вещества с водой образуется кислота HCrO_5 ; формулы $\text{NH}_4\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{KCrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, приписанные им осадкам, образующимся при действии на синее вещество эфирного раствора аммиака или спиртового раствора едкого кали, как будет показано в следующей главе, оказались неверными.

Следует отметить, что существование кислоты HCrO_5 , где хром должен быть семивалентным [14], противоречит закону периодичности свойств химических элементов Д.И. Менделеева, а также тому, что электролит не может быть полностью экстрагирован эфиром из водного раствора.

Р. Шварц и Х. Гизе [15] установили, что синее вещество не обладает кислотными свойствами и является перекисью со строением I,



его соединения с органическими основаниями, например с пиридином, являются комплексными соединениями со строением II.

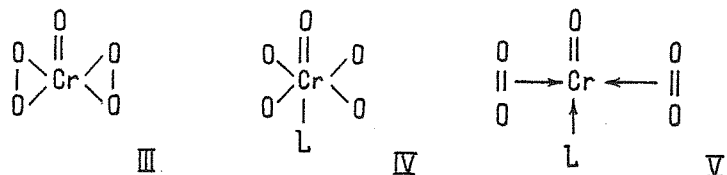
К этим выводам они пришли на следующем основании: 1) при разложении пиридинового комплекса серной кислотой образуется Cr_2O_3 и выделяются 3,5 атома кислорода по уравнению реакции $2\text{PyCrO}_5 + 8\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{PyH} + 3\text{H}_2\text{O} + 3,5\text{O}_2$; 2) реакция $4\text{CrO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{O}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$, установленная А.Н. Бахом [16], является фактически итогом двух реакций: $4\text{CrO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}_2 = 4\text{CrO}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$ и $4\text{CrO}_5 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; 3) при разложении

эфирного раствора синего вещества окисью серебра реакция протекает по уравнению $\text{PbCrO}_5 + \text{Ag}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{O}_2 + \text{Pb}$; 4) при титровании синего вещества перманганатом калия в нейтральной среде расходуются четыре эквивалента перманганата, что подтверждает наличие в соединении двух пероксогрупп.

Правильность предположения, высказанного Р. Шварцем и Х. Гизем [15], о том, что синему веществу принадлежит формула CrO_5 , была подтверждена спектрометрическими исследованиями Р. Румф [17, 18] и термодимическими исследованиями Ф. Ривенка [19], а затем структурными исследованиями комплексов этого вещества с органическими основаниями, выполненными Р. Стомбергом, о которых будет упомянуто ниже.

А. Глазнер [20] вернулся к неверному представлению о том, что формула синего вещества HCrO_5 , полагая, что оно образуется в эфирном или спиртовом растворе по реакции $\text{CrO}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HCrO}_5$, но в более поздней статье [21] он отказался от этого представления, а также от высказанного им предположения о существовании кислоты фиолетового цвета с формулой H_2CrO_7 , образующейся якобы по реакции $\text{HCrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_7$. Фотометрическими исследованиями синего вещества в растворе этилацетата, в котором, по данным [22], оно было более устойчиво, чем в эфирном, он доказал, что в водном растворе после экстракции отношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{CrO}_3 = 2$, т.е. что формула CrO_5 , предложенная Р. Шварцем и Х. Гизем [18], верна. Кроме того, он подтвердил этот вывод при исследовании методом изомольных серий систем $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--ацетон--вода}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O--ацетон--вода}$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{--диоксан--H}_2\text{O}_2\text{--вода}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}_2\text{--диоксан--вода}$ [23].

Д. Так и Р. Уолтерс отмечают [24], что формула III



несовершенна, поскольку соединение это не выделено в свободном состоянии и существует в водном или неводном (донорном) растворе или в виде твердого вещества, содержащего одну или более донорных молекул. Ближким к истине является строение, выраженное формулой IV, где L — вода, метиловый или этиловый эфир, пиридин, фенантролин и другие органические основания. Тот факт, что вода весьма реакционноспособна по отношению к CrO_5 , не отвергает приведенное выше представление. При таком строении координационное число хрома равно шести. Рассматривая пероксогруппы в качестве π-доноров, авторы [24] предложили формулу V, где связь Cr^{VI} с пероксогруппой осуществляется за счет π-электронов O—O вакантной α-орбитали. Эта формула подтверждается данными УФ- и видимого спектра растворов CrO_5 в три-н-бутилфосфате, значения которых близки к найденным ранее Д. Эвансом [25]. Как видно из рис. 2, спектр CrO_5 характеризуется полосой при 46,9 кК ($\epsilon = 6000$) и дублетом при

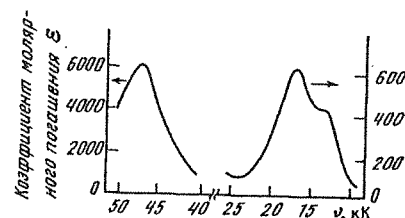
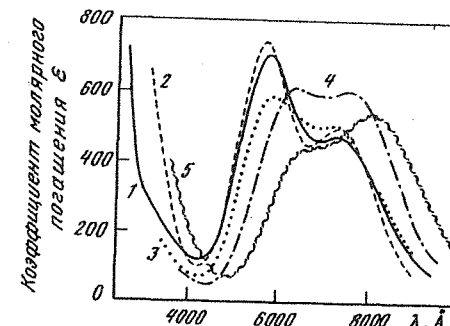


Рис. 2. Спектр CrO_5 [24]

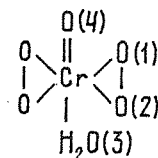
Рис. 3. УФ-спектр и спектры в видимой области для CrO_5 в различных экстрагентах [25]

1 — CrO_5 в эфире, 10°С; 2 — $\text{CrO}_5 \cdot \text{Py}$ в бензоле, 22°С; 3 — CrO_5 в 87%-ном CH_3OH , -40°С; 4 — CrO_5 в 87%-ном CH_3OH , -120°С; 5 — $\text{CrO}_5 \cdot 1,10 \text{ Phep}$ в ацетоне, 22°С



17,3 и 13,5 кК ($\epsilon = 610$ и 410 соответственно). Для сравнения на рис. 3 приведены УФ-спектры и спектры в видимой области, полученные Д. Эвансом [25] для CrO_5 в разных экстрагентах.

Р. Хестер и Е. Ноур [25а] сняли спектр комбинационного рассеяния



образующегося в растворе $\text{Cr(VI)--H}_2\text{O}_2$ в сильноокислой среде. Спектр имеет следующие линии (см^{-1}): 496, относящейся к ν ($\text{Cr--O}(1)$); 522 — к ν ($\text{Cr--O}(2)$); 602 — к ν ($\text{Cr--O}(3)$); 952 — к ν ($\text{Cr--O}(4)$). Они обнаружили для ν (O—O) две линии — 876 и 1012 см^{-1} ; первую они относят к ν (O—O) избыточной перекиси водорода, вторую — к ν (O(1)—O(2)). Однако необычно большое значение 1012 см^{-1} для ν (O(1)—O(2)) более характерно для связи (O—O)⁻, нежели для (O—O)²⁻. Поэтому, по нашему мнению, значение ν (O—O) 876 см^{-1} относится не к избыточной перекиси водорода, а к ν (O(1)—O(2)), что согласуется с данными [28, 36] ИК-спектроскопии комплексов CrO_5 с другими лигандами, нежели вода, и линия при 1012 см^{-1} относится, по-видимому, к продуктам разложения перекиси водорода, т.е. к O_2^- или HO_2^- . Возможно также, что в $\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ к хрому координированы не (O—O)²⁻-группы, а группы (O—O)⁻.

В статье [25б] приведено значение силовой постоянной связи O—O в соединении $\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Оно равно 4,30 мдин Å.

Авторы [26—28] при определении структуры $\text{CrO}_5 \cdot \text{Py}$ установили, что она является перекошенной пентагональной пирамидой, основание которой состоит из двух пероксогрупп и атома азота и на вершине которой находится атом кислорода, т.е. структура такая же, как ее описывали авторы [24].

Соединение $\text{CrO}_5 \cdot \text{Py}$ можно синтезировать четырьмя способами.

1. По О. Виде [12], 10 г хромового ангидрида растворяют в 0,5 л воды, добавляют 500 г этилового эфира, охлажденного смесью льда и поваренной соли, и 100 мл 10%-ного раствора перекиси водорода. После энергичного встряхивания отделяют эфирный слой через делительную воронку. Синий эфирный слой CrO_5 промывают многократно ледяной водой для удаления избытка перекиси водорода и охлаждают для удаления воды в виде льда. Затем добавляют эквивалентное количество пиридина и собирают выпадающие при этом синие чешуйчатые кристаллы, которые промывают этиловым эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе.

2. По Ризенфельду [29, 30], к 100 мл воды добавляют 1 г хромового ангидрида, 10 г пиридина и 25 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. Соединение выпадает в виде фиолетовых игольчатых кристаллов с ромбической огранкой, нерастворимых в воде. Авторы [26], однако, не смогли воспроизвести этот способ.

3. Самым быстрым и удобным является способ, предложенный К. Хофманом и Х. Хиндлмейером [31]: 9 г пиридина и 4 мл 30%-ного раствора перекиси водорода, растворенные в 20 мл воды, добавляют к охлажденному раствору 4 г CrO_3 в 150 мл воды. Сразу выпадают синие кристаллики, которые промывают ледяной водой, этиловым спиртом и этиловым эфиром.

4. А. Вернер [31а] растворял 30 г CrO_3 в 300 мл охлажденной воды и добавлял 300 мл пиридина. Через 0,5 ч стояния этого раствора на холоде он добавлял к нему 750 мл 3%-ного раствора перекиси водорода.

Следует отметить, что, в то время как авторы [3, 29–31] давали для этого соединения неправильную формулу $\text{CrO}_5 \cdot \text{HC}_5\text{H}_5\text{N}$, авторы [25] приводят его правильную формулу $\text{CrO}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Из этих способов для получения монокристаллов автор [26, 28] пользовался способом, описанным в статье [31], перекристаллизовывал микрокристаллики в этиловом эфире и сушил их в вакуум-эксикаторе; авторы [27] пользовались способом, описанным в статье [3].

При нагревании [31б] со скоростью 8 град/мин разложение $\text{CrO}_5 \cdot \text{Py}$ начинается при 62°C ; значение ΔH реакции разложения равно -97 ± 3 кДж/моль. Константа скорости разложения $k = -4,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Авторы [31б] в ходе разложения снимали также спектр ЭПР конечных продуктов. Соединение $\text{CrO}_5 \cdot \text{Py}$ в сухом виде взрывает [31в, 31г]. Советуют использовать соединение в тот же день, когда оно было синтезировано. При уходе из лаборатории его остатки должны уничтожаться обработкой разбавленным раствором щелочи. Работа с влажным соединением не представляет опасности [31в].

Соединение $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{Py}]$ [26, 28], которому ранее приписывали формулу $\text{CrO}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, или $\text{CrO}_5 \cdot \text{Py}$, кристаллизуется в моноклинной системе с параметрами $a = 5,107 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $b = 16,21 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 11,29 \text{ \AA}$; $\beta = 128,35 \pm 0,10^\circ$; пр.гр. $P2_1/n$; $Z = 4$. Среднее расстояние связи $\text{O}-\text{O}$ равно $1,404 \pm 0,016 \text{ \AA}$. Валентность центрального атома хрома равна шести. Координационное число 6. Схематическое изображение структуры молекулы $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{Py}]$ представлено на рис. 4. По общепринятому способу представления значений параметров элементарной ячейки приведенные выше данные должны выглядеть следующим образом: $a = 5,107 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $b = 16,31 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 9,059 \pm 0,008 \text{ \AA}$; $\beta = 102,11 \pm 0,10^\circ$.

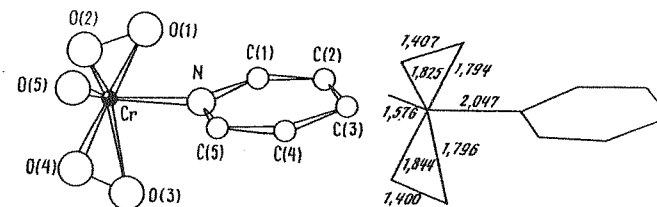


Рис. 4. Схематическое изображение структуры молекулы $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{Py}]$ [28]

Имеется некоторое расхождение с данными авторов [27], которые наши, что $a = 5,13 \text{ \AA}$, $b = 16,39 \text{ \AA}$, $c = 8,98 \text{ \AA}$; $\beta = 101,6^\circ$; пр. гр. $2_1 C/c_1$; $Z = 4$. Плотность, определенная флотационным методом, равна $1,9 \text{ г/см}^3$. Возможно, что указанное расхождение обусловлено недостаточной точностью данных авторов [27], но не исключено, что, поскольку способы получения изучаемого вещества были разными, оно могло проявиться в двух разных модификациях.

Молярная электропроводность $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{Py}]$ в диметилформамиде при 16°C равна $2,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ [32].

Авторы [33–35] определили магнитную восприимчивость $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{Py}]$ и пришли к неправильному выводу о том, что это вещество слабо парамагнитно и парамагнетизм его не зависит от температуры. Р. Стомберг [28] показал (рис. 5), что удельная магнитная восприимчивость $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{Py}]$ меняется во времени. Соединение диамагнитно с $\chi_g = 0,15 \cdot 10^{-6}$ ед. CGS. Слабый парамагнетизм, проявляющийся во времени, обусловлен парамагнетизмом продуктов разложения.

ИК-спектр $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{Py}]$, полученный автором [28], представлен на рис. 6. Подавляющее большинство полос относится к валентным колебаниям связи составных атомов пиридина. Широкая полоса в области $910-960 \text{ см}^{-1}$ отвечает валентным колебаниям связи $\text{Cr}=\text{O}$ (по Гриффиту [36] сильная полоса при 937 см^{-1}). Сильная полоса при 880 см^{-1} (по Гриффиту 875 см^{-1}) отвечает валентным колебаниям связи $\text{O}-\text{O}$. Полосы, отвечающие валентным колебаниям связи $\text{O}-\text{H}$, отсутствуют. Это доказывает, что формула синей перекиси хрома CrO_5 , а не HCrO_5 .

С помощью оксодипероксохромата пиридина проведено окисление ряда спиртов [36а, 36б], дисульфидов, антрацена [36б]. Для окисления применяли растворы $\text{CrO}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в дихлорэтано.

Синтезирован и оксодипероксохромат N-окиси пиридина $\text{CrO}_5 \cdot \text{ONC}_5\text{H}_5$ [36в]. Для его получения 2 г N-окиси пиридина растворяли в 2 мл перекиси водорода и полученный раствор добавляли к насыщенному раствору CrO_3 в 175 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании. Выпадали синие кристаллы с выходом 50%. Их ИК-спектр характеризовался наличием следующих полос (см^{-1}): 985 ср.с., отвечающая $\nu(\text{Cr}=\text{O})$, 1170 ср.с. — $\nu(\text{N}=\text{O})$, 930 с. — $\nu(\text{O}-\text{O})$, 570 с. — $\nu_3(\text{C}=\text{O})$ и 645 ср.сл.

Чтобы установить влияние замены монодентатного лиганда бидентатным на структуру оксодипероксокомплексов хрома, Р. Стомбергом [37] была определена структура оксодипероксо-1,10-фенантролинхрома (VI) $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$. Это соединение было впервые получено автором [25] при добавлении насыщенного эфирного раствора 1,10-фенантролина

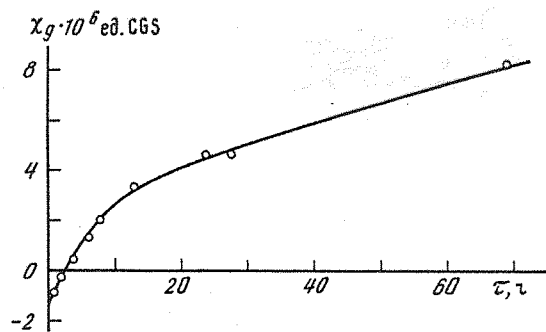


Рис. 5. Изменение χ_g $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{Py}]$ во времени при комнатной температуре [28]

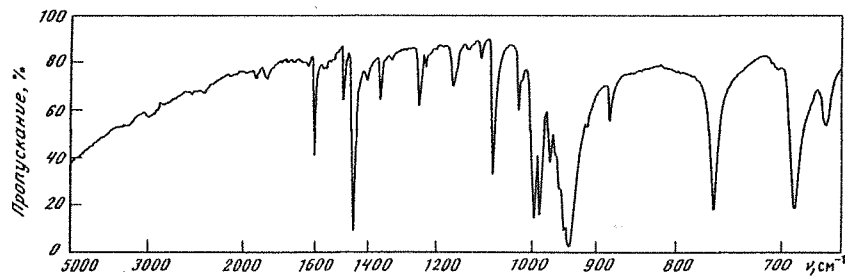


Рис. 6. ИК-спектр молекулы $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{Py}]$ [28]

к эфирному раствору CrCl_5 . Автор [37] для его получения добавлял при комнатной температуре раствор 1,10-фенантролина в ацетоне к эфирному раствору CrO_5 , приготовленному по [3]. Синие орторомбические кристаллы были перекристаллизованы из ацетона при -20°C в течение нескольких недель.

Оксодипероксо-1,10-фенантролинхром (VI) кристаллизуется в орторомбической системе с параметрами: $a = 10,554 \text{ \AA}$, $b = 6,857 \text{ \AA}$, $c = 16,329 \text{ \AA}$; пр. гр. $Pnma$; симметрия молекулы C_s . Атом хрома находится в центре пентагональной бипирамиды. В экваториальной плоскости ее находится четыре перекисных кислорода и один атом азота. Вершины заняты атомом кислорода и вторым атомом азота. Среднее расстояние связи $\text{O}-\text{O}$ составляет $1,40 \text{ \AA}$. Степень окисления хрома равна шести, координационное число 7; $\rho_{\text{выч}} = 1,764 \text{ г/см}^3$; $Z = 4$.

В статье [37] приведены подробные сведения о некотором различии структур соединений $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ и $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$, отличающихся координационными числами хрома, которое для первого соединения равно шести, а для второго — семи. Структура второго соединения схематически изображена на рис. 7. Основное различие в том, что в последнем соединении расстояние $\text{C}-\text{N}$ значительно больше, чем в первом, — $2,26$ и $2,11 \text{ \AA}$ соответственно. ИК-спектр $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ представлен на рис. 8. Подавляющее большинство полос относится к валентным колебаниям связей составных атомов 1,10-фенантролина. В области $897-951 \text{ см}^{-1}$ имеются сильные полосы, относящиеся к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$. Полоса при 880 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи

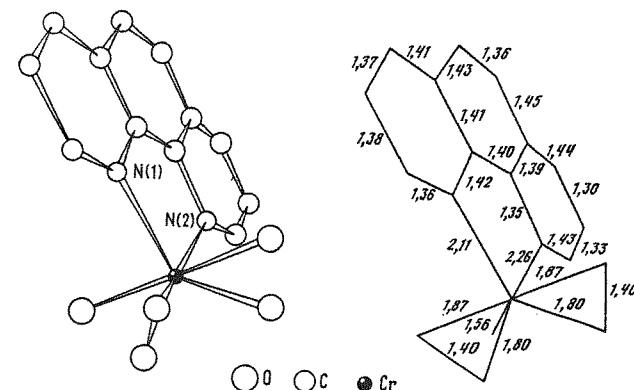


Рис. 7. Схематическое изображение структуры молекулы $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ [37]

$\text{O}-\text{O}$ [37]. Как было уже показано автором [25], в спектре отсутствуют валентные колебания связей OH и $\text{N}-\text{H}$.

Электропроводность $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ в диметилформамиде при 16°C равна $5,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ [32]. На кривой ДТГА имеются два максимума при 125 и 350°C . Первый отвечает распаду по уравнению $2[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot o\text{-phen}] \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3,5\text{O}_2 + 2o\text{-phen}$, второй — удалению продуктов окисления o -фенантролина [38].

Р. Стомбергсом была также определена [39] структура оксодипероксо-2,2'-дипиридилхрома (VI) $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$. Дипиридил так же, как и o -фенантролин, вступает в соединение с CrO_5 в качестве бидентатного лиганда, но в отличие от последнего в случае дипиридила имеется возможность свободного вращения двух пиридиновых колец вокруг оси $\text{C}-\text{C}$. Кристаллы этого комплекса были получены [39] при добавлении раствора 2,2'-дипиридила в ацетоне к раствору CrO_5 , полученному по [3], с последующей перекристаллизацией из ацетона. Последний испарялся в течение 1–2 мес. при -20°C .

Для элементарной ячейки орторомбической модификации были найдены следующие параметры: $a = 11,535 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $b = 6,869 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 13,784 \pm 0,004 \text{ \AA}$; пр. гр. $Pnma$ ($N^\circ 62$); $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,752 \text{ г/см}^3$. Среднее расстояние $\text{O}-\text{O}$ равно $1,40 \text{ \AA}$.

Элементарная ячейка триклинной модификации имеет следующие параметры: $a = 9,212 \pm 0,009 \text{ \AA}$, $b = 8,773 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 7,060 \pm 0,010 \text{ \AA}$; $\alpha = 94,18 \pm 0,07^\circ$, $\beta = 92,13 \pm 0,08^\circ$, $\gamma = 108,78 \pm 0,06^\circ$; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,779 \text{ г/см}^3$.

Хром координирован в обеих модификациях семью атомами в форме пентагональной бипирамиды, как в $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot (o\text{-phen})]$ (рис. 9). Ее экваториальная плоскость образована четырьмя перекисными кислородами и одним атомом азота. Второй атом азота и кислород расположены на вершинах бипирамиды. Различие между двумя структурными формами состоит в упаковке их молекул. Это наглядно показано на рис. 10.

ИК-спектр $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ представлен на рис. 11 [37]. Подавляющее большинство полос относится к валентным колебаниям связи составных атомов 2,2'-бипиридила. В области $897-951 \text{ см}^{-1}$ спектр подобен

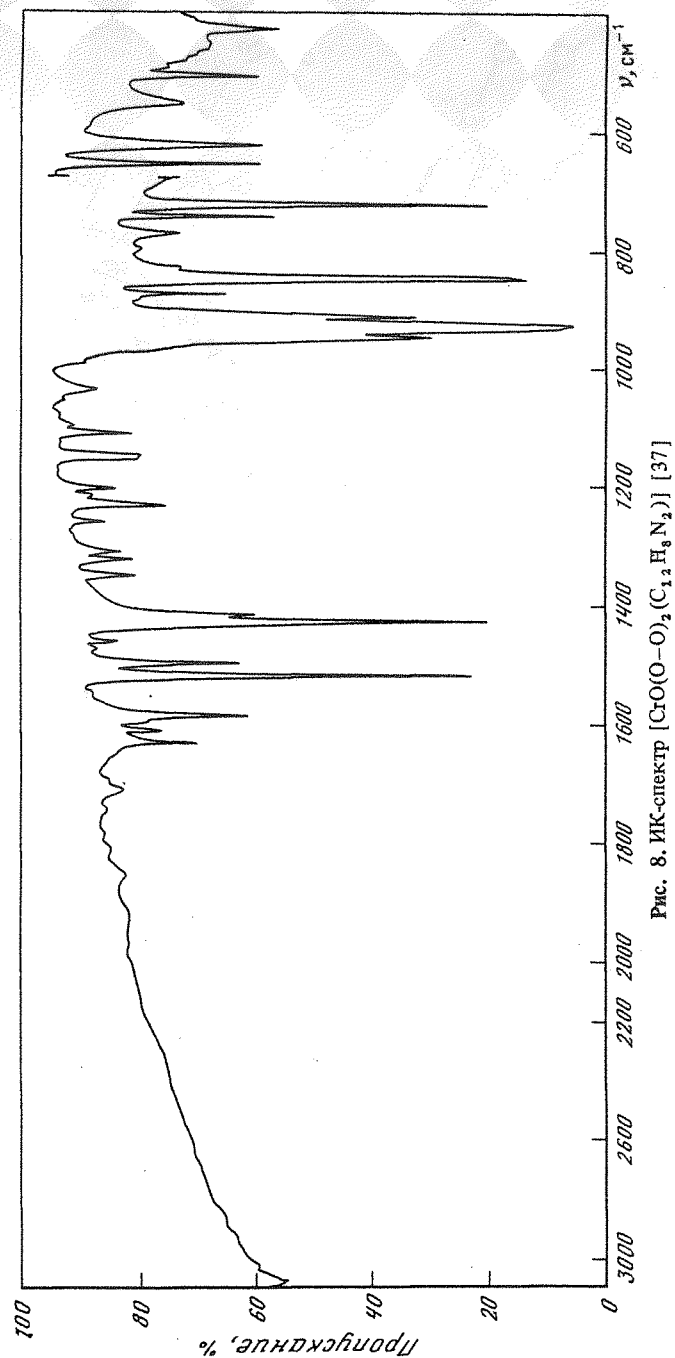


Рис. 8. ИК-спектр $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ [37]

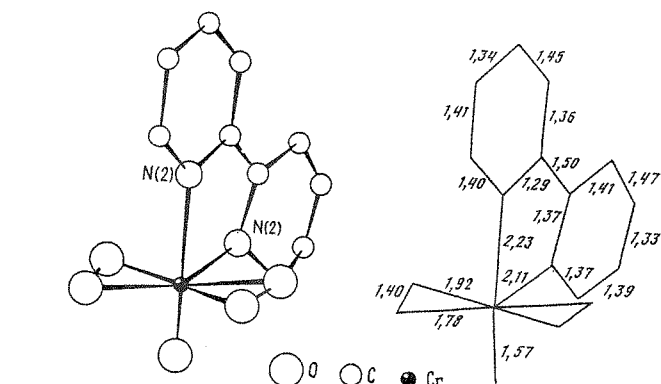


Рис. 9. Схематическое изображение структуры $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2\text{dipy}]$ [39]

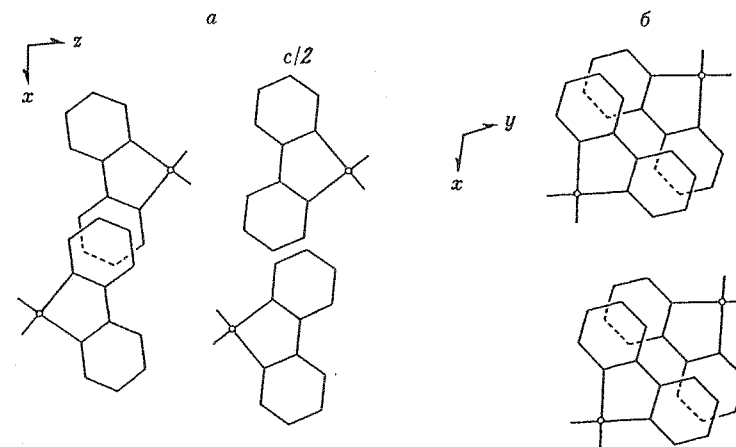


Рис. 10. Упаковка молекул $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2\text{dipy}]$ в орторомбической (а) и в триклинной (б) модификациях

спектру $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$. Некоторое смещение характеристической частоты связи $\text{O}-\text{O}$ в области $870-890\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 8) между этими двумя соединениями, по мнению авторов [27], вызвано взаимодействием пероксогрупп со связью $\text{Cr}=\text{O}$.

Электропроводность $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$ в диметилформамиде при 16°C равна $5\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ [32]. Реакция с α -гидрокислотами ведет к декарбоксилированию: тиолы переходят в дисульфиды, дигидроксо-фенолы — в хиноны, бензиламид — в бензальдегид, ароматические амины — в азосоединения, антрацен и фенантрен — в хиноны [36б].

В литературе описан еще целый ряд аддуктов органических оснований и других соединений с CrO_5 . Аддукт образуется, например, с анилином [3, 39а], хинолином, пиперидином, триметиламином [39а, 40], α - и β -нафтиламином, *o*-, *m*- и *p*-толуидином, *o*-, *m*- и *p*-фенетидином, *o*-, *m*- и *p*-анизидином, метиламином, *n*-пропиламином, диметиламином, диэтиламином, триэтиламином, никотином, α -, β - и γ -пиколином, этиламином, изохинолином, пирролидином, диметилпропиламином [39а].

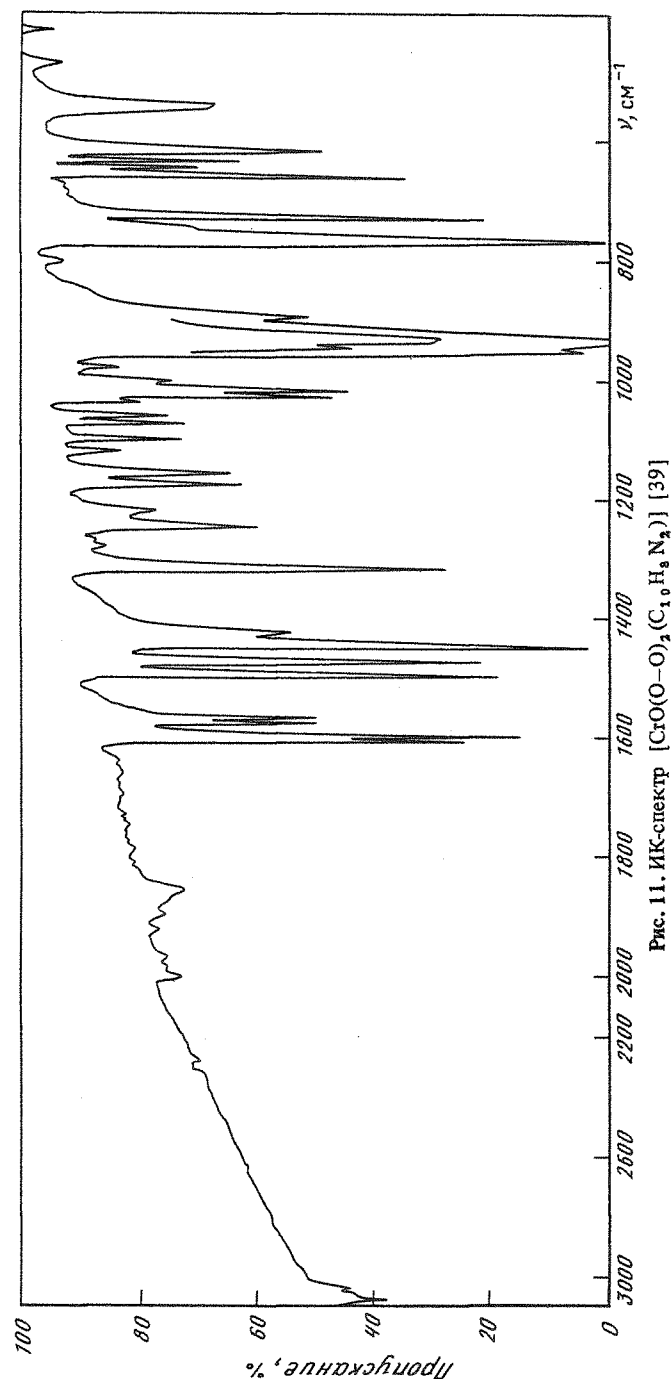
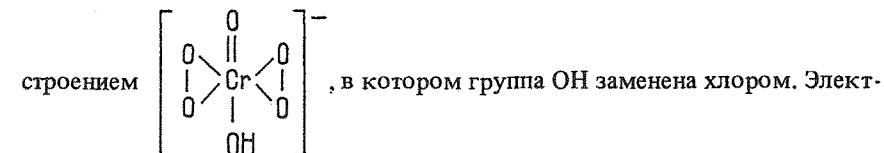


Рис. 11. ИК-спектр $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4)]$ [39]

Д. Так [40a] при добавлении охлажденного льдом 30%-ного раствора перекиси водорода к раствору $\text{Ph}_4\text{AsCrO}_3\text{Cl}$ в смеси хлороформа и этилацетата получил синие кристаллы анионного хлоропероксокомплекса шестивалентного хрома формулы $\text{Ph}_4\text{As}[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]^-$. В ИК-спектре этого соединения обнаружены полосы (см^{-1}): 950 с. относится к связи $\text{Cr}=\text{O}$, 940 с. — к связи $\text{O}-\text{O}$ и 430 с. — к связи $\text{Cr}-\text{Cl}$. Автор [40a] считает, что соединения приведенного выше состава являются производными аниона HCrO_6^- со

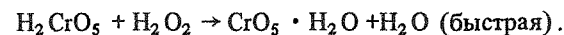
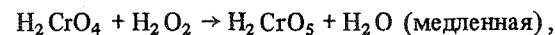
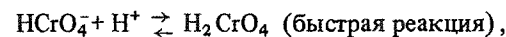


ропроводность соединения в нитрометане равна $97 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ [40a].

Р. Армстронг [41] из раствора CrO_5 в три-*n*-бутилфосфате выделил соединение $\text{Ph}_3\text{AsOCrO}_5$, разлагающееся при $110-125^\circ\text{C}$, и два соединения с формулами $[\text{Ph}_3\text{MeAs}]^+[\text{CrO}_5\text{Cl}]^-$ и $[\text{Ph}_3\text{MeAs}]^+[\text{CrO}_5\text{Br}]^-$. Последние были получены по реакции $\text{Ph}_3\text{MeAs}^+\text{CrO}_4\text{X}^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{Ph}_3\text{MeAs}^+\text{CrO}_5\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или Br). Анионные хлоропероксокомплексы с тетрафениларсонием (ТРА), тетрафенилфосфонием (ТРП), цетилпиридинием (СР): $[\text{Ph}_4\text{As}]^+[\text{CrO}_5\text{Cl}]^-$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{CrO}_5\text{Cl}]^-$, $[\text{CePy}]^+[\text{CrO}_5\text{Cl}]^-$ и 2,3,5-тетрафенилтетраарсолином (ТРТ) были также выделены [42] и охарактеризованы [38].

Хлоро- и бромпероксохроматы ТРА, ТРП, ТРТ и СР были исследованы [38] методами ИК-спектроскопии, ДТА и ДГТА. Термическая устойчивость их убывает в ряду $\text{ТРП} > \text{ТРА} > \text{ТРТ} > \text{СР}$. ИК-спектры всех этих соединений характеризуются, кроме полос органической части молекулы, наличием полос 950 и 907 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям связи $\text{O}-\text{O}$, 430 см^{-1} — к валентным колебаниям связи $\text{Cr}-\text{Cl}$.

Кинетика образования $\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подробно изучена авторами [43-45]: реакция третьего порядка: константа скорости реакции $\text{HCrO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ $k = (10^{7,6} \pm 0,2) \cdot \exp [(-4500 \pm 200 \text{ кал}/RT)] \text{ М}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при $0,1 \text{ М}$ ионной силы. Предложенный механизм выражается уравнениями



В неводной среде, например в *трет-н*-бутилфосфате, процесс протекает медленнее, чем в водной [46].

Кинетика диссоциации и разложения CrO_5 до $\text{Cr}(\text{III})$ и кислорода изучалась авторами [45, 47]. Стехиометрия реакции разложения выражается уравнением $2\text{HCrO}_4^- + 8\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Добавление хелатирующих агентов, как, например, дипиколоиновой кислоты, способствует замедлению скорости разложения [47]. Автор [47] считает, что это явление обусловлено образованием не комплексного соединения с дипиколоиновой кислотой, а образованием промежуточного монопероксокомплексного катиона формулы $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

Образование синей перекиси хрома является одной из наиболее чувст-

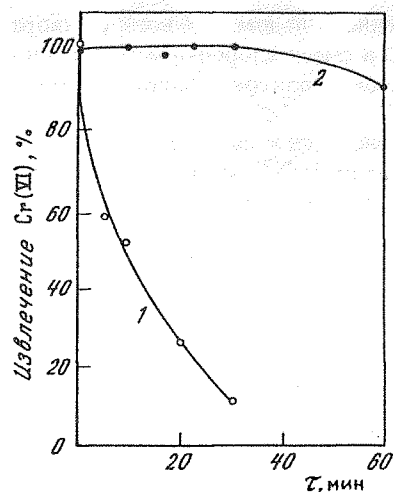


Рис. 12. Влияние природы экстрагента на устойчивость CrO_5

1 — вода; 2 — этилацетат

вительных и селективных реакций для определения хрома [48, 48a]. В водной среде синяя перекись быстро разлагается. Во избежание этого ее экстрагируют этиловым эфиром [48] или этилацетатом [49]. На рис. 12 наглядно показано, насколько выгоднее экстрагировать хром в виде CrO_5 этилацетатом, нежели сохранять его в водной среде. Автор [49] использовал этилацетат для экстракции хрома при $\text{pH } 1,7 \pm 0,2$ при отделении его от ванадия с последующим количественным определением

хрома с *o*-фенилдикарбазилом. Но и в этилацетате синяя перекись хрома устойчива сравнительно недолго — около 30 мин [50]. В спектре CrO_5 в этом растворителе имеется характерный λ_{max} при 580 мкм [51].

Автор [10] разработал способ определения хрома с помощью монобутилового эфира этиленгликоля. В этом растворителе синяя перекись хрома устойчива только 20 мин, но хромат может быть обнаружен в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при $\text{pH } 7$ и концентрации до $5 \cdot 10^{-5}$ М. М. Састри и Д. С. Сундар [11] установили, что при использовании в качестве экстрагента фосфата трет-н-бутила CrO_5 устойчива в течение 2 сут и можно определить хромат при содержании $< 5 \cdot 10^{-5}$ М. При этом присутствие ванадия (III) и ванадия (V) не мешает определению.

Авторы [52-53] разработали спектрофотометрический метод определения хрома в виде комплекса $\text{CrO}_5 \cdot 2,2'$ -бпир, позволяющий определить 2–5 ч. на 1 млн. ч. хрома. Характерный λ_{max} в этом растворителе около 310 мкм.

Перекисные соединения хрома могут быть использованы не только в аналитической химии, но и для мягкого окисления некоторых органических веществ. Например, оксодипероксохромэфират $\text{CrO}_5 \cdot \text{OEt}_2$ может быть использован для окисления тетрафенилщиколендиена. При этом образуется эндоперекись тетрациклона. Возможно, что окисление идет при участии синглетного кислорода [45]. При помощи перекиси водорода в безводном трет-бутиловом спирте в присутствии CrO_3 , т.е. через CrO_5 , можно гидроксिलировать некоторые ненасыщенные соединения, как, например, триметилэтиленбутан до триметилэтиленгликоля, анзеол — до анизальдегида и азотной кислоты, диметилфумарат — до диэтилрацемата, изосафрол — до пиперазола, изоевгенол — до ванилина, бензол — до фенола [55].

Пероксокомплексы хрома (VI) $\text{CrO}_5 \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{Et}_2\text{O}$ или Ph_3PO) способны окислять углеводороды, превращая их в соответствующие спирты или карбонильные соединения. Механизм окисления этими пероксокомплексами отличается от механизма, присущего пероксокомплексам молибдена, вольфрама и ванадия. Он протекает через бирадикал $\text{Cr}-\text{O}-\text{O}'$, который об-

ладает повышенной способностью отнимать атом водорода у субстрата [55a].

В то время как MoO_5 и WO_5 ведут себя только как стереоселективные реагенты гетеролитического эпексидирования, CrO_5 реагирует гомолитически и атакует особенно связь C—H. Пероксокомплексы ванадия являются слабыми нуклеофильными гидроксимирующими реагентами для аренов и не эпексидируют олефины [556].

В отличие от $\text{CrO}_5 \cdot \text{PyO}$, который взрывается при хранении, CrO_5

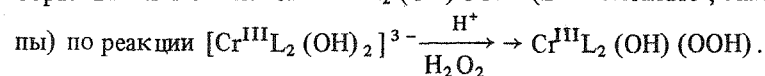
Ph_3PO можно хранить в холодильнике месяцами. Для его приготовления добавляют 1 экв. PPh_3O и 40 мл четыреххлористого углерода к 150 мл 0,03 М раствора CrO_5 в диэтиловом эфире. Кристаллы выпадают при испарении эфира, их неоднократно промывают смесью четыреххлористого углерода и *n*-пентана. В ИК-спектре соединения наблюдаются полосы (см^{-1}): 990, относящаяся к связи $\text{Cr}=\text{O}$, 945 — к связи $\text{O}-\text{O}$ и 1120, свидетельствующая, что лиганд связан с хромом через кислород фосфина.

В кожевенной промышленности перекисные соединения хрома находят применение при крашении меха. Например, мех, протравленный двуххромовой кислотой, можно окрашивать в черный цвет только при применении перекиси водорода при $\text{pH } 8,5$ [56]. Непрокрашиваемость волоса в кислой среде при $\text{pH } 4,7$ вызывается быстрым образованием пероксохромовых соединений, которые выпадают из раствора при крашении меха окислительными красителями, в состав которых входят бихромат калия и перекись водорода [57].

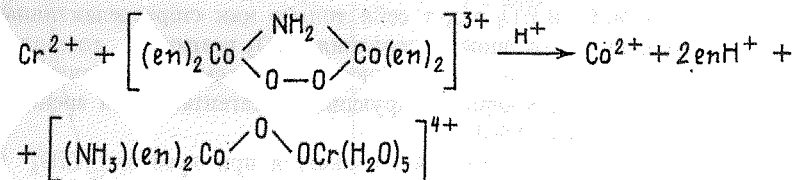
В многочисленных публикациях индийского исследователя Р.С. Райя [58–67] и ряда его сотрудников в течение почти тридцати лет утверждается в основном из данных химического анализа продуктов разложения синей перекиси хрома, что ее формула не CrO_5 , а $\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{Cr}_2^{\text{VI}}\text{O}_{10})_3$. Такая формула не согласуется со структурными данными, приведенными нами выше. Кроме того, авторами [68] в эфирном растворе синего вещества не был обнаружен характерный для Cr^{III} сигнал ЭПР. На этом основании они не согласны с точкой зрения Р.С. Райя. К их мнению присоединяется и автор этой книги, но я привожу все его работы [58–71], для того чтобы читатель при желании мог бы составить собственное мнение по этому вопросу.

Одному из продуктов разложения CrO_5 приписана формула $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)$ [69], другому — $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ [70], третьему — $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_8)$ [71, 72], четвертому — $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_{10})_2$ [73], пятому — $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ [74]. Следует также отметить, что Р.С. Рай и др. [75–79] для комплексов некоторых органических оснований с CrO_5 приводят необычные формулы: $\text{R}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$, RCrO_{12} , $\text{R}_2\text{Cr}(\text{CrO}_{10})$, $\text{R}_3(\text{Cr}_2\text{O}_{10})$, $[\text{CrL}]_3[\text{Cr}(\text{Cr}_2\text{O}_{10})_3]$, $\text{L}_2\text{L}_1\text{Cr}[\text{CrO}_{10}]$ [79a–79v].

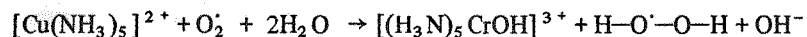
Заявлено о существовании пероксохромата олова формулы $\text{Sn}[\text{Cr}_2\text{O}_{10}]_4$ [80–82]. Н. Мишра и Б. Тивари [82a] при действии 20%-ного раствора безводной перекиси водорода, экстрагированной этилацетатом, на твердый хромат трехвалентного железа на холоду получили сине-фиолетовый пероксохромат трехвалентного железа, растворимый в этилацетате, которому была приписана формула $\text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_{10})_3$. Сообщается [83] о возможности образования комплекса $\text{Cr}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{OH})(\text{OH})\text{OOH}$ (L — оксалато-, малонатогруп-



Известен биядерный пероксокомплекс с кобальтом [84], образующийся по реакции



Возможно, что реакция



протекает через образование одноядерного монопероксокомплекса $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cr}-\text{O}-\text{O}]^{2+}$ [85].

ЛИТЕРАТУРА

1. Stomberg R.S.O. On the structure of peroxochromates // Ark. kemi. 1965. Bd 24, N 14. S. 287.
- 1a. Connor J.A., Ebsworth E.A.V. Peroxycompounds of transition metals // Advances in inorganic chemistry and radiochemistry. H.Y.; L.: Acad. press, 1964. Vol. 6. 279–381.
16. Barreswil M. Sur un nouvel acide oxygenee du chrome // C. r. Acad. sci. 1843. T. 16. P. 1085–1087.
2. Barreswil M. Memoire sur un nouveau compose oxygenee du chrome // Ann. chim. et phys. 1847. [3], T. 20. P. 346–269.
3. Fayrley M. Recherches sur le peroxydes // Bull. Soc. chim. France. 1877. [2], T. 27. P. 110–111.
4. Moissan H. Sur la coloration bleue, obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygenee // C. r. Acad. sci. 1883. T. 97. P. 96–99.
5. Berthelot M. Sur la reaction entre l'acide chromique et l'eau oxygenee // Ibid. 1889. T. 108. P. 24–31, 157–161, 477–479.
6. Prakash S., Rai R.C. Kinetics of decomposition of blue perchromic acid in various organic media // Proc. Ind. Acad. Sci. A. 1944. Vol. 18. P. 1–7.
7. Gnaediger F. Beitrag zur kinetischen Zerfall der peroxydichromsaure // Ztschr. phys. Chem. (DDR). A. 1956. Bd. 206. S. 63–72.
8. Schwarz R., Giese H. Über die Konstitution der Perchromate // Berichte. 1933. Bd. 66. S. 310–315.
9. Grosnevor A. Some solvents for chromic acid // J. Amer. Chem. Soc. 1895. Vol. 17. P. 41–43.
10. Ferrand E. Improved confirmatory text for chromium // J. Chem. Educ. 1960. Vol. 37. P. 411.
11. Sastri M.N., Sundar D.S. Use of tributylphosphate extraction in the perchromic acid text // Chem. Anal. 1961. Vol. 50. P. 101–102.
12. Wiede O.F. Ein Chromtetroxyd und die Salze der Überchromsaure // Berichte. 1897. Bd. 30. S. 2178–2189.
13. Wiede O.F. Die alkali Salze der Überchromsaure // Ibid. 1898. Bd. 31. S. 516–524.
14. Riesenfeld E. Zur Kenntniss der Überchromsaure und ihrer Salze // Ber. naturforsch. Ges. Freiburg i. Br. 1908. Bd. 17. S. 32–35.
15. Schwarz R., Giese H. Über die Konstitution der blauen Überchromsaure // Berichte. 1938. Bd. 65. S. 871–876.
16. Bach A. Über das Verhalten der Chromsaure gegen Hydroperoxyd // Ibid. 1902. Bd. 35. S. 872–877.
17. Rumps P. Sur la formation de perchromates en solution // C. r. Acad. sci. 1934. T. 198. P. 1694–1696.

18. Rumpf P. Contribution à l'étude en solution aqueuse de quelques persels obtenus par action de l'eau oxygenee // Ann. chim. Ser. 11. 1937. T. 8. P. 456–527.
19. Rivenq F. Etude de quelques persels obtenu par action de l'eau oxygenee // Bull. Soc. chim. France. Ser. 5. 1945. T. 12. P. 283–292.
20. Glasner A. The formation and constitution of the perchromates // J. Chem. Soc. 1950. P. 2795–2598.
21. Glasner A. The blue perchromic acid // Ibid. 1957. P. 2569–2573.
22. Brookshier R. Separation of chromium from vanadium // Anal. Chem. 1951. Vol. 23. P. 1110–1112.
23. Glasner A. Photometric determination of chromium as perchromic acid with ethyl acetate // Ibid. 1955. Vol. 27. P. 2008–2009.
24. Tuck D., Walters R. The structure of perchromic acid // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2. P. 428–429.
25. Evans D. Blue perchromic acid // J. Chem. Soc. 1957. P. 4013–4018.
- 25a. Hester R., Nour E. Resonance Raman studies of transition metal peroxocomplexes. 3. The blue intermediate formed in the reaction of chromium (VI) with H_2O_2 in strongly acid solution // J. Raman Spectrosc. 1981. Vol. 11. P. 39–42.
- 25b. Nour E.M. Vibrational analysis for short-lived intermediate $\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Ind. J. Chem. A. 1984. Vol. 23. P. 87–89.
26. Stomberg R. Crystal structure of peroxochromate $\text{CrO}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ // Nature. 1962. Vol. 196. P. 570–571.
27. Pedersen B.F., Pedersen B. On the crystal structure of PyCrO_5 // Acta chem. scand. 1963. Vol. 17. P. 556–559.
28. Stomberg R. The crystal and molecular structure of oxodiperoxypyridinechromium (VI) $\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{Py}$ // Ark. kemi. 1964. Bd. 22, N 2. S. 29–47.
29. Riesenfeld E. Zur Kenntnis der Überchromsaure und ihre Salze // Ber. naturforsch. Ges. Freiburg i.Br. 1908. Bd. 17. S. 35–37.
30. Riesenfeld E. Überchromsaure // Berichte. 1905. Bd. 38. S. 3380–3384.
31. Hoffman K.A., Hiendlemer H. Einfache Darstellungsweise von Pyridin-reuchromat für Demonstrationzwecke // Ibid. 1905. Bd. 38. S. 3066–3067.
- 31a. Werner A. Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms. VIII. Über Triaminchromsalze // Ibid. 1910. Bd. 43. S. 2286–2289.
- 31b. Beech G. Thermal and electron paramagnetic resonance studies on pyridine perchromate // Thermochim. acta. 1971. Vol. 2. P. 195–202.
- 31c. Adams D.M., Raynor J.B. // Advanced practical inorganic chemistry. Cambridge: Wiley, 1965. P. 50–78.
- 31r. Adams D.M., Raynor J.B. Explosion hazard: pyridine "perchromate" // J. Chem. Educ. 1966. Vol. 43. P. 94.
32. Fergusson J.E. The constitution of peroxycompounds of the vanadium and chromium group // J. Chem. Soc. 1962. P. 2136–2141.
33. Klemm W., Werth H. Magnetochemisches über die Konstitution der höheren Chrom-Sauerstoffverbindungen // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1933. Bd. 216. S. 127–131.
34. Bhatnagar S.S. Magnetism and molecular constitution of some chromium compounds // J. Chem. Soc. 1938. P. 1428–1434.
35. Asmussen R.W. Magnetochemiske undersøgelser over uorganiske kompleksforbindelser. København: Gjellerups forlag, 1944. S. 129–140.
36. Griffith P.W. Transition-metal peroxycomplexes. Part I. The violet perchromates // J. Chem. Soc. 1962. P. 3948–3954.
- 36a. Fleet G.V. Oxidation of alcohols by the heterocyclic complexes of oxodiperoxochromium(VI) // Tetrahedron Lett. 1977. N 42. P. 3749–3750.
- 36b. Firouzbadi H. Chromium(VI) based oxidants. Pt I. Chromium peroxide complexes as versatile, mild and efficient oxidants in organic synthesis // Tetrahedron. 1986. Vol. 42. P. 719–722.
- 36c. Westland A. Peroxocomplexes of molybdenum and tungsten stabilized by oxides of amines // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19. P. 2255–2259.
37. Stomberg R. The crystal structure of oxodiperoxo 1,10-phenantroline-chromium(VI) $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ // Ark. kemi. 1965. Bd. 24. S. 111–131. – Idem // Nature. 1965. Vol. 207. P. 76–77.

38. *Sastri M., Prasada Rao T.* Studies on some ion association derivatives of the blue peroxychromic acid // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1968. Vol. 30. P. 1727–1733.
39. *Stomberg R.* The crystal structure of two modifications of oxodiperoxo-2,2'-dipyridylchromium(VI) // *Acta chem. scand.* 1968. Vol. 22. P. 1439–1451.
- 39a. *Prasad S.* Complex compounds of blue perchromic acid with amines and heterocyclic bases, Pt I // *Proc. Nat. Acad. Sci. Ind. Sec. A.* 1966. Vol. 36. P. 97–100.
40. *Wiede O.F.* Über weitere Salze der Überchromsäure // *Berichte.* 1898. Bd. 31. S. 3139–3142.
- 40a. *Tuck D.C.* An anionic chloroperoxycomplexes of chromium(VI) // *J. Chem. Soc.* 1954. P. 5753–5754.
41. *Armstrong R.* Peroxychromium compounds // *Austral. J. Chem.* 1968. Vol. 21. P. 897–905.
42. *Sundar D.S., Prasada Rao T., Sastri M.* Extraction of blue peroxychromic acid into ion-association substances // *Curr. Sci.* 1966. N 12. P. 307–308.
43. *Moore P., Wilkins R.* The kinetics of formation of blue peroxychromic acid in aqueous solution // *Inorg. Chem.* 1966. Vol. 5. P. 466–467.
44. *Orhanovic M., Wilkins R.* Kinetic studies of the reaction of peroxycompounds of chromium(VI), vanadium(V) and titanium(IV) in acidic media // *J. Amer. Chem. Soc.* 1967. Vol. 89. P. 278–282.
45. *Funahashi S.* Reactions of hydrogen peroxide with metal complexes. 3. Thermodynamic and kinetic studies on the formation, dissociation and decomposition of peroxochromium(VI) complexes in acid media // *Inorg. Chem.* 1978. Vol. 17. P. 2784–2789.
46. *Tuck D.G., Walter R.* The rate of formation of perchromic acid in a non aqueous medium // *J. Chem. Soc.* 1964. P. 3404–3408.
47. *Morrow J.* A study of the decomposition of peroxochromic acid // *Inorg. Chem.* 1966. Vol. 5. P. 934–936.
48. *Reagents for qualitative inorganic analysis* / Ed. P. Wegner, R. Duccert. Amsterdam: Elsevier, 1948.
- 48a. *Троцкий К.В.* Изучение экстрагирования хрома эфиром в виде надхромовой кислоты // *Журн. аналит. химии.* 1954. Т. 9. С. 51–55.
49. *Brookshier R.* Separation of chromium from vanadium by extraction of perchromic acid with ethylacetate // *Anal. Chem.* 1951. Vol. 23. P. 1110–1113.
50. *Glasner A.* The absorption spectra of heavy metals in pressed alkali halide disk // *Bull. Res. Council. Israel.* A. 1966. Vol. 5, N 2/3. P. 180.
51. *Glasner A.* Photometric determination of chromium as perchromic acid with ethylacetate // *Anal. Chem.* 1951. Vol. 23. P. 2008–2009.
- 52-53. *Parker G.A.* Ultraviolet spectrophotometric determination of chromium as the perchromic acid-2,2'-bipyridine complex // *Anal. Chem.* 1968. Vol. 40. P. 420–422.
54. *Chan H.* Oxygenation reactions of diperoxychromium(VI) etherate // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970. N 22. P. 1550–1551.
55. *Milas N.R.* The hydroxylation of unsaturated substances. III. The use of vanadium pentoxide and chromium trioxide as catalysts of hydroxylation // *J. Amer. Chem. Soc.* 1937. Vol. 59. P. 2342–2344.
- 55a. *Daire E., Mimoun H.* Hydroxylation of hydrocarbons by chromium(VI) peroxocomplexes // *Nouv. j. chim.* 1984. Vol. 8. P. 271–274.
- 55b. *Mimoun H.* Epoxidation des olefines pour le complexes peroxidiques covalents du molybdenum(VI) // *Tetrahedron.* 1970. Vol. 26. P. 37–50.
56. *Чацкий П.И.* Взаимодействие полупродуктов и окислителей при крашении меха // *Лег. пром-сть.* 1956. № 12. С. 30–34.
57. *Голанд Н.И.* Подготовительные операции при крашении меха окислительными красителями // *Тр. НИИМП.* 1954. № 5. С. 40–42.
58. *Rai R.C.* On the constitution of blue peroxychromic acid: Doct. sci. thes. Univ. Allahabad, 1962.
59. *Prakash S., Rai R.* Kinetics of decomposition of blue perchromic acid in various organic media // *Proc. Ind. Acad. Sci. A.* 1944. Vol. 11. P. 1–7.
60. *Rai R.C.* Über das Zersetzungsprodukt des blauen Chromperoxyds // *Ztschr. anorg. Chem.* 1954. Bd. 275. S. 94–98.
61. *Rai R.* On the oxidizing power of blue chromium peroxide in relation to its probable composition // *J. Ind. Chem. Soc.* 1957. Vol. 34. P. 59–62.
62. *Rai R.* On the mechanism of the reaction in the formation of the blue peroxychromium acid // *Ibid.* 1957. Vol. 34. P. 193–196.
63. *Raiput B.S., Rai R.C.* Studies on the decomposition products of ethereal blue perchromate by ion-exchange resins. II. The open bottle decomposition product // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1965. Vol. 38. P. 2052–2055.
64. *Rai R.C.* Action of sodium, potassium and ammonium hydroxide solutions of ethereal blue peroxychromic acid and its pyridine complexes // *J. Ind. Chem. Soc.* 1965. Vol. 42. P. 387–391.
65. *Raiput B.S., Rai R.C.* pH-Metric studies on the ethereal and ethyl acetate and their decomposition products extracted blue perchromates // *Ibid.* 1967. Vol. 44. P. 796–799.
66. *Pillai C.V., Rai R.C.* Kinetics of the reaction between sulfuric acid and the water decomposition products of blue peroxychromic acid extracted with ethyl acetate // *Ibid.* 1964. Vol. 41. P. 217–218.
67. *Shrivastava R.P., Rai R.C.* Kinetics of the reaction between lactic acid and chromium peroxydichromate. Pt I // *Ibid.* 1972. Vol. 49. P. 625–628.
68. *Connor J.A., Ebsworth E.A.* Peroxy complexes of transition metals // *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry.* N.Y.; L.: Acad. press, 1964. Vol. 6. P. 278–381.
69. *Raiput B.S., Rai R.C.* Studies on decomposition products of ethereal blue perchromate by ion-exchange resins. Water decomposition products // *J. Ind. Chem. Soc.* 1965. Vol. 42. P. 277–278.
70. *Rai R.* A study of the reaction of the aqueous layer after extraction of the ethereal blue peroxychromic acid // *Ibid.* 1956. Vol. 33. P. 657–660.
71. *Pillai C.V., Rai R.C.* Studies on the water decomposition product of blue peroxychromic acid extracted with ethyl acetate // *Ibid.* 1963. Vol. 40. P. 343–346.
72. *Singh J., Rai R.C.* Studies on the kinetics between peroxydichromate and various acids. Pt. I. Sulphuric acid // *Ibid.* 1965. Vol. 42. P. 133–136.
73. *Raiput B.S., Rai R.C.* Decomposition of blue perchromate // *Ind. J. Chem.* 1966. Vol. 4. P. 509–511.
74. *Pillai R.B.* Spectrophotometric studies on the nature of decomposition products of ethereal blue chromium peroxychromate // *J. Ind. Chem. Soc.* 1975. Vol. 52. P. 661–662.
75. *Rai R.* A study of complexes of blue peroxychromic acid with pyridine and piperidine // *Ibid.* 1957. Vol. 34. P. 68–70.
76. *Pillai C.V., Rai R.C.* A study of the complexes formed from so called ethereal blue peroxychromic acid with quinoline, 8-hydroxyquinoline and strychnine // *Ibid.* 1965. Vol. 42. P. 634–636.
77. *Rai R.C.* A comparative study of quinoline and hexamethylenetetramine in relation of the constitution of blue and red perchromates // *Ibid.* 1967. Vol. 44. P. 492–496.
78. *Kulshresha O.* Brucine and *o*-phenylenediamine complexes of blue peroxychromate: a physico-chemical study // *Ibid.* 1975. Vol. 52. P. 662–664.
79. *Tomar O.P.* A study of the complexes of the so called ethereal blue peroxychromic acid with dimethylaniline and *o*-aminophenol // *Ibid.* 1973. Vol. 50. P. 209–210.
- 79a. *Singh D.R.* Quinoline and 8-hydroxyquinoline complexes of blue perchromate prepared with succinic acid — a physicochemical study // *Balwant Vidya J. Agr. Res.* (1976) 1978. Vol. 18. P. 64–70; *Chem. Abstr.* 1979. Vol. 91. 167654.
- 79b. *Tripathi S.* Studies on blue perchromate prepared with sulfosalicylic acid // *Acta cient. ind.* 1976. Vol. 2. P. 123–126; *Chem. Abstr.* 1977. Vol. 86. 64767.
- 79c. *Tiwari Sh.* Dimethylaniline complexes of blue perchromate // *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika.* 1979. Vol. 22. P. 223–227; *Chem. Abstr.* 1980. Vol. 93. 160453.
80. *Jadon S.* Determination of oxidizing powers of tinperoxychromate and its water decomposition product // *J. Ind. Chem. Soc.* 1976. Vol. 53. P. 527–529.
81. *Jadon S.* Decomposition of tin peroxychromate over water. pH-Metric study // *Agra Univ. J. Res.* 1978. Vol. 27, pt 3. P. 7–12.
82. *Jadon S.* Kinetic of self-decomposition of tin(IV) peroxydichromate // *Rev. roum. chim.* 1981. Vol. 26. P. 1107–1108.
- 82a. *Mishra N., Tiwari B.* Studies on water decomposition products of Iron(III) peroxychromate by ion-exchange resins // *J. Ind. Chem. Soc.* 1986. Vol. 63. P. 245–246.
83. *Ohtsuka K.* A kinetic study of the oxydation of dihydroxo(dioxalato) chromato(III)

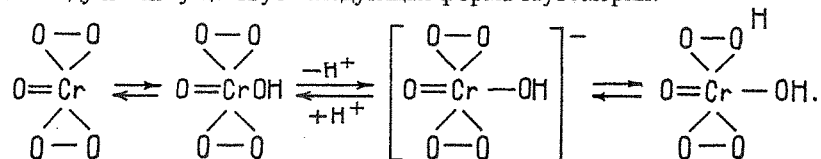
- and dihydroxo(dimilato)chromate(III) by hydrogen peroxide in aqueous ammonia // J. Chem. Soc. Jap. 1983. N 11. P. 1670–1672.
84. Hyde M.R. Stepwise chromium(II) and vanadium(II) reductions of the μ -amido- μ -superoxo- and μ -amido- μ -peroxo-bis[bis(ethylenediamine)cobals(III)] complexes // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. N 15. P. 1550–1574.
85. Yoiner T.B. An investigation of the oxygenation of the chromium(II) ion in ammoniacal solution using ^{18}O labeled oxygen // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. P. 516–520.

Глава вторая

ГИДРОКСООКСОДИПЕРОКСОХРОМАТЫ(VI) $\text{M}[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2\text{OH}]$ И ОКСОПЕРОКСОГАЛОГЕНОХРОМАТЫ

Гидроксооксодипероксохроматы $\text{M}[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2\text{OH}]$ (M — щелочной металл, аммоний или таллий), которым до исследований, выполненных В.П. Гриффитом [1], были приписаны различные формулы, например $\text{M}[\text{OSCrO}_4]\text{H}_2\text{O}_2$ [2] или $\text{M}[\text{H}_2\text{CrO}_7]$ [3], имеют фиолетовый цвет и образуются при действии перекиси водорода на слабокислые или нейтральные растворы (pH 4–7) хроматов. В сильнокислой среде, как мы видели в первой главе, из тех же исходных веществ образуются производные оксидипероксохрома(VI) $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2]$.

Гидроксооксопероксохроматы впервые были получены по другой реакции — при действии на эфирный раствор пятиокиси хрома при температуре ниже нуля эфирного раствора аммиака или спиртового раствора щелочей [2, 3]. Отношение между синей пятиокисью хрома и фиолетовыми гидроксооксодипероксохроматами можно объяснить, если принять, что между ними существует следующая форма таутомерии:



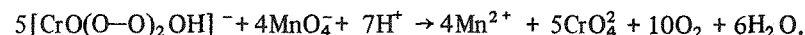
Гидроксопероксодипероксохроматы могут быть также получены [3] при обработке раствора бихромата щелочного металла в 80%-ном этиловом спирте стократным (по сравнению со стехиометрией) избытком перекиси водорода. По характерному значению коэффициента погашения $E = 0,632$ автору [3] удалось их отличить от синих пероксохроматов, образующихся в тех же растворах, содержащих меньше перекиси водорода.

П.В. Гриффитом [1] калиевая соль состава $\text{K}[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2\text{OH}]$ была получена, по [2], при действии на безводный эфирный раствор CrO_5 раствора КОН в абсолютизированном этиловом спирте при -10°C . Через 5 мин после смешения исходных веществ твердая соль была отделена от маточного раствора фильтрованием, промыта небольшими порциями охлажденного льдом метилового спирта и этилового эфира и высушена на воздухе. Аммонийная соль была получена по [4]: к 6 мл охлажденного насыщенного раствора хромата аммония добавляли 3 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты, смесь охлаждали льдом и добавляли 5 мл 40%-ного

раствора перекиси водорода. При этом выпадали темно-фиолетовые кристаллы $\text{NH}_4[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2\text{OH}]$.

В.П. Гриффит [1] получил также таллиевую соль $\text{Tl}[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2\text{OH}]$ по способу, ранее предложенному авторами [5], т.е. при реакции двойного обмена раствора аммонийного гидроксооксодипероксохромата с солью таллия. В частности, В.П. Гриффит использовал нитрат таллия, а авторы [5] — сульфат таллия. Данные анализа на Cr и Tl (14,4 и 58,5 мас.% [1] и соответственно 14,6 и 58,3 мас.% [5]) близки между собой и к теоретическому значению для приведенной выше формулы, однако авторы [5] указали формулу TlCrO_6 , или, вернее, $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$, что неточно.

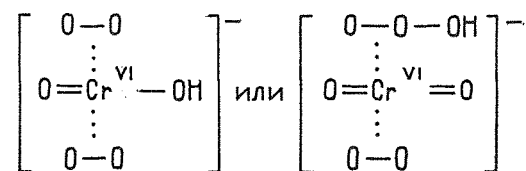
О том, что соли этого типа не являются димерами, было доказано В.П. Гриффитом [1] при определении молекулярного веса калиевого и аммонийного соединений в смеси льда, нитрата калия и воды. Наличие одного атома водорода на атом хрома в калиевом соединении было установлено им прямым определением и спектральным методом. Наличие двух пероксогрупп на атом хрома в калиевом и аммонийном соединениях было установлено им же различными реакциями, и в частности реакцией



В ИК-спектре калиевого соединения обнаружены полосы (cm^{-1}): 876 с., относящаяся к валетным колебаниям связи координированных с хромом O—O-групп; 984 ср. и 924 с., относящиеся к валетным колебаниям Cr=O, и 3500 с., относящаяся к валентным колебаниям OH. Те же примерно полосы — 870 с., 970 сл., 920 с. и 3500 сл. — обнаружены в ИК-спектре таллиевого соединения. Полосы 932 с., 980 с., 3500 и 1630, относящиеся к деформационным колебаниям молекулы воды, обнаружены в ИК-спектре аммонийного соединения.

Спектр поглощения в видимой области водного раствора аммонийной соли или раствора в этиловом спирте имеет пик при 531 мкм ($\epsilon = 441$) [1]. Молярная электропроводность этой соли в воде равна 111, а в метиловом спирте $109 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

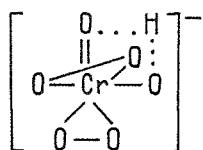
Совокупность полученных П.В. Гриффитом данных позволяет однозначно утверждать, что фиолетовому пероксохроматному аниону отвечает формула $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2\text{OH}]^-$. Предлагаемое Гриффитом [1] строение этого аниона можно было бы изобразить схемами



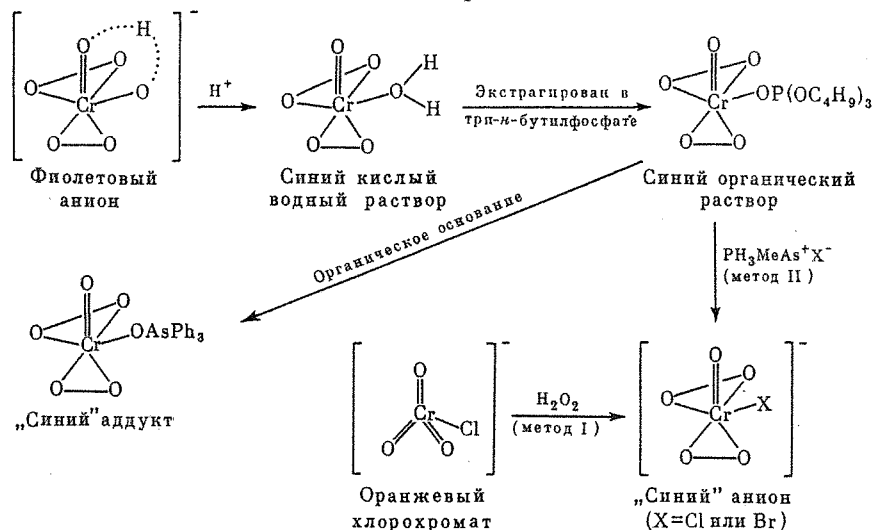
Предпочтение было отдано первой.

Авторы [6] синтезировали гидроксооксодипероксохромат трифенилметиларсония $[\text{Ph}_3\text{MeAs}]^+[\text{HCrO}_6]^-$ фиолетового цвета при добавлении к охлажденной до -4°C смеси, состоящей из раствора 1 г хлорида трифенилметиларсония в 100 мл 0,05N серной кислоты и 20 мл 20%-ного раствора перекиси водорода, 1 г бихромата калия, растворенного в 50 мл серной кислоты.

Спектр в видимой области этого соединения характеризуется наличием пика при 530 мкм ($\epsilon = 440$), так же как для аммонийной соли, полученной П.В. Гриффитом [1], но в ИК-спектре не обнаружена полоса 3500 см^{-1} , относящаяся к ОН-группе. На этом основании авторы [6] предположили, что протон может присутствовать в виде симметричной водородной связи, т.е.



Взаимная связь между фиолетовым анионом HCrO_6^- , синими аддуктами и синими анионами может быть изображена схемой.



Анион HCrO_6^- слабо парамагнитен ($0,5 \mu_B$). Молярная электропроводность его раствора $25,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ [6].

Фиолетовые пероксохроматы весьма нестойки и взрываются. Время их хранения при комнатной температуре не превышает 6 ч.

В работе [7] сообщалось о получении соли $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_6$ темно-красного цвета при взаимодействии охлажденного льдом раствора аммиака с охлажденной льдом смесью трех частей пасты, состоящей из одной части гидроксида хрома и 0,5 части воды, с двумя частями 30%-ного раствора перекиси водорода. П.В. Гриффит [1] показал, что в данном случае образуется не средняя соль кислоты H_2CrO_6 , а смесь гидрооксооксидипероксохромата и тетрапероксохромата аммония. Смесями, по-видимому, являются как „соединения” K_2CrO_6 красного цвета, так и $\text{K}_2\text{CrO}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ фиолетового цвета, о которых упоминается в статьях [8, 8a], а также $\text{Na}_2\text{CrO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [9], $\text{CaCrO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [10] и NiCrO_6 [11].

Методом спектрофотометрии авторами [12] было исследовано влияние концентраций биохромата и перекиси водорода на скорость образо-

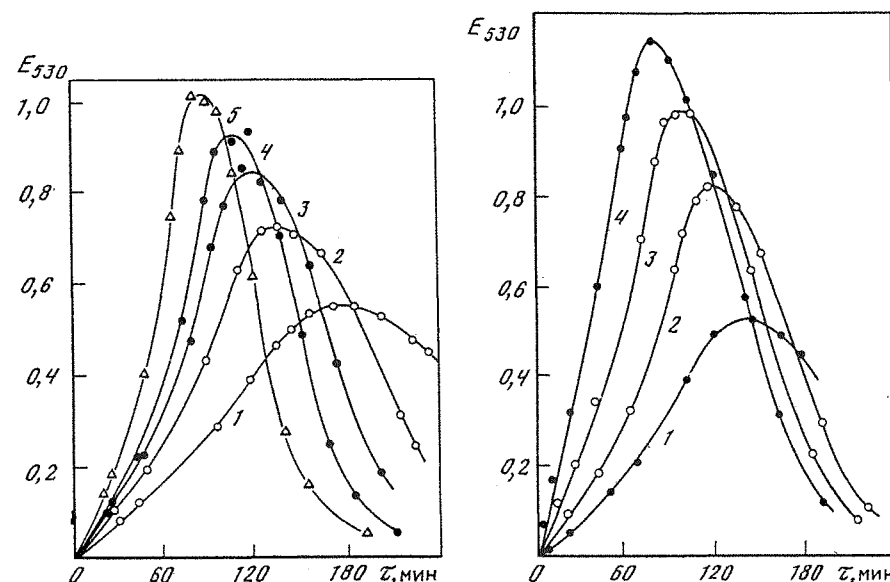


Рис. 13. Влияние концентрации бихромата натрия на экстинкцию иона пероксохромата HCrO_6^- в 80%-ном растворе этилового спирта при 18°C [12]

$\text{CNa}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10^3, \text{ M}$: 1 — 1,209; 2 — 1,814; 3 — 2,419; 4 — 3,023, 5 — 3,628

Рис. 14. Влияние концентрации перекиси водорода на экстинкцию иона пероксохромата HCrO_6^- в 80%-ном растворе этилового спирта при 18°C

$\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot 10^2, \text{ M}$: 1 — 2,66; 2 — 4,21; 3 — 5,62; 4 — 7,02

вания фиолетового аниона пероксохромата HCrO_6^- . Данные наглядно представлены на рис. 13, 14.

Кинетика и механизм образования HCrO_6^- были изучены методом остановленной струи авторами [13]. Они установили, что скорость образования его в интервале температур $15-35^\circ\text{C}$ (концентрации реагирующих веществ: H_2O_2 0,2–0,6 М; $[\text{H}^+]$ $(3 \div 9) \cdot 10^{-5}$ (рН 4,03–4,51); $[\text{HCrO}_4]^-$ $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$) подчиняется уравнению 3-го порядка со значением k , равным $10^{7,8 \pm 0,5} \cdot \exp(-5000 \pm 600 \text{ кал}/RT)$. Ими же был предложен механизм, завершающим уравнением которого является $\text{H}_2\text{CrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{CrO}_5(\text{OH})]^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$. Энтальпия и энтропия активации этого процесса равны $6,6 \pm 1 \text{ ккал}$ и $-14 \pm 4 \text{ кал/град}$.

Анионный комплекс $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]^-$ являются продуктом замещения гидроксила хлором в анионном комплексе $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{OH}]^-$ [14].

Получение оксидипероксофторохромата $(\text{NH}_4)_3[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и трипероксофторохромата $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_3\text{F}]$ описано в [15]. Комплексы были получены при добавлении перекиси водорода к растворам соответствующих фторохроматов ACrO_3F ($\text{A} = \text{K}$ или NH_4) при рН 10–11 с последующим высаливанием этиловым спиртом. Оба соединения коричневого цвета. В то время как первое соединение разлагается по истечении нескольких часов, второе сохраняется месяцами. Оба соединения при нагревании взрывают. Данные химического, спектрального и магнетохимического анализа подтверждают для этих соединений приведенные выше формулы. $(\text{NH}_4)_3[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ разлагается водой с образованием $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$, а $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_3\text{F}]$ — с образованием бихромата калия.

ЛИТЕРАТУРА

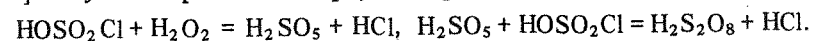
1. *Griffit P.W.* Transition metal peroxy-complexes. Pt 1. The violet perchromates // *J. Chem. Soc.* 1962. P. 3948–3954.
2. *Wiede O.F.* Die Alkylsalze der Überchromsäure // *Berichte.* 1898. Bd. 31. S. 516–524.
3. *Glasner A.* The formation and constitution of perchromates // *J. Chem. Soc.* 1950. P. 2795–2798.
4. *Hoffman K.A., Hiendlmeier H.* Das primaere Ammoniumsalz der Chromatodipersäure // *Berichte.* 1904. Bd. 37. S. 3405–3407.
5. *Schwarz R., Giese H.* Über die Konstitution der Perchromate // *Ibid.* 1933. Bd. 66. S. 310–315.
6. *Armstrong R., Gibson N.A.* Peroxychromium compounds // *Austral. J. Chrm.* 1968. Vol. 31. P. 897–905.
7. *Hoffman K.A., Hindlmeier H.* Chromatodipersäuresammonium // *Berichte.* 1904. Bd. 37. S. 1663–1667.
8. *Богданов Г.А.* Кинетика распада K_2CrO_8 и новые перхроматы // *Журн. физ. химии.* 1951. Т. 25. С. 51–70.
- 8а. *Гаврилова Р.В.* О выделении из растворов устойчивых перекисных соединений некоторых переходных металлов. М., 1974. 7 с. Деп. в ВИНТИ 07.02.74; № 1845.
9. *Богданов Г.А., Петрова Г.Л.* Гомогенный катализ перекиси водорода хроматом натрия и новые перекисные соединения // *Журн. физ. химии.* 1955. Т. 29. С. 84–94.
10. *Богданов Г.А., Петрова Г.Л.* Перексохроматы кальция и механизм каталитического разложения перекиси водорода хроматами // *Там же.* 1961. Т. 35. С. 1716–1718.
11. *Богданов Г.А., Петрова Г.Л.* Аномальный случай катализа в жидкой фазе // *Там же.* 1958. Т. 32. С. 1205–1207.
12. *Botbelsky M., Glasner A.* Catalysis of peroxide decomposition. II. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by chromic acid and dichromate // *J. Amer. Chem. Soc.* 1945. Vol. 67. P. 966–975.
13. *Witt S.N.* Kinetics and mechanism of the formation of violet peroxychromate in aqueous solution // *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21. P. 4014–4016.
14. *Tuck D.G.* An anionic chloroperoxycomplexes of chromium (VI) // *J. Chem. Soc.* 1954. P. 5753–5754.
15. *Chaudhuri M.K.* Chemistry of peroxy-metal compounds: Aspects of current research // *Proc. Ind. Nat. Sci. Acad. A.* 1986. Vol. 52. P. 996–1012.

Глава третья

ТЕТРАПЕРОКСОХРОМАТЫ

Тетрапероксохроматы щелочных металлов

Тетрапероксохроматы — соли не выделенной в свободном состоянии тетрапероксохромовой кислоты H_3CrO_8 . Сообщение [1] о том, что она была выделена из растворов CrO_3 и H_2O_2 в метиловом эфире в виде дигидрата $H_3CrO_8 \cdot 2H_2O$ синего цвета, оказалось ошибочным, и ошибочным оказалось предположение об ее формуле $H_7Cr^{VII}O_{10}$. Так же ошибочно утверждение авторов [1] о том, что H_3CrO_8 могла быть получена при действии перекиси водорода на хлористый хромил по уравнению $2CrO_2Cl_2 + 7H_2O_2 = 2H_3CrO_8 + 4HCl$. Авторы [1] полагали, что такая реакция может происходить, поскольку по аналогичной реакции. И. Д'Анс и В. Фридрих [1а] получили пероксомоносерную и пероксодисерную кислоты:



Реакция между хлористым хромилем и перекисью водорода подчиняется, по данным [2], уравнению $CrO_2Cl_2 + 2H_2O_2 \rightleftharpoons CrO_5 + 2HCl + H_2O$, и она обратима. Авторы [2] доказали, что указанное "соединение" является метилэфиром перекиси хрома $CrO_5(CH_3)_2O$.

Тетрапероксохроматы аммония, натрия, калия и тетраметиламмония — красного цвета и образуются из хроматов и перекиси водорода в щелочной среде по уравнению реакции $CrO_4^{2-} + 2OH^- + 7H_2O_2 \rightleftharpoons 2CrO_8^{3-} + 8H_2O$. Впервые они были получены в начале века Е. Ризенфельдом с сотр. [3, 4].

Аммонийная соль была синтезирована следующим образом. Сперва готовили смесь 75 мл воды, 50 мл 25%-ного раствора аммиака и 25 мл 50%-ного раствора хромового ангидрида. Эту смесь охлаждали до выделения кристалликов льда. Затем по каплям при перемешивании добавляли 25 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. При этом следили, чтобы температура смеси не превышала $0^\circ C$, что достигалось сохранением в растворе кристалликов льда. Соотношение компонентов отвечало уравнению $2CrO_3 + 6NH_3 + 7H_2O_2 \rightarrow 2(NH_4)_3CrO_8 + 4H_2O$. Раствор принимал сначала красный цвет, а затем становился темно-коричневым. Через 1–2 ч выпадала соль, которую отделяли от маточного раствора декантацией, освобождали от его остатков фильтрованием с помощью вакуума. Выделенные кристаллы обрабатывали неоднократно 95%-ным этиловым спиртом. Когда спирт переставал принимать желтое окрашивание, вызванное наличием свободной хромовой кислоты, кристаллы собирали на фильтр со стеклянной пористой перегородкой и промывали этиловым спиртом.

Натриевая и калиевая соли были получены аналогичным способом при следующих пропорциях реагирующих веществ. Для натрия: 50 мл 25%-ного раствора гидроокиси натрия, 25 мл 50%-ного раствора хромового ангидрида, 25 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Для калия: 100 мл воды, 100 мл 25%-ного раствора гидроокиси калия, 25 мл 50%-ного раствора перекиси водорода. Необходимо отметить, что натриевую соль следует промывать водой, так как в совершенно сухом виде она нестабильна. Легко разлагается в сухом виде и аммонийная соль. Калиевая соль относительно стабильна, и ее можно хранить в вакуум-эксикаторе в холодильнике.

Аммонийную и натриевую соли следует анализировать во влажном состоянии, калиевую — в сухом. Хром определяется весовым способом в виде Cr_2O_3 , активный кислород — газометрическим методом при разложении соли в кислой среде. При этом реакционный сосуд и газовая бюретка должны быть термостатированы [3]. Натрий и калий определяют весовым способом в виде сульфата, хлората или тетрафенилбората, аммоний — обработкой соли 2%-ным раствором серной кислоты в присутствии цинка с последующим добавлением раствора гидроокиси натрия, перегонкой и титрованием соляной кислоты [3]. Определение активного кислорода перманганатометрически или иодометрическим методом, как обычно поступают при анализе других неорганических перекисных соединений, в данном случае неосуществимо из-за наличия в соединении Cr^{5+} .

Сотрудником Лаборатории перекисных соединений ИОНХ АН СССР И.А. Русиновым [4а] была предложена следующая методика анализа. Для определения хрома активный кислород удаляют кипячением раствора тетрапероксохромата, а затем применяют иодометрический метод. Для

определения активного кислорода измеряют его объем в свободном состоянии после разложения пероксохромата кислотами. В образовавшемся кислом растворе определяют шестивалентный хром по иодометрическому методу, рассчитывают кислород, отвечающий разности между хромовым ангидридом и окисью хрома, и складывают это количество с весом кислорода, выделившегося в свободном состоянии. Для определения катиона пероксохромат осаждают в виде пероксохромата бария, промывают и высушивают до постоянного веса. Пероксохромат бария разлагают кислотой и в растворе осаждают барий в виде сульфата. Сульфат бария отделяют, промывают и высушивают до постоянного веса и по его количеству рассчитывают количество катиона. Сумма определений кислорода, хрома (в виде окиси хрома) и рассчитанное по сульфату количество окиси бария должна быть равна весу пероксохромата бария. Кристаллизационную воду определяют обезвоживанием в вакууме при повышенной температуре или рассчитывают по разности.

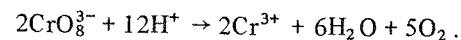
В работе [5] описан прибор, с помощью которого можно проводить синтез K_3CrO_8 по прописи Е. Ризенфельда [3] без доступа углекислого газа воздуха. Е. Ризенфельд разработал [6] также способ получения тетрапероксохромата калия, содержащего неопределенное количество воды. Он исходил из смеси 20 мл 25%-ного раствора цианистого калия и 10 мл 50%-ного раствора хромовой кислоты. Эту смесь он охлаждал льдом с поваренной солью до затвердевания. К образовавшейся каше медленно добавлял 5 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и оставлял стоять в течение 2 ч в криогидратной смеси льда с поваренной солью. При неполном растаянии смеси раствор отфильтровывали. Из фильтрата выпадали кристаллы, которые снова перекристаллизовывали после растворения в воде при 15°C и охлаждения до 0°C. Кристаллы отделяли фильтрованием и не промывали этиловым спиртом или этиловым эфиром. Автор не смог объяснить роль аниона CN^- в этом синтезе и определить число молекул кристаллизационной воды полученного тетрапероксохромата калия, но утверждает, что получить оводненный тетрапероксохромат по ранее описанной им методике [3, 4] невозможно. Он определил молекулярную массу тетрапероксохромата калия криоскопическим методом и электропроводность его водных растворов. Тетрапероксохромат калия диссоциирует на четыре иона [6]. Молярная электропроводность раствора K_3CrO_8 в воде $\lambda_\infty = 252$, а по более поздним данным — 301,5 Ом⁻¹ · моль⁻¹ · см².

Молекулярная масса и электропроводность тетрапероксохромата аммония определяли не из водного раствора, а из 0,3N аммиачного раствора [6].

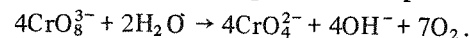
Описан третий способ получения K_3CrO_8 [7]. К 60 мл 7,5%-ного раствора перекиси водорода добавляют 5 мл 40%-ной H_2O_2 и 5 мл 50%-ного раствора гидроокиси калия. Раствору при перемешивании дают загустеть в кашу, охлаждая колбу криогидратной смесью льда и соли. Затем добавляют 5 г тонкорастертого K_2CrO_4 и колбу оставляют стоять в охлаждающей смеси. Через 2–3 ч выпавшие красные кристаллы тщательно отсасывают и промывают последовательно ледяной водой и охлажденными этиловым спиртом и этиловым эфиром. В этих растворителях они нерастворимы [4]. Растворимость K_3CrO_8 в воде при комнатной температуре

равна 0,32 г/100 мл [7], при 0°C — 0,15 г/100 мл [7]. Такая же примерно растворимость в воде натриевой и аммонийной солей.

Тетрапероксохроматы щелочных металлов реагируют с водой по уравнению $2CrO_8^{3-} + 8H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 7H_2O_2 + 2OH^-$. При комнатной температуре реакция протекает в течение нескольких часов. При кипячении раствора выделяется кислород [4]. В кислой среде тетрапероксохроматы реагируют с водой при комнатной температуре с выделением кислорода по уравнению реакции

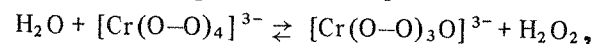


Сильнощелочной раствор тетрапероксохромата щелочного металла устойчив в течение недели, и разложение протекает по уравнению [4]



Автор работы [7] изучил кинетику распада водных растворов тетрапероксохромата калия газометрическим методом при различных pH, температурах и разбавлениях. Разложение K_3CrO_8 в щелочной и нейтральной среде идет по уравнению 1-го порядка, а в кислой среде — по уравнению 2-го порядка. В кислой области скорость распада его мало зависит от концентрации H^+ . Энергия активности распада равна 13,6 ккал/моль.

На основании изучения кинетики распада CrO_8^{3-} в щелочной среде авторы [8], определив спектрофотометрическим методом скорость его разложения в 3 М водном растворе перхлората натрия, юстированного до нужного значения pH добавлением натриевой щелочи, предложили механизм разложения, протекающий с участием протонированного аниона тетрапероксохромата $[HCrO_8]^{2-}$. Дж. Эдвардс с сотр. [8а, 8б] изучили кинетику разложения водного щелочного раствора K_3CrO_8 в интервале pH 8–11,2 и подтвердили, что оно протекает по уравнению 1-го порядка. Кроме того, они установили, что добавки H_2O_2 , NH_3 и этилендиамина замедляют процесс разложения. С помощью тяжелого изотопа кислорода ^{18}O они же показали, что весь выделяющийся в газовую фазу кислород происходит от разложения перекисных групп и предложили следующие промежуточные стадии механизма разложения CrO_8^{3-} :



$[Cr(O-O)_3O]^{3-} + H^+ \rightleftharpoons [HCr(O-O)_3O]^{2-} \rightarrow$ промежуточные продукты \rightarrow конечные продукты (т.е. хромат ион и кислород).

Дж. Эдвардсом [8в] установлен очень быстрый обмен перекисных групп в реакции $4H_2O_2 + Cr(O-O)_4^{3-} \rightleftharpoons 4H_2O + Cr(O-O)_4^{3-}$. С. Браун [8г] изучил более подробно кинетику этого обмена в щелочной среде и установил, что в пределах pH 7,87–11,80 скорость обмена пропорциональна концентрации водородных ионов.

Автор [8д] обнаружил, что при разложении щелочного раствора K_3CrO_8 выделяется около 6% синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$. Это было установлено, когда разложение проводилось в присутствии акцепторов синглетного кислорода, например 2,3-диметилбутена-2. При этом образовывался 2,3-диметил-3-гидропероксобоутен-1, т.е. тот же продукт, который образуется при сенсibilизированном окислении 2,3-диметилбутена-2.

Исследовалось действие синглетного кислорода, генерируемого при

разложении тетрапероксохромата калия, на эластоидин [8е], а также действие реакционноспособных разновидностей кислорода (надперекисного и синглетного), генерируемых таким же способом, на пиримидин и диоксорибонуклеотиды пурина [8ж].

При введении в биологические системы тетрапероксохромат калия действует как внеклеточный источник синглетного кислорода, надперекисных анионов, гидроксильных радикалов и перекиси водорода [8з], он окисляет фосфоплатидохлин [8и], ненасыщенные жирные кислоты, диспергированные фосфолипиды [8к] и липиды растительных мембран [8л].

В отличие от подавляющего большинства неорганических перекисных соединений, в которых образующий их элемент находится в состоянии максимальной валентности по кислороду, валентность хрома в тетрапероксохромате равна 5, а не 6. Это было доказано магнитными измерениями [9, 10], подтвержденными автором [11]. В работах [9–10а] было установлено, что тетрапероксохроматы калия, натрия, аммония и тетраметиламмония парамагнитны. Автор [11] уточнил значение $\chi_m = +1385 \cdot 10^{-6}$ ед. CGS при 20°C и определил значение $\mu_{эф} = 1,80 \mu_B$ для калиевого соединения. Автор [10а] при 18°C получил значения такого же порядка. Парамагнитным является и двойной тетрапероксохромат $MgK[CrO_8]^{3-} \cdot 7,5H_2O$, полученный авторами [12, 13]. Значение $\chi_m = +1109 \cdot 10^{-6}$, найденное для этого соединения, более низкое по сравнению со значением для K_3CrO_8 , обусловлено наличием диамагнитной компоненты 7,5 молекул кристаллизационной воды.

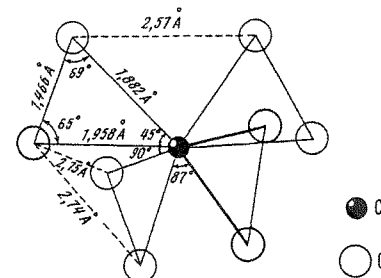
Таким образом, прежние представления Е. Ризенфельда и сотр. [3, 4] о том, что валентность хрома в тетрапероксохроматах равна 7, оказались ошибочными. Также ошибочными оказались предположения А. Розенгейма [14] и М. Белтрана [15] о шестивалентности хрома в этих соединениях и Р. Шварца [16] о димерном их строении — $M_6Cr_2O_{16}$. Лишь К. Глеу [17] до появления работ [9–11] высказался за пятивалентность хрома в них на основании того, что автором [8] были установлены изоморфизм между соединениями K_3CrO_8 , K_3NbO_8 и K_3TaO_8 и образование твердых растворов между соединениями $Na_3CrO_8 \cdot 14H_2O$ и $Na_3TaO_8 \cdot 14H_2O$ [18].

Кристаллическая структура K_3CrO_8 была впервые определена И. Уилсоном [19] методом порошка, но его данные оказались неточными. Структура монокристалла была определена [20] и уточнена [20а–22] Р. Стомбергом и в более позднее время авторами работы [23]. Структура аниона $[CrO_8]^{3-}$ схематически представлена на рис. 15. Геометрическое расположение четырех перекисных групп вокруг Cr^{5+} такое, что кислородные атомы образуют додекаэдр. Параметры элементарной ячейки [23]: $a = b = 6,709(1)$, $c = 7,627(1)$ Å; пр.гр. $I\bar{4}2m(D_{2d}^{11})$; $Z = 2$; расстояние (Å) O—O равно 1,466(1), Cr—O(1) 1,958, Cr—O(2) 1,882. Сокращение расстояния O—O в CrO_8^{3-} по сравнению с ионом O_2^{2-} , где оно равно 1,49 Å, побудило авторов [23] провести расчет *ab initio*, результаты которого позволили уточнить природу связи Cr—O в комплексном анионе CrO_8^{3-} . Подобные расчеты методом SCF—MO—LCAO были проведены авторами [23]. Методом порошка [22] были определены и параметры элементарной ячейки $(NH_4)_3CrO_8$: $a = 6,987$ Å, $c = 8,058$ Å. Автором [20а] рассчитаны потенциалы кристаллического поля K_3CrO_8 и его параметры. Электронное строе-

ние $[Cr(O-O)_4]^{3-}$ и плотность электронной деформации в этом анионе рассчитаны [22а] методом SFC—MS— X_α .

При комнатной температуре тетрапероксохромат калия может быть сохранен только в течение 1–2 сут, в холодильнике — дольше. Сообщение [3] о том, что при нагревании до 170°C он медленно выделяет кислород с образованием хромата калия и K_2O , неточно. Авторы [23б] методом ЭПР показали, что твердый остаток после термического разложения K_3CrO_8 в вакууме при температуре 150–170°C состоит на 30 мас. % из надперекиси калия KO_2 и что единственным продуктом, кроме KO_2 , присутствующим

Рис. 15. Схематическое изображение структуры аниона $[CrO_8]^{3-}$ [23]



в этом остатке, является K_2CrO_4 , что было установлено по характерному значению $\alpha_{\max} = 372$ нм в абсорбционном УФ-спектре. Реакция термического разложения K_3CrO_8 , следовательно, подчиняется уравнению $K_3CrO_8 \rightarrow K_2CrO_4 + KO_2 + O_2$. Авторы [3] ошибочно полагали, что продуктами термического разложения являются хромат калия и K_2O , поскольку KO_2 на воздухе реагирует с влагой и углекислым газом.

Термическое разложение, а также фотолиз поликристаллического K_3CrO_8 были подробно изучены сотрудниками Института физико-химических проблем Белорусского государственного университета [23в–23ж].

Тетрапероксохромат калия представляет собой интересный объект для исследования особенностей протекания реакций в твердой фазе. Это связано с тем, что парамагнетизм K_3CrO_8 в отличие от парамагнетизма большинства других солей обусловлен анионной составляющей решетки, т.е. той частью соли, которая претерпевает химические изменения в реакциях распада соединений, образованных простым катионом и многоатомным анионом. За характером этих изменений можно проследить, используя высокочувствительный метод ЭПР.

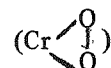
Показано [23д], что термическое разложение K_3CrO_8 в изотермических условиях проходит, минуя плавление. В изотермических условиях кривая распада имеет S-образный вид. Методом ЭПР были прослежены глубокие изменения, происходящие в парамагнитной части соли, т.е. в анионе CrO_8^{3-} .

Кинетика изотермического разложения K_3CrO_8 описывается уравнением автокаталического процесса. Эффективная энергия активации процесса $E = 69 \pm 12$ кДж/моль, а $\lg A = 7 \pm 2$ с⁻¹.

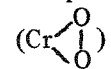
Методами масс-спектрометрии, рентгенографии, ЭПР и измерением удельной поверхности поликристаллов показано [23д], что термическое разложение K_3CrO_8 характеризуется образованием зародышей и дальнейшим развитием реакции, локализованной вблизи них. После образования зароды-

дышей реакция распространяется с большой скоростью. Результаты в работе [23д] были получены при изучении термического разложения в условиях линейного повышения температуры [23е], а в последующих работах [23ж, 23з] было найдено, что соединение K_3CrO_8 разлагается в режиме высокотемпературного самораспространяющегося процесса. Определены теплота плавления (~ 404 Дж/г) и теплоемкость ($1,13$ Дж/г·град) тетрапероксохромата калия. В статье [23и] того же автора дискутируется влияние добавок фторопласта, полиметаакрилата, канифоли, окиси цинка, бис-циклопентадиенилжелеза (III), тетрацианат-N-диаминхромата (III) на самораспространяющийся высокотемпературный распад K_3CrO_8 .

В ИК-спектре K_3CrO_8 автор [24] наблюдал следующие полосы (cm^{-1}): 975 сл., 875 с. и 675 ср., а в ИК-спектре $(NH_4)_3CrO_8$: 970 сл., 870 с., 665 ср. Полосы $870-875\ cm^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям связи O—O-группы, координированной с хромом. В.П. Гриффит в работах [25, 26] подтвердил эти данные. Полученный им ИК-спектр характеризуется наличием следующих полос: 875 с., 670 ср., 553 о.с., 424 о.с., 294 с. Полосе $553\ cm^{-1}$ отвечает линия $559\ cm^{-1}$ в КР-спектре. Она отнесена [27] к связи



которой отвечает линия $422\ cm^{-1}$ в КР-спектре. Она отнесена к связи



Полосе $875\ o.c.$ в КР-спектре отвечает линия $878\ cm^{-1}$. В КР-спектре проявляется и линия $919\ cm^{-1}$, отнесенная также к связи O—O-группы, координированной с хромом.

Магнитные параметры поликристаллического K_3CrO_8 были определены авторами [20а, 28]: $g_{||} = 1,936 \pm 0,002$, $g_{\perp} = 1,983 \pm 0,002$, $H_{||} = 3511,9$ Гс, $H_{\perp} = 3429,7$ Гс, $b = 23,5$ Гс. Сигнал ЭПР представлен на рис. 16. Значения $g_{||}$ и g_{\perp} , близкие к приведенным выше, были получены Б. Мак-Гарвеем [29] как для поликристаллического K_3CrO_8 ($g_{||} = 1,94 \pm 0,02$ и $g_{\perp} = 1,98 \pm 0,01$), так и в матрице K_3NbO_8 ($g_{||} = 1,9434$ и $g_{\perp} = 1,9848$). Примерно такие же значения наблюдались авторами [30] для твердого тетрапероксохромата, а авторами [30а] для водных и щелочных растворов этой соли.

Щелочной раствор K_2CrO_8 при $pH \geq 13$ устойчив в течение нескольких недель и может служить стандартом для измерения спиновой концентрации и g -фактора органических свободных радикалов методом ЭПР, а также для измерения магнитного момента методом статической магнитной восприимчивости [30б]. Спектры ЭПР на разных стадиях процесса термического разложения K_3CrO_8 приведены в работе [23д]. В работах [30в, 30г] впервые использован метод двойного ядерно-электронного резонанса для получения информации о спин-вращательном взаимодействии в водном растворе, содержащем анион CrO_8^{3-} .

Данные об оптических спектрах растворов K_3CrO_8 приведены в работах [20а, 29, 31, 32]. Авторы [20а] обнаружили в спектре две полосы поглощения: для раствора пероксохромата калия в 1N натриевой щелочи $16900\ cm^{-1}$, а для его суспензии в декалине $18000\ cm^{-1}$. Эти полосы обладают коэффициентом погашения (ϵ), примерно равным $50\ л/моль \cdot см$, и были отнесены к переходам $B_1 \rightarrow A_1$ и $B_1 \rightarrow E$ кристаллического поля.

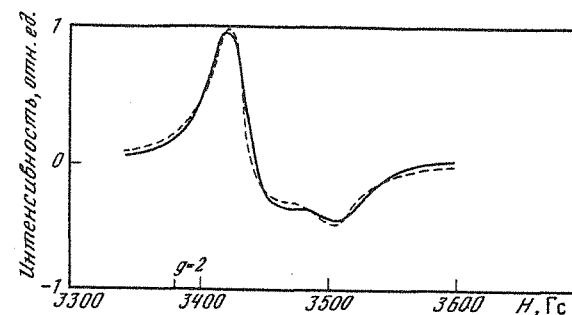
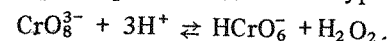


Рис. 16. Сигнал ЭПР K_3CrO_8 при $20^\circ C$
Пунктир — эксперимент; сплошная линия — расчет [20а]

В растворе тетрапероксохромата калия в 30%-ной перекиси водорода обнаружена [30] одна единственная полоса при $20000\ cm^{-1}$, которая была отнесена к переходу $B_1 \rightarrow E$. Авторы [31] отмечают, что раствор обладает не характерным для аниона CrO_8^{3-} темно-красным цветом, а окрашен в фиолетовый цвет, типичный для гидроксооксидпероксохроматов, и, следовательно, полоса $20000\ cm^{-1}$, обнаруженная автором [29], относится не к аниону CrO_8^{3-} , а к $HCrO_6^-$, для которого они нашли полосу при $19000\ cm^{-1}$, т.е. близкую к значению, приведенному В. Мак-Гарвеем [29].

Спектрофотометрическим методом авторы [32] установили, что равновесие между тетрапероксохроматным анионом CrO_8^{3-} и гидроксооксидпероксохроматным анионом $HCrO_6^-$ в водно-щелочном растворе перекиси водорода при $0^\circ C$ подчиняется уравнению



Автор [33] считает, что, поскольку анион CrO_8^{3-} , нестойк в любом растворе, получить его спектр невозможно. Он получил спектр поглощения кристаллического тетрапероксохромата калия. Спектр изображен на рис. 17 и характеризуется наличием двух максимумов, отвечающих переходам $B_1 \rightarrow E$ и $B_1 \rightarrow A_1$.

В работе [34] отмечается, что пероксокомплексы разлагаются под действием света. Однако изучение фотолиза затрудняется их термической неустойчивостью при обычных температурах. Чтобы фотолиз не осложнялся параллельно протекающим термическим распадом, можно заморозить исследуемый раствор сразу после его приготовления. Такой экспериментальный подход имеет еще и то преимущество, что дает возможность непосредственно изучать первые стадии фотохимической реакции, так как благодаря снижению температуры и увеличению вязкости растворителя стабилизируются высокорекционные продукты фотолиза. В этой же работе излагаются некоторые результаты исследования фотолиза замороженных растворов тетрапероксохромата калия.

Исходное соединение авторы [34] синтезировали по стандартной методике [3]. В качестве растворителей они использовали растворы щелочей и нейтральных солей, дающие прозрачное стекло после замораживания до $77\ K$ (6 M растворы KOH и NaOH, 10 M раствор LiCl, 3,5 M раствор $MgCl_2$). Охлаждение растворителя до $0^\circ C$ перед растворением и быстрое заморажи-

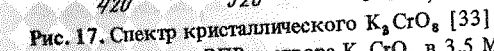


Рис. 18. Спектры ЭПР раствора K_2CrO_8 в 3,5 М $MgCl_2$ до облучения (1) и после однократного облучения (2-4) [34]

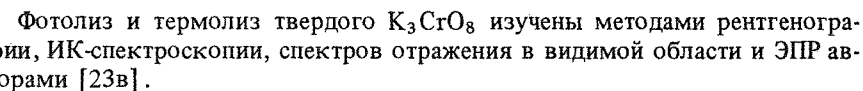
Единственным парамагнитным центром, который согласуется с химическим составом комплекса и матрицы и которому может быть приписан наблюдающийся фотоиндуцированный сигнал ЭПР, является анион-радикал O_2^- . Его спектры ЭПР, приведенные в литературе [35–38], имеют параметры, близкие к найденным авторами [34]. Другие возможные радикалы, которые могли появиться в опытах, такие, как OH , HO_2 , O_3^- , O^+ , характеризуются резко отличающимися параметрами [39–41]. Сигнал атомов O в конденсированной фазе не наблюдается [39]. Упомянутая выше стабилизация двух типов радикалов O_2^- , несколько отличающихся друг от друга значениями g -фактора, наблюдалась не только авторами [34], но и другими [37, 38]. Авторы [34] отмечают, что можно было бы предположить, что наблюдаемый радикал O_2^- образуется из атома O и аниона O^- , появляющихся в результате распада перекисных ионов. Но это не так, и O_2^- возникает как целое. Анионы-радикалы O^+ стабилизируются в щелоч-

Спектрофотометрические измерения авторы [34] проводили только в щелочной среде. Это связано с тем, что от момента растворения образца до замораживания в спектрофотометрической кювете проходило около 10 мин и в нейтральной среде наблюдалось заметное разложение. С повышением pH, как мы видели [8], термическое разложение анионов CrO_8^{3-} снижается.

Оптический спектр поглощения исходного замороженного раствора CrO_8^{3-} содержит широкую полосу около 350 нм. В более коротковолновой области начинается быстрый подъем поглощения, очевидно, вследствие расположенной там интенсивной полосы. После облучения через фильтр УФС-5 в течение 12 мин анионы CrO_8^{3-} полностью разлагаются и появляются анионы CrO_4^{2-} . Это заметно по возникновению полосы поглощения при 370 нм. На промежуточных стадиях фотоллиза появляется и впоследствии исчезает полоса поглощения с максимумом около 425 нм.

Изложенные данные показывают, что конечными продуктами фотолиза CrO_8^{3-} в замороженных растворах являются ионы CrO_4^{2-} и O_2^- . Материальный баланс требует выделения также двух атомов или одной молекулы кислорода. Принимая для определенности второй вариант, суммарное уравнение фотолиза [34] можно записать в виде $[\text{Cr}^{5+}(\text{O}_2)_4]^{3-} \rightarrow [\text{Cr}^{6+}\text{O}_4]^{2-} + \text{O}_2^- + \text{O}_2$. Переход от додеказдрического комплекса $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ к тетраэдрическому $[\text{CrO}_4]^{2-}$ сопровождается разрывом связи $\text{O}-\text{O}$ по крайней мере у двух перекисных анионов O_2^{2-} и окислением центрального иона Cr^{5+} до Cr^{6+} . Мало вероятно, чтобы процесс, выражаемый предыдущим уравнением, проходил в одну фотохимическую стадию, тем более что авторами [34] наблюдалось возникновение промежуточного продукта, которому принадлежит полоса 425 нм. На основании полученных до настоящего времени данных трудно говорить с определенностью об элементарном первичном акте фотохимической реакции. Возможные механизмы рассмотрены в статье [34]. Анионы CrO_8^{3-} распадаются термически в нейтральной и щелочной среде. Механизм распада неизвестен; установлены только суммарные схемы [8, 8а]. Авторы [34] предполагают, что аналогично фотохимическому распаду термический распад также на первых стадиях протекает по приведенному выше уравнению.

Надперекисные анионы O_2^- нестабильны в водной среде и реагируют по уравнению $4O_2^- + 2H_2O \rightarrow 3O_2 + 4OH^-$. Вместе с уравнением фотолиза это уравнение приводит к суммарной схеме распада



Тетрапероксохроматы щелочноземельных металлов

М. Белтран и сотр. [42, 43] получили ряд тетрапероксохроматов щелочноземельных металлов. Тетрапероксохромат магния $Mg_3(CrO_8)_2 \cdot 13 H_2O$ синтезировали [42] следующим образом: растворяли в 70 мл воды 30 г

$\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, к раствору добавляли 3 г окиси магния при сильном перемешивании. Избыток окиси отделяли фильтрованием. Раствор охлаждали смесью льда и поваренной соли до -5°C и медленно добавляли 40 мл 30%-ного предварительно охлажденного раствора перекиси водорода. Раствор чернел, и выпадали коричневые кристаллы. Их отделяли фильтрованием через охлажденную воронку, отсасывали маточный раствор и промывали 96%-ным этиловым спиртом.

Тетрапероксохромат кальция $\text{Ca}_3(\text{CrO}_8)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [43] получен реакцией двойного обмена насыщенного при 0°C раствора тетрапероксохромата калия с концентрированным раствором хлористого кальция, охлажденным смесью льда и поваренной соли. Выпадал студнеобразный осадок темно-красного цвета, который после отделения от маточного раствора фильтрованием и промывания охлажденной до 0°C водой и затем этиловым спиртом становился микрокристаллическим.

Автору [43] не удалось получить тетрапероксохроматы стронция и бария из-за малой растворимости в воде соответствующих хроматов. Ранее авторы [44] приписали соли кальция неправильную форму $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_{15} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Пероксохроматы со смешанными катионами $\text{MgK}(\text{Na})\text{CrO}_8$ получены при действии на водный раствор хромата калия или натрия, охлажденный до -10°C , насыщенного раствора нитрата магния в 30%-ной перекиси водорода [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Riesenfeld E.H., Mau H. Hoehre Oxydationsprodukte des Chroms. 6. Mitt. // Berichte. 1914. Bd. 47. S. 548–553.
- 1a. D'Ans J., Friedrich W. Synthese der Caroschen Säure und Überschwefel-säure // Ibid. 1910. Bd. 43. S. 1880–1882.
2. Schwarz R., Elstner G. Über die Existenz der Perchromsäure $\text{H}_3\text{CoO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Ibid. 1936. Bd. 69. S. 575–579.
3. Riesenfeld E.H., Wohlers H.E. Hoehre Oxydationsprodukte des Chroms // Ibid. 1905. Bd. 38, T. 2. S. 1885–1888.
4. Riesenfeld E.H. Zur Kenntnis der Überchromsäuren und ihre Salzen // Ber. Naturforsch. Ges. Freiburg. i. Br. 1908. Bd. 17, T. 1. S. 1–60.
- 4a. Русинов И.А. Синтез и количественный анализ красных перхроматов I и II групп // Тез. докл. II совещ. по химии перекисных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 32–33.
5. Beltran M.J. Contribution al estudio des los peroxicromatos rojos // An. fis. y quim. B. 1949. Vol. 45. P. 697–718.
6. Riesenfeld E.H. Hoehre Oxydationsprodukte des Chroms. 5. Mitt. Über Perchromate // Berichte. 1908. Bd. 41, N. 3. S. 3941–3951.
7. Богданов Г.А. Кинетика распада K_3CrO_8 и новые перхроматы // Журн. физ. химии. 1951. Т. 25. С. 61–70.
8. Quane D. Kinetics of the decomposition of tetraperoxochromate(V) ion in basic solutions // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87. P. 3823–3826.
- 8a. Brown S.B., Edwards J.O. A kinetic and isotope study of the mechanism of decomposition of the tetraperoxochromate(V) ion in basic solution // Inorg. chim. acta. 1970. Vol. 3. P. 351–357.
- 8b. Brown S.B. Recent developement in the redox chemistry of peroxides // Inorganic reactions mechanism. N.Y.: Intersci. Publ., 1970. Vol. 13. P. 198–201.
- 8в. Edwards J.O. Isotope study of the decomposition of inorganic peroxides // Final technical report to AFOSR: Air Force Office of Sci. res. AD 698830. Б. м.: U.S. Dep. commerce, 1969. 8 p.
- 8г. Brown S.B. A double isotope (^{18}O) kinetic study of peroxide group exchange between

- the tetraperoxochromate ion and hydrogen peroxide in basic solutions // Inorg. Chim. acta. 1979. Vol. 34. P. 9–12.
- 8д. Peters J.W. A new and unique chemical source of singlet molecular oxygen: Potassium perchromate // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 4348–4350.
 - 8e. Bai R. Action of singlet oxygen on elastoidin // J. Biochem. and Biophys. 1981. Vol. 18. P. 269–271.
 - 8ж. Cadet J. Oxidation of pyrimidine and purine deoxyribonucleosides by reactive oxygen species generated by the hydrolytic decomposition of potassium perchromate // Oxygen, oxyradicals in chemistry and biology: Proc. Intern. Conf., 1980. S. 1., 1981. P. 610–611.
 - 8з. Woerner P. Response of platelet exposed to potassium tetraperoxochromate, an extracellular source of singlet oxygen, hydroxyl radicals, superoxide anions and hydrogen peroxide // Hoppe-Seyler's Ztschr. physiol. Chem. 1979. Bd. 360. S. 559–570.
 - 8и. Edwards J.O. The oxydation of bilayer dispersion of unsaturated phosphatidylcholines by decomposing potassium peroxochromate // Chem. and Phys. Lipids. 1981. Vol. 28. P. 89–97.
 - 8к. Edwards J.O. Decomposing potassium peroxochromate produces hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) that can peroxidize the unsaturated fatty acids of phospholipid dispersion // J. Lipid Res. 1982. Vol. 23. P. 994–1000.
 - 8л. Galanopoulou D. Structural studies of plant membranes lipid dispersion subjected to oxidation in the presence of decomposing peroxochromate // Biochim. et biophys. acta. 1982. Vol. 713. P. 315–322.
 9. Tjabbes B.Th. Über die Konstitution der roten Perchromate // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1933. Bd. 120. S. 385–388.
 10. Tjabbes B.Th. On magnetic properties of Mo, W, C in various states of valency of these elements // Proc. Acad. Sci. Amsterdam. 1932. Vol. 35. P. 693–700.
 - 10a. Asmussen R.W. Magnetokemiske undersøgelser over norganiske kompleksforbindelser. København: Giellerups forl., 1944. 67 p.
 11. Klemm W. Magnetochemisches über die Konstitution der hoeheren Chromsäurestoffverbindungen // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1934. Bd. 210. S. 127–131.
 12. Beltran M.J., Rios B.R. Peroxicromatos rojos de magnesio, y sodio potassio // An. Real soc. esp. fis. y quim. B. 1953. Vol. 49. P. 681–683.
 13. Rios B.R. Susceptibilité magnetique des perchromates rouges de magnesium et potassium // C. r. Acad. sci. 1955. N. 241. P. 1299–1301.
 14. Rosenheim A. Zur Kenntnis der Permolybdaten und Perwolframaten und zur Struktur der Perchromaten // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1932. Bd. 209. S. 175–203.
 15. Beltran M.J. Contribution al estudio de los peroxicromatos // An. Real soc. esp. fis. y quim. B. 1949. T. 49. P. 697–718.
 16. Schwarz R., Giese H. Über die Konstitution der Perchromate // Berichte. 1933. Bd. 66. S. 310–315.
 17. Gleu K. Rote Permolybdate // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1932. Bd. 204. S. 78–80.
 18. Boem G. Notiz über Mischkristalle zwischen Perchromaten und Pertantalate (Permolybdaten) // Ztschr. Kristallogr. 1926. Bd. 63. S. 319–320.
 19. Wilson I.A. X-ray analysis of K_3CrO_8 and isomorphous compounds // Ark. miner. och geol. 1942. Bd. 15, N 5. S. 1–7.
 20. Stomberg R. The crystal structure of potassium perchromate // Acta chem. scand. 1960. Vol. 14. P. 441–452.
 - 20a. Swalen J.D. Chemical bonding in the perchromate ion // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. P. 17–20.
 - 20b. Anyas J.A. Crystall field splitting in potassium perchromate // Ibid. 1964. Vol. 40. P. 1205–1207.
 21. Stomberg R. Least-square refinement of the crystal structure of potassium perchromate // Acta chem. scand. 1963. Vol. 17. P. 1563–1566.
 22. Stomberg R. On the structures of peroxochromates // Ark. kemi. 1965. Bd. 24, N 14. S. 283–302.
 - 22a. Roch M. Electronic structure and spectroscopic properties of chromium(V), molybdenum(VI) and niobium(V) tetraperoxides // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23. P. 4571–4580.
 23. Fischer J., Weiss R. Nature de la liaison dans l'ion tetraperoxochromate CrO_8^{3-} : une étude des structures cristalline et électronique // Theor. chim. acta. 1972. Vol. 24. P. 317–333.

- 23а. Dacre P.D., Elder M. SFC—MO—LCAO calculation on the peroxochromate ion CrO_5^{3-} // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. P. 1426–1432.
- 23б. Peters J.W. An investigation of potassium perchromate as source of singlet oxygen // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. P. 3299–3306.
- 23в. Свиридов В.В., Лесникович А.И. Фотолиз и термическое разложение пероксохромата калия // Третье Всесоюз. совещ. по механизму и кинетике хим. реакций в твердой фазе: Тез. докл. Новосибирск, 1969. С. 46–47.
- 23г. Лесникович А.И., Позняк А.Л., Свиридов В.В. Термическое разложение тетрапероксохромата калия // Совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в твердой фазе: Тез. докл. Новосибирск, 1977. Ч.1. С. 87–90.
- 23д. Свиридов В.В., Лесникович А.И. Thermolysis of potassium tetraperoxochromate(V). I. Isothermal conditions // Thermochim. acta. 1984. Vol. 77. P. 341–356.
- 23е. Лесникович А.И., Свиридов В.В. Thermolysis of potassium tetrachromateperoxo. II. Linear heating // Ibid. 1984. Vol. 77. P. 357–365.
- 23ж. Лесникович А.И., Свиридов В.В. Thermolysis of potassium tetraperoxochromate. III. Self-propagation regime // Ibid. 1984. Vol. 81. P. 245–260.
- 23з. Лесникович А.И., Свиридов В.В. Самораспространяющееся высокотемпературное разложение тетрапероксохромата калия // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. С. 430–433.
- 23и. Лесникович А.И. Thermolysis of potassium tetraperoxochromate(V). IV. Effect of additives on ordinary and self-propagating decomposition // Thermochim. acta. 1986. Vol. 102. P. 293–302.
24. Fergusson J.E. The constitution of peroxyc compounds of the vanadium and chromium group // J. Chem. Soc. 1962. P. 2136–2141.
25. Griffith P.W. Studies on transition-metal peroxy complexes. Pt II. Permolbydates and pertungstates // Ibid. 1963. 5345–5350.
26. Griffith P.W. Studies of transition metal peroxy complexes. Pt III. Peroxy complexes of group IVa, Va, VIa // Ibid. 1964. P. 5248–5253.
27. Griffith P.W. Studies on transition-metal peroxy complexes. Pt IV. Vibrational spectres and structure // Ibid. 1968. P. 397–400.
28. Ybers A. Paramagnetic resonance line shapes and magnetic parameters of polycrystalline substances // Phys. Rev. 1962. Vol. 127. P. 1914–1917.
29. McGarvey B.A. ESR and optical spectrum of potassium perchromate // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. P. 2001–2004.
30. Dalal N.S., Millar J.M. Paramagnetic resonance, magnetic susceptibility and antiferromagnetic exchange in a Cr^{5+} paramagnet: potassium perchromate (K_2CrO_5) // J. Phys. Chem. 1981. Vol. 74. P. 1916–1922.
- 30а. Connor J.A., Ebsworth E.A.V. Peroxy compounds of transition metals // Advances in inorganic chemistry and radiochemistry. N.Y.: Acad. Press, 1964. Vol. 6. P. 31–530.
- 30б. Dalal N.S. Potassium perchromate standard for determination of paramagnetic spin concentration, g-values and magnetic moment of fossil fuels // Anal. Chem. 1981. Vol. 53. P. 938–948.
- 30в. Федотов В.Н., Одинов Б.М. Исследование спин-вращательного взаимодействия в растворе перхромата калия методом двойного ядерно-электронного резонанса (ДЯЭР). Казань, 1977. Деп. в ВИНТИ 1977, № 3721.
- 30г. Одинов Б.М. Изучение растворов некоторых комплексов d-переходных металлов методом двойного ядерного электронного резонанса // Проблемы сольватации и комплексообразования: Межвуз. сб. Иваново: Ивановский ХТИ, 1978. С. 50–55.
31. Quane D., Bartlett B. Optical spectra of potassium tetraperoxochromate (V) and violet diperoxochromate (VI) ion // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. P. 4404.
32. Bartlett B.L., Quane D. Tetraperoxochromate (V) : diperoxochromate (VI) equilibrium in basic aqueous hydrogen-peroxide solutions // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12. P. 1925–1927.
33. Basu M. Electronic transition in dodekahedral crystal field. P. VI. Peroxochromate ion // Ind. J. Chem. 1969. Vol. 7. P. 1160–1161.
34. Позняк А.Л., Румас В.К. Низкотемпературный фотолиз тетрапероксохромата калия // Неорганические перекисные соединения / Под ред. И.И. Вольнова. М.: Наука, 1975. С. 150–153.
35. Lunsford J.H. EPR spectra of oxygen on ZnO and ultraviolet spectra of irradiated MgO // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. P. 1487–1492.

36. Kasai P.H. ESR studies of γ - and X-ray irradiated zeolites // Ibid. 1965. Vol. 43. P. 3322–3327.
37. Bennet J. ESR of O_2^- radical trapped in non ionic matrices // Trans. Faraday Soc. 1968. Vol. 64. P. 3200–3209.
38. Cope J.O. ESR observations of oxygen chemisorbtion on ZnO // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. I. 1973. P. 1–9.
39. Эткинс П.Э., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970. 310 с.
40. Naccache C. ESR studies of species formed by reaction of O^- absorbed on MgO with O_2 , CO and ethylene // Chem. Phys. Lett. 1971. Vol. 11. P. 323–325.
41. Schlick S. ESR studies of O_2^- in a single crystal of KClO_3 // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. P. 654–661.
42. Beltran M.J. Peroxicromato rojo de magnesio // An. Real soc. esp. fis. y quim. B. 1955. Vol. 51. P. 53–54.
43. Beltran M.J. Los peroxocromatos de calcio, estroncio y bario y las sales dobles de los mismos peroxocromatos alcalinos // Ibid. 1955. Vol. 51. P. 131–136.
44. Beltran M.J., Portes C. Contribution al conocimiento de los peroxicromatos rojos. II. Los peroxicromatos de calcio // Ibid. 1952. Vol. 48. P. 879–882.

Глава четвертая

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Дипероксотриамминхром (IV) $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]$

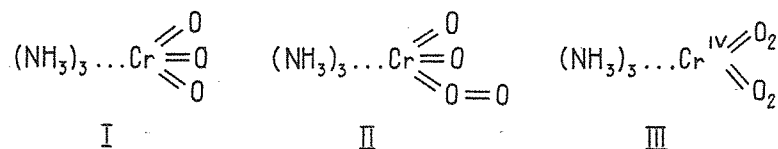
Соединение было открыто в 1897 г. О. Виде [1]. Он растворял 10 г хромового ангидрида в 0,5 л воды, добавлял 500 г этилового эфира, охлажденного в смеси льда и поваренной соли, и 100 мл 10%-ного раствора перекиси водорода. После энергичного встряхивания он отделял эфирный слой через делительную воронку. Получаемый синий эфирный раствор CrO_5 неоднократно промывал ледяной водой для удаления избытка перекиси водорода и охлаждал для удаления воды в виде льда. При добавлении при 0°C 50 мл концентрированного аммиака выпадали кристаллы коричневого цвета. Химический анализ показал, что они отвечают формуле $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$.

Авторы [2–5] подтвердили состав соединения, которое было получено [2] насыщением при 0°C 10%-ного водного раствора аммиака бихроматом аммония с последующим добавлением к фильтрату при той же температуре 8 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. По [3–5], дипероксотриамминхром (IV) был синтезирован при нагревании при 40°C 10%-ного раствора тетрапероксохромата аммония с последующей фильтрацией раствора и охлаждением его до 0°C .

Авторы [5а] для получения $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ пользовались следующей методикой. 20 г CrO_3 растворяли в 40 мл воды и добавляли этот раствор к концентрированному водному раствору аммиака, разбавленному 130 мл воды. Смесь охлаждали, выдерживали в течение 18 ч при -30°C , при этом она затвердевала. Затем добавляли по каплям 40 мл 30%-ного раствора перекиси водорода, наблюдая за тем, чтобы температура не превышала -6°C . Образующийся темно-коричневый раствор доводили до комнатной температуры в течение 2 ч и снова его охлаждали до -30°C , выдерживая затвердевшую смесь при этой температуре в течение 18 ч. Затем ее нагрева-

ли на водяной бане до 50° С, фильтровали, а фильтрат снова охлаждали до -30° С, выдерживая при этой температуре еще 18 ч. Затем нагревали до 10° С, фильтровали через фильтр со стеклянной пористой перегородкой, промывали осадок абсолютными этиловым спиртом и этиловым эфиром, сушили сперва на воздухе, а затем в эксикаторе над КОН. Авторы [5а] не объясняют, почему необходимо было применять такую сложную методику при наличии методик, описанных в [2-5]. Следует отметить, что $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ был получен с очень хорошим выходом А. Вернером [6] при растворении влажного $\text{CrO}_5 \cdot \text{Ru}$ в 90 мл охлажденного 25%-ного раствора аммиака.

Р. Стомберг [7] для получения монокристаллов, пригодных для структурного анализа, пользовался более простой методикой, заимствованной у автора диссертации [8]. Растворяют 18 г трехоксида хрома в смеси по 125 мл аммиака и воды. Добавляют 125 мл 6%-ного раствора перекиси водорода. При этом температура самопроизвольно повышается до 50° С, из раствора выделяется кислород и раствор становится темно-коричневым. Его выдерживают в течение суток при 0° С. Выпадают при этом прутьеобразные кристаллы длиной 5 мм. Этим способом пользовался автор [7] для получения монокристаллов, пригодных для структурного анализа. Предположение о существовании двух стереоизомеров, высказанное авторами [1, 2], оспаривается Е. Ризенфельдом [5]. При 0° С одна часть дипероксотриамминхрома (IV) растворяется в 400 частях воды. Криоскопические измерения позволили определить его молекулярный вес, равный 167 г, и установить, что соединение мономерное. А. Вернер [9] полагал, что его состав не может быть представлен, по [1], формулой I



а должен быть представлен формулой II. Однако ни та, ни другая формула не согласуются с данными магнитных измерений, согласно которым соединение парамагнитно [10].

Из $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ А. Вернер [6] синтезировал целый ряд комплексов триамминхрома. Несостоятельным является высказывание автора [11] о том, что, поскольку молекулярный вес $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ отличается от молекулярного веса $\text{H}_2\text{CrO}_5 \cdot 2\text{NH}_3$ только на единицу, формула $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ может быть неверной. Магнитные измерения [10] показали, что $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ парамагнитен. Его эффективный момент равен 2,94 μ_B . Это означает, что в его молекуле имеются два неспаренных электрона. Следовательно, хром находится в четырехвалентном состоянии и связан с двумя пероксогруппами и тремя молекулами аммиака ($\mu_{\text{эф}} = 2,83 \mu_B$), и соединение может быть изображено формулой III. Аналитические данные автора [12] подтверждают четырехвалентность хрома в этом соединении.

Кристаллическая структура $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]$ была изучена авторами [8, 13]. Параметры элементарной ячейки моноклинной модификации: $a = 15,21 \text{ \AA}$, $b = 7,69 \text{ \AA}$, $c = 9,77 \text{ \AA}$; $\beta = 97,4^\circ$; пр. гр. $C_2h-P_2_1/c$; $Z = 8$.

Рис. 19. Схематическое изображение структуры молекулы $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]$ [7]

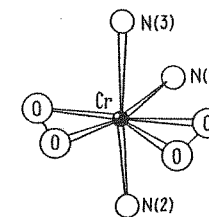
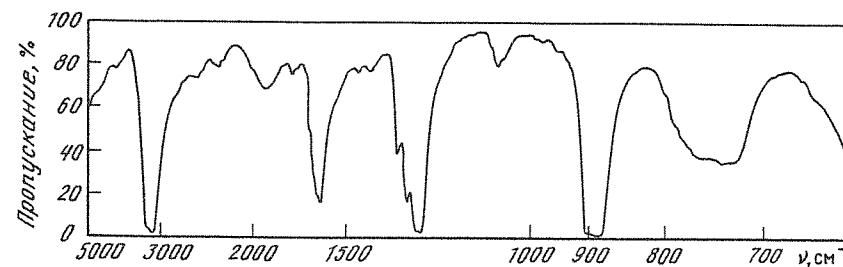


Рис. 20. ИК-спектр $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]$ [15а]



Среднее расстояние связи О-О равно 1,31 \AA . В соединения моноклинной модификации входят не перекисные анионы O_2^{2-} , а надперекисные анионы O_2^- и хром находится в двухвалентном состоянии [13]. Автор [8] считает, что значение расстояния О-О, найденное авторами [13], занижено. Это ставит под сомнение существование моноклинной модификации. Он определил структуру орторомбической модификации. Параметры ее элементарной ячейки: $a = 9,791 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $b = 22,662 \pm 0,015 \text{ \AA}$, $c = 7,653 \pm 0,005 \text{ \AA}$; пр. гр. $Pnma$; $\rho = 1,964 \text{ г/см}^3$ при 15° С [3] или, по [10], 1,958-1,960 г/см^3 при 20° С, что отвечает $Z = 12$. Среднее расстояние связи О-О равно 1,429 $\pm 0,025 \text{ \AA}$. Молекуле отвечает формула $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]$, схематическое изображение которой представлено на рис. 19.

ИК-спектр $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]$ (рис. 20) имеет сильные полосы в области 850-890 см^{-1} и дублет при 887-901 см^{-1} , отвечающий колебаниям связи О-О [8], а также полосы 3250, 3140, 1605, 1311, 1280, 1250, 1240, 1057, 740 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям аммиака. Соединение взрывается при ударе или резком повышении температуры. При нагревании со скоростью 2 град/мин можно спокойно достичь температуры 300° С, при скорости 4 град/мин соединение взрывается при 255° С, при 20 град/мин взрыв имеет место при 120° С. При комнатной температуре дипероксотриамминхром (IV) может быть сохранен без разложения в течение года [14]. Таким образом, $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]$ наиболее термически устойчив из всех известных пероксокомплексов хрома. Более ранние данные о его поведении при нагревании, приведенные в статье [5], возможно, неточны. По данным [5], при 80° С соединение разлагается с выделением кислорода, аммиака и образованием комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$; по данным [14], при взрыве образуется Cr_2O_3 , выделяется аммиак, кислород, N_2O , N_2 и H_2O . Реакция термического разложения подчиняется уравнению $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3] (\text{тв}) \rightarrow 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{тв}) + 3\text{NH}_3 (\text{г}) + 5/4 \text{O}_2 (\text{г})$.

Автор [14а] сообщил, что продуктами разложения $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot$

$(\text{NH}_3)_3]$ являются не только Cr_2O_3 , но и соединение трехвалентного хрома, однако он не опубликовал данные о стехиометрии, кинетике и изотопном обмене, подтверждающие это сообщение.

При растворении в серной кислоте $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]$ разлагается с выделением кислорода [146]. При действии на него раствора соляной кислоты образуются трихлорамминохром(III) и три изомера дихлоракво-триамминхрома(IV) [1, 9]. При действии хлорной кислоты образуется $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O}_3)]^{3+}$ [14]. При нагревании в натриевой щелочи при 102°C оно разлагается с образованием Cr_2O_3 , выделением кислорода, аммиака, воды и, возможно, H_2O_2 .

Дипероксотрицианхромат (IV) калия $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{CN})_3]$

Соединение впервые получено О. Виде [15] при действии раствора цианистого калия на $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]$. 5 г перекристаллизованного дипероксоамминхрома(IV) и 6 г чистого цианистого калия растворяли в воде и нагревали примерно до 60°C . После охлаждения добавляли при перемешивании этиловый спирт. При этом образовывалась темно-красная маслянистая жидкость. Через 1–2 сут выпадали хорошо сформировавшиеся черные (на просвет рубиново-красные) кристаллы. При нагревании около 115°C они разлагаются с воспламенением. Вещество хорошо растворимо в воде, нерастворимо в других обычных растворителях.

Эффективный магнитный момент $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{CN})_3]$ равен $2,82\mu\text{B}$, что свидетельствует о наличии в соединении двух неспаренных электронов и о четырехвалентности хрома [15a].

Монокристаллы дипероксотрицианхромата(IV) калия для структурных исследований были получены [15a] при добавлении 1 г цианистого калия к раствору дипероксотриамминхрома(IV), полученного, по [8], в 5 мл воды и выдерживании смеси при 50°C в течение нескольких часов. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,526 \pm 0,009 \text{ \AA}$, $b = 7,628 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c = 12,108 \pm 0,009 \text{ \AA}$; $\beta = 111,12 \pm 0,02^\circ$; пр.гр. $P2_1/a$; $\rho_{\text{взм}} = 2,082 \text{ г/см}^3$ и, следовательно, $Z = 4$. Схематическое изображение строения аниона $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{CN})_3]^{3-}$ представлено на рис. 21. Он построен, как $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]$, в виде тригональной бипирамиды, основание которой состоит из двух пероксогрупп и одной цианогруппы. Остальные две цианогруппы расположены на вершине бипирамиды. Расстояние $\text{O}-\text{O}$ в среднем равно $1,446 \pm 0,012 \text{ \AA}$.

В ИК-спектре соединения (рис. 22) имеются [15a] сильные полосы в области $850\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ с дублетом при $869\text{--}877 \text{ см}^{-1}$, отвечающим валентным колебаниям связи $\text{O}-\text{O}$. Полоса 2131 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи цианогрупп.

Е. Ризенфельд [16] при добавлении перекиси водорода к водному раствору хромовой кислоты и цианистого калия получил дипероксопентацианхромат калия $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{CN})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в виде красно-коричневых больших призм. К 20 мл 25%-ного раствора цианистого калия он добавлял 5 мл 50%-ного раствора хромовой кислоты, охлаждал смесь криогидратом поваренной соли и льда и добавлял 5 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Если к образующейся темно-красной жидкости прилить этиловый спирт, она становилась маслянистой. Через 1–2 сут хранения в

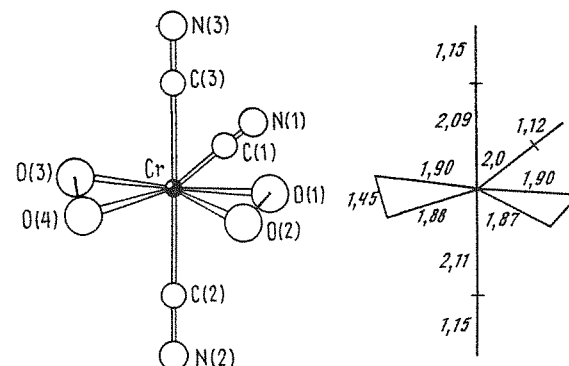


Рис. 21. Схематическое изображение структуры аниона $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{CN})_3]^{3-}$ [15a]

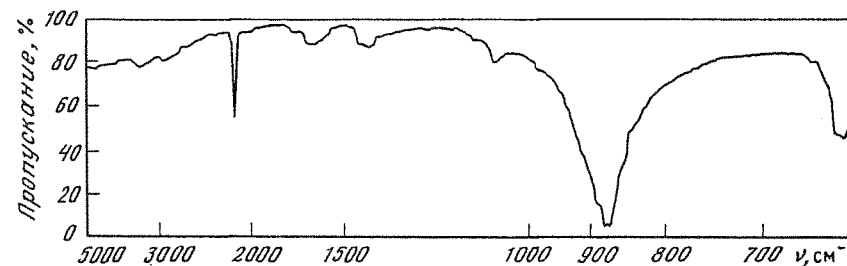
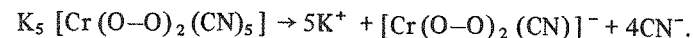


Рис. 22. ИК-спектр $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{CN})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [15a]

эксикаторе над хлористым кальцием из нее выпадали кристаллы указанного выше состава. Как показали криоскопические измерения, соль диссоциирует на 10 ионов:



При добавлении аммиака к водному раствору этой соли выпадают темно-желтые кристаллы состава $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{CN})_2(\text{NH}_3)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Моногидрат дипероксоаквоэтилендиаминхрома(IV)

$[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и другие хром(IV)дипероксоамины

Соединение $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ было открыто в 1906 г. К. Хоффманом [17], который приписал ему валовую формулу $\text{CrO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оно было получено при добавлении к раствору 2 г хромовой кислоты в 150 мл воды 2,2 мл гидрата этилендиамина с последующим добавлением к фильтрату этой смеси 2 мл 30%-ного раствора перекиси водорода; сразу выпадали серо-зеленые блестящие кристаллы. Для получения монокристаллов Р. Стомберг [18] растворял 10 г CrO_3 и 11 мл моногидрата этилендиамина в 700 мл воды, охлаждал раствор, добавлял 10 мл охлажденного 30%-ного раствора перекиси водорода и выдерживал раствор в течение двух суток при 5°C .

Для получения больших количеств этого соединения и во избежание осадка малорастворимого хромата этилендиамина авторы [19] раство-

ляли 30 г CrO_3 и 1 г $\text{CrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды, приливали этот раствор при перемешивании в охлажденный раствор 25 мл 95–100%-ного этилендиамина в 100 мл воды и 250 г льда. Реакционный сосуд охлаждали смесью поваренной соли и льда и в течение 20 мин добавляли 100 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. При выдерживании 1–2 ч при 0–10°C выпадали серо-зеленые кристаллы, которые отделяли фильтрованием через фильтр со стеклянной пористой перегородкой, промывали ледяной водой, 95%-ным этанолом, метанолом, сушили на воздухе и хранили в холодильнике. Кристаллы чувствительны к действию света и тепла. При комнатной температуре их цвет переходит в золотистый. При –2°C они могут быть сохранены в течение месяца. При нагревании со скоростью 2 град/мин они взрываются при 96–97°C. Авторы [20] утверждают, что им удалось получить при нагревании в вакууме над фосфорным ангидридом безводное соединение и даже $[\text{Cr}(\text{en})(\text{O}-\text{O})_2]$. Последние весьма неустойчивы и не поддавались исследованию какими-либо физико-химическими методами.

Содержание хрома в синтезированном соединении определяли в виде Cr_2O_3 , а активный кислород — иодометрически [17–19]; авторы [17, 19] проводили и элементный анализ на С, N, H. Магнитные измерения показали, что $\mu_{\text{эф}} = 2,8 \mu_{\text{В}}$, т.е. соединение содержит два неспаренных электрона и хром в нем четырехвалентен [18].

Кристаллы принадлежат к орторомбической сингонии [18]. Параметры элементарной ячейки: $a = 7,594 \text{ \AA}$, $b = 12,258 \text{ \AA}$, $c = 8,168 \text{ \AA}$; $V = 760,3 \text{ \AA}^3$; пр.гр. Pbc_1 ; $\rho_{\text{выч}} = 1,853 \text{ г/см}^3$; $Z = 4$. Схематическое изображение молекулы $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})\text{en}]$ представлено на рис. 23. Атомы, координированные вокруг атома хрома, расположены в углах пентагональной бипирамиды, так же как в $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{CN})_3]$ и $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{NH}_3)_3]$. Две пероксогруппы и один из атомов азота образуют экваториальную плоскость бипирамиды, а одна из молекул воды и другой атом азота занимают ее вершины. Вторая молекула воды закреплена в кристаллической решетке водородными связями. Расстояние O—O в пероксогруппах $1,49 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Автором [18] были сняты ИК-спектры $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})\text{en}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и его дейтерозамещенного (рис. 24). Они характеризуются сильной полосой при 847 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям связи O—O. Подавляющее большинство остальных полос относится к валентным колебаниям атомов, составляющих этилендиамин.

Авторами [18a] изучена кинетика разложения в кислой среде (HCl) $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{dien})]$ при 25–30°C в функции $[\text{H}^+]$. Для первого соединения продуктами разложения являются $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$. Авторы полагают, что в начальной стадии реакции образуется катион состава $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})(\text{HO}_2)(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]^+$, который распадается на $[\text{Cr}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. Наличие гидропероксида установлено с помощью тетранитрометана. Второе соединение дает Cr^{6+} и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в меньшем количестве и значительное количество $[\text{Cr}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$.

Соединение $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})\text{en}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ реагирует с концентрированной соляной кислотой с образованием синего соединения $[\text{Cr}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ [19]. CNH_4HF_2 в растворе HF реагирует с моногидратом дипероксоаквоэтилендиаминхрома (IV) с образованием $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{en})\text{F}_4]$ небесно-голубого

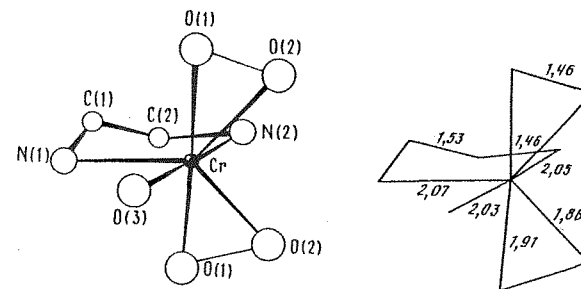


Рис. 23. Схематическое изображение структуры $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})\text{en}]$ [13]

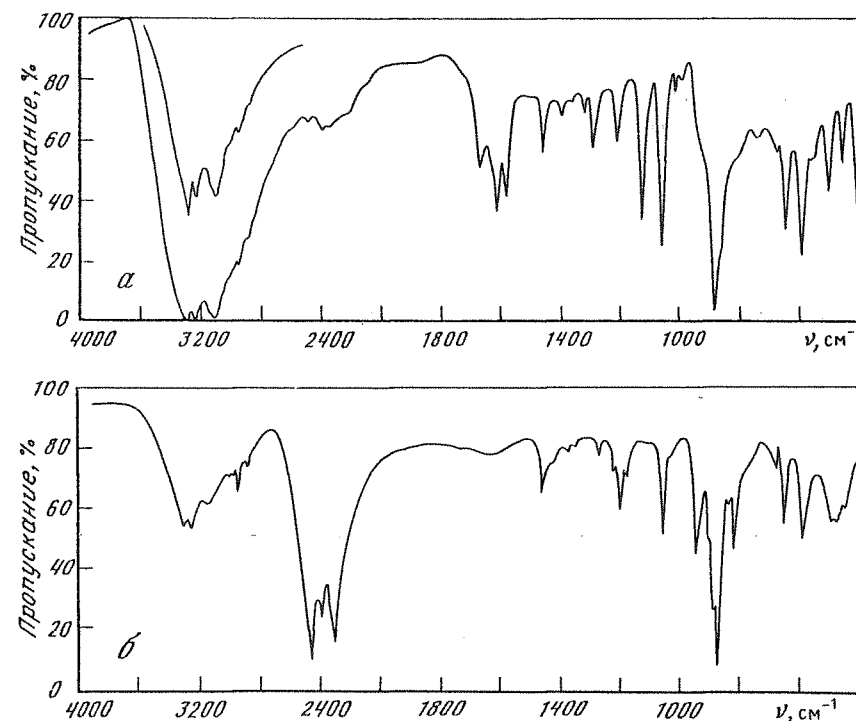


Рис. 24. ИК-спектр $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})\text{en}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и его дейтерозамещенного (б)

цвета, в хлорной кислоте разлагается с образованием катиона $[\text{Cr}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ [19]. При добавлении к раствору $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})\text{en}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ моногидрата оксалата аммония образуется красный $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [19]. С HBr исходное соединение образует $[\text{Cr}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^+$ [21], с серной кислотой — $[\text{Cr}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4]^+$, с азотной кислотой — $[\text{Cr}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]$ [21], с фосфорной кислотой — $[\text{Cr}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3\text{HPO}_4]^+$ [21]. Исходя из $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно получить комплекс моноэтилендиамина с Cr^{3+} [21a].

Авторами [22] был синтезирован пероксокомплекс с тридентатным лигандом диэтилендиамином — моногидрат дипероксодиэтилендиамин-

хром(IV) $[\text{Cr}(\text{dien})(\text{O}-\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для его получения добавляли по каплям 15 мл 30%-ного раствора перекиси водорода к раствору 5 г дигидрата бихромата натрия в 10 мл воды и 6 мл диэтилендиамина при 5–10°C. При выдерживании раствора при 15°C в течение 2 сут выпадали серо-зеленные кристаллы, устойчивые при хранении в течение суток. При нагревании со скоростью 2 град/мин кристаллы взрывались при 109–110°C. $[\text{Cr}(\text{dien})(\text{O}-\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ реагирует с концентрированной соляной кислотой с образованием $[\text{Cr}(\text{dien})\text{Cl}_3]$ и разлагается при 40°C в хлорной кислоте с образованием $[\text{Cr}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$. В его ИК-спектре наблюдается дублет при 870–885 cm^{-1} , относящийся к валентным колебаниям связи O—O. Исходя из $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2(\text{dien})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно получить комплекс монодиэтилентриамина с Cr^{3+} [21a].

Авторами [23] синтезированы и охарактеризованы три ранее неизвестные хром(IV)дипероксоаммины: моногидрат дипероксоаминэтилендиаминхрома(IV) $[\text{Cr}(\text{en})(\text{NH}_3)(\text{O}-\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, дигидрат дипероксоаквопропилендиаминхрома(IV) $[\text{Cr}(\text{pn})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}-\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и моногидрат дипероксоаквоизобутилендиаминхрома(IV) $[\text{Cr}(\text{ibn})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}-\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Первое соединение получено при растворении 4,2 г $[\text{Cr}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}-\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в смеси 375 мл 15 М NaOH и 300 мл H_2O с последующей фильтрацией и хранением фильтрата при –10°C в течение 2-сут. Серо-коричневые кристаллы после отделения от маточного раствора фильтрацией были промыты ледяной водой, ацетоном, этиловым эфиром и высушены на воздухе. Их можно хранить в течение суток при комнатной температуре и в течение месяца при –10°C. При нагревании со скоростью 2 град/мин они разлагаются при 114–115°C, а при скорости 10 град/мин взрываются при 115°C, но могут спонтанно взорваться и при комнатной температуре. Их ИК-спектр характеризуется наличием триплета при 860, 875, 885 cm^{-1} , относящегося к валентным колебаниям связи O—O. В работе [23] приведены значения максимумов и минимумов поглощения в области 220–770 мкм для растворов этого пероксокомплекса в 1 М NH_4OH . Там же приведены соответствующие данные для $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot (\text{NH}_3)_3]$ и пяти других известных дипероксоамминовых соединений хрома(IV).

Дигидрат дипероксоаквопропилендиаминхрома(IV) был получен [23] при добавлении из отдельных капельниц в течение 30 мин раствора 10 г CrO_3 в 100 мл воды и 30 мл 30%-ного раствора перекиси водорода к охлажденному льдом раствору 12 мл пропилендиамина в 100 мл воды и 250 г измельченного льда. Через час при 5°C выпадали серо-зеленные кристаллы, которые промывали ледяной водой, ацетоном, этиловым эфиром и сушили на воздухе. Соединение можно хранить 1–2 недели в темноте при 0°C. При нагревании со скоростью 2 град/мин оно взрывается при 88–90°C, но может спонтанно взорваться и при комнатной температуре. Его ИК-спектр имеет сильную полосу при 880 cm^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям связи O—O. Это соединение было получено авторами [20] независимо от авторов [23] и одновременно с ними.

Моногидрат дипероксоаквоизобутилендиаминхрома(IV) был синтезирован [23] так же, как и предыдущий, с той только разницей, что 12 мл пропилендиамина заменялись 12 мл изобутилендиамина. Его можно хранить при 0°C в темноте в течение нескольких дней. Взрывается при нагрева-

нии со скоростью 2 град/мин, но, как и предыдущие соединения, может взорваться спонтанно при комнатной температуре. Его ИК-спектр имеет сильную полосу при 865 cm^{-1} , отвечающую колебаниям связи O—O.

Все три описанные выше соединения при растворении в хлорной кислоте и при слабом нагревании образуют соответствующие аквокомплексы хрома(III). Пропилендиаминовый и изобутилендиаминовый пероксокомплексы являются аналогами этилендиаминового пероксокомплекса, а дипероксоаминэтилендиаминовый комплекс является аналогом дипероксодиэтилендиаминового комплекса.

Возможен синтез весьма неустойчивого соединения $[(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_4)_3] \cdot [\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_4]_4$ [23], ИК-спектр которого имеет две сильные полосы при 830 и 850 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям O—O-связи. Термическая стабильность описанных выше соединений убывает в ряду: $\text{en}(\text{NH}_3) \sim \sim \text{dien} > \text{en}(\text{H}_2\text{O}) > \text{pn}(\text{H}_2\text{O}) \sim \text{ibn}(\text{H}_2\text{O})$. Попытки синтезировать подобные соединения с 29-ю другими аминами не увенчались успехом [23].

Сообщалось о получении соединения с гексаметилентетрамином $\text{CrO}_4\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ [17], но авторы [23] на основании магнитных измерений ставят под сомнение существование такого соединения. Сообщалось также [20] о получении подобного соединения с пиперазином, весьма неустойчивого.

Комплексы $\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_2$ с этилендиамином и диэтилендиамином гидроксилируют пролин и фенол [24] с образованием гидроксипролина и о-бензохинона.

Существует, по-видимому, и пероксокомплексы хрома, содержащие присоединенную перекись водорода. Это, например, ярко-желтый комплекс *бис*-(этилбензол)хрома, являющийся представителем ранее неизвестных комплексов ареновых производных переходных металлов и перекиси водорода [25], а также соединение $[\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3\text{Cr} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующееся при действии 30%-ного раствора перекиси водорода на $[\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3\text{Cr}(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [26].

При окислении продуктов термического разложения (при 70°C) соединения $\text{Cr}_2[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6]$ образуется парамагнитное соединение, которое, по всей вероятности, является монопероксокомплексом хрома формулы $\text{Cr}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n(\text{O}-\text{O})] (n > 3)$ [27].

ЛИТЕРАТУРА

1. Wiede O.F. Ein Chromtetroxyd und die Salze der Ueberchromsaure // Berichte. 1897. Bd. 30. S. 2178–2184.
2. Hoffman K.A., Hiendlmeier H. Zur Kenntnis der Perchromate // Ibid. 1905. Bd. 38. S. 3059–3966.
3. Riesenfeld E.H. Überchromsauren // Ibid. 1905. Bd. 38. S. 3380–3384.
4. Riesenfeld E.H. Von Überchromsaureanhydridtriamin // Ibid. 1905. Bd. 38. S. 4068–4074.
5. Riesenfeld E.H. Zur Kenntnis der Überchromsauren und ihre Salze // Ber. Naturforsch. Ges. Freiburg i. Br. 1908. Bd. 17. (1). S. 37–41.
- 5a. Kaufman G., Acero O. Diperoxotriaminchromium(IV) // Inorganic synthesis. N.Yn.: Wiley, 1966. Vol. 8. P. 132–133.
6. Werner A. Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms. VIII. Über Triaminchromsalze // Berichte. 1910. Bd. 43. S. 2286–2289.
7. Stomberg R. The crystal and molecular structure of diperoxotriaminchromium(IV) $\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3$ // Ark. kemi. 1964. Bd. 22. S. 49–64.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА СОЕДИНЕНИЯМИ ХРОМА

Исследование кинетики реакции между перекисью водорода и соединениями хрома начинается с работ М. Барресвиля [1, 2], утверждавшего, что при получении синей перекиси хрома присутствующая в растворе перекись водорода не разлагается. В своих следующих работах [3, 4], помимо ясного указания на зависимость скорости образования и разложения синей перекиси хрома от концентрации реагирующих веществ, М. Барресвиль связывает это явление с действием "каталитических сил".

Следующий по времени исследователь К. Шёнбайн [5] прямо поставил задачу исследования взаимодействия соединения хрома с перекисью водорода в связи со своими теоретическими работами по катализу. Он отметил, что изменение цвета, сопровождающее течение реакций, зависит от pH среды. Отмечена более тонкая зависимость от степени кислотности среды [6]. Автор [7] исследовал эту реакцию как химик-аналитик и нашел, что ванадаты затрудняют определение хроматов с помощью перекиси водорода.

Следующий шаг был сделан К. Броди [8], который сделал важное заключение в том, что реакция протекает различно при избытке хромовой кислоты и перекиси водорода.

М. Бертло утверждал, что ход реакции зависит от порядка сливания реагирующих растворов; реакции с чистой хромовой кислотой в присутствии сильной минеральной кислоты и в присутствии щелочи резко различались. В последней из своих работ 1889 г. [9] М. Бертло ввел понятие о перекисных соединениях как о промежуточных продуктах при разложении перекиси водорода соединениями хрома.

Накопившиеся главным образом качественные наблюдения позволили Е. Бауману [10] предложить использовать реакцию хромовых соединений с перекисью водорода для количественного определения хромового ангидрида, хотя его данные были подвергнуты критике [11].

Все работы, которые были упомянуты выше, могут быть объединены следующим выводом: реакция разложения перекиси водорода соединениями хрома находится в сложной зависимости от условий ее проведения. Изучение химической кинетики этой реакции в современном понимании начинается с 1905 г. статьей Е. Ризенфельда [12], за которой последовали и другие его же статьи [13–16]. В этот же период были опубликованы исследования профессора Московского университета Е.И. Шпитальского [17–24].

Результаты исследований оценивались Е. Ризенфельдом и Е.И. Шпитальским не одинаково, возможно, потому, что у Е. Ризенфельда работы были проведены в духе неорганической химии, в то время как Е.И. Шпитальский исходил из положений и методов физической химии. Им был подтвержден каталитический характер реакции разложения перекиси водорода в присутствии соединений шестивалентного хрома. В связи с этим он подчеркнул необходимость исследования состояния хроматов в водных растворах. Каталитическое действие монохромата калия на

8. Wesch A. Über Chromsauerederivate: Dissertation. Freiburg i. Br., 1908. 18 S.
9. Werner A. Über Triamminchromsalze, ein Beitrag zur Chemie der Hydrate. 5. Mitt. // Berichte. 1906. Bd. 39. S. 2656.
10. Bhatnagar S.S. Magnetism and molecular constitution of some chromium compounds // J. Chem. Soc. 1938. P. 1428–1434.
11. Nicholson D.G. Reaction of hydrogen peroxide with chromic anhydride in dry ethylacetate // J. Amre. Chem. Soc. 1936. Vol. 58. P. 2525–2526.
12. Evans D.F. Blue perchromic acid // J. Chem. Soc. 1957. P. 4013–4018.
13. McLaren E., Helmholz L. The crystal and molecular structure of triamminochromium tetroxide // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 1279–1283.
14. Hughes R.G., Ebsworth E., Garner C.S. Some decomposition reaction of diperoxotriaminechromium // Inorg. Chem. 1968. Vol. 7. P. 882–885.
- 14a. Edwards J.O. Isotope study of the decomposition of inorganic peroxides // Final technical report to AFOSR: Air Force Office of Sci. Res. AD 698830. Б.М.: U.S. Dept. of commerce, 1969. 8 p.
- 14b. Riesenfeld E.H. Höhere Oxydationprodukte des Chroms // Berichte. 1908. Bd. 41. S. 3536–3537.
15. Wiede O.F. Chromtetroxydcyanalkium // Ibid. 1899. B. 32. S. 378–387.
- 15a. Stomberg R. The crystal structure of potassium diperoxo-chromate(IV) $K_3Cr(O-O)_2(CN)_9$ // Ark. kemi. 1965. Bd. 23, N 5. S. 401–430. — Idem // Nature. 1965. Vol. 205, N 4966. P. 71.
16. Riesenfeld E. Höhere Oxydationprodukte des Chroms. 4. Mitt. Über Chromtetroxydverbindungen // Berichte. 1908. Bd. 41. S. 3540–3552.
17. Hoffman K. Verbindungen von Chromtetroxyd mit Aethylendiamin und Hexamethylentetramin // Ibid. 1906. Bd. 39. S. 3181–3184.
18. Stomberg R. The crystal and molecular structure of diperoxo-aquoethylendiaminechromium(IV) monohydrate $(Cr(O-O)_2(H_2O)en \cdot H_2O$ // Ark. kemi. 1965. Bd. 24, N 2. S. 47–71.
- 18a. Ranganathan C.K., Ramasami T. Acid decomposition reactions of diperoxo(amine)chromium(IV) complexes // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25. P. 915–920.
19. House D.A., Garner C.S. The use of chromium(IV)diperoxoamines in the synthesis of chromium(III) amine complexes. I. Some monoethylendiamine and monodiethylentriamine complexes // Ibid. 1966. Vol. 5. P. 840–844.
20. Ebsworth E.A., Garner C.S., House D.A. Synthesis of new diperoxo-chromium complexes // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1967. Vol. 3. P. 61–65.
21. Hyghes R.G., Garner C.S. The use of chromium(IV)diperoxoamines in the synthesis of chromium(III)amine complexes. III. Some bromo, phosphato and sulfato ethylendiamine complexes // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6. P. 1519–1524.
- 21a. House D.A. A method for synthesizing chromium(III) monoethylendiamine and monodiethylentriamine complexes // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1965. Vol. 1. P. 137–140.
22. House D.A., Garner C.S. Diperoxodiethylenechromium(IV) peroxocompound // Nature. 1965. Vol. 208. P. 776–777.
23. House D.A., Hyghes R.G., Garner C.S. The use of chromiumdiperoxoamines in the synthesis of chromium(III)amine complexes. II. Some amineethylendiamine, propylenediamine and isobutylendiamine complexes // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6. P. 1077–1082.
24. Ranganathan C.K. Thermal and photochemical reactions of chromium(IV) diperoxo complexes with organic substrates — evidence for hydroxylation of proline and phenol // Leather Sci. 1981. Vol. 28. P. 351–354.
25. Александров Ю.А. Комплекс бис-(этилбензол)хрома с перекисью водорода // Журн. общей химии. 1981. Т. 51. С. 1681–1682.
26. Воронков М.Г. Атраны // Химия гетероцикл. соединений. 1972. № 9. С. 1174–1182.
27. Carlton L. Investigation of paramagnetic species formed during the thermolysis, photolysis and oxygenation of some bi- and trinuclear organometallic compounds of molybdenum, chromium, iron // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. P. 1483–1489.

растворы перекиси водорода он оценил как гораздо более слабое, чем действие бихромата. Им было предложено считать, что последняя реакция имеет первый порядок. По красному цвету реагирующей смеси он выдвинул предположение о том, что образуется промежуточное вещество K_2CrO_8 , и подчеркнул, что полученные им кинетические кривые очень сложны. В последней из работ этой серии [24] (совместно с Н.И. Кобозевым) математическим путем он подтвердил свою теорию промежуточных соединений, по которой в изученном случае надо допустить существование более чем одного промежуточного соединения.

Попытка математического анализа кинетических кривых, полученных Е.И. Шпитальским, была сделана еще ранее Е.И. Орловым [25], который ошибочно допускал образование весьма неустойчивого соединения формулы $Cr_2O_7 \cdot H_2O$.

В 40-х годах Н.И. Кобозев [26] вернулся к этому вопросу в связи с экспериментальным изучением промежуточных стадий в катализе. Он предложил циклический механизм с участием пероксокомплекса, в котором отсутствует стадия восстановления $Cr(IV)$ до $Cr(III)$, тогда как Е. Шпитальский [19] постулировал окислительно-восстановительный цикл между $Cr(VI)$ и $Cr(IV)$.

А. Робертсон [27, 28] исследовал разложение перекиси водорода, катализируемое бихроматом калия, в присутствии солей кобальта и марганца, при этом окончательно усложнив нерешенную еще задачу. Такое же замечание относится и к работам [29–32], авторы которых изучали гомогенный катализ перекиси водорода хроматом натрия в присутствии солей элементов подгруппы железа и предложили механизм, включающий промежуточные пероксохроматы никеля и кобальта. Эти соединения не были выделены ни авторами [29–32], ни другими исследователями.

Г.А. Богданов установил [33–35], что существует различие в действии между K_2CrO_4 и Na_2CrO_4 и что распад перекиси водорода идет через три (K_2CrO_4) и две (Na_2CrO_4) ступени, и выделил перхроматы, которым были приписаны формулы K_2CrO_6 , $K_2CrO_{10} \cdot H_2O$ [34], $Na_2CrO_5 \cdot H_2O$ [29], $Na_2CrO_6 \cdot n H_2O$ [33]. Состав этих соединений никем до сих пор не подтвержден.

Обстоятельный обзор о катализе разложения перекиси водорода хроматом калия, по данным, опубликованным до 1952 г., приведен в статье [36], к которой отсылаем читателя. Более поздние данные (по 1970 г.) по реакциям между соединениями шестивалентного хрома и перекисью водорода приведены в обзорной статье [37]. Среди цитированных в этом обзоре работ следует особо отметить статьи [38, 39].

Авторы [38] установили, что максимум на кривой разложения относительно разбавленных растворов перекиси водорода (~10 мас.%) хроматионом вызван образованием весьма активного монопероксокомплекса хрома, а падение скорости разложения, наблюдаемое для высококонцентрированных растворов перекиси водорода, — образованием относительно неактивного дипероксокомплекса хрома. Данные автора [39] по этому вопросу на первый взгляд не согласуются с предыдущими, так как на их основании монопероксокомплекс хрома неактивен, а дипероксокомплекс активен. Это расхождение кажущееся и связано с тем, что, поскольку авторы [38] проводили свое исследование в более широком интервале pH,

нежели авторы [39], данные несопоставимы. Остается, однако, установленным образование в растворе не только дипероксокомплекса шестивалентного хрома, но и предположительно монопероксокомплекса. Точные формулы этих пероксокомплексов авторы [38, 39] не приводят и обозначают их H_2CrO_n и H_2CrO_{n+1} .

В работе [40] методами спектрофотометрии и ЭПР установлено, что при окислении трехвалентного хрома перекисью водорода по схеме

$$CrO_2^- \xrightleftharpoons[k_4]{k_1, k_2} \text{пероксокомплекс хрома (III)} \xrightleftharpoons[k_4]{k_2} \text{пероксокомплекс хрома (V)} \xrightarrow{k_{3+4}} Cr^{VI}(OH^-)$$

возможно образование пероксокомплекса трехвалентного хрома.

Пероксокомплексы зеленого цвета $[Cr^{III}O_2Cr^{III}]^{4+}$ и $[Cr^{III}(O_2)_2]^{5+}$ были получены автором [41] при восстановлении соединений шестивалентного хрома в кислой среде (3–6 M $HClO_4$) перекисью водорода при $-9^\circ C$. Сняты их спектры в области 200–1180 нм. При $-4^\circ C$ в присутствии 2–4 M $HClO_4$ получен [42] зеленый комплекс состава $[(H_2O)_5Cr-O-O-Cr(H_2O)_5]^{5+}$.

Реакция двухвалентного хрома с молекулярным кислородом в водном растворе сложна и многостадийна [43–45]. На первой стадии, изученной методом импульсного радиолита [46, 47], образуется комплекс 1:1. Электропроводность раствора при этом не изменяется, протоны не теряются и не поглощаются (pH 2,6–4,3). Образующийся катион может быть изображен формулой CrO_2^{2+} . Реакция $Cr^{2+} + O_2 \rightarrow CrO_2^{2+}$ второго порядка, ее константа скорости при $25^\circ C$ $1,6 \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Катион CrO_2^{2+} в кислой среде кинетически стабилен и в отсутствие катионов Cr^{2+} устойчив в течение часа или более. Несмотря на то что катион $(H_2O)_5CrO_2^{2+}$ не был изолирован, теоретический анализ его возможной структуры, по Гоффману [48], позволяет предполагать, что он содержит η' -связанный кислород. Авторы [49] из данных спектрофотометрического анализа распада CrO_2^{2+} в растворе, полученных при быстром инжестировании разбавленного раствора Cr^{2+} (<1 mM) в водный раствор хлорной кислоты (30 мл 0,1 M H^+), насыщенный кислородом, пришли к заключению, что катион CrO_2^{2+} является надперекисью трехвалентного хрома.

Реакция двухвалентного хрома с перекисью водорода протекает по уравнению $5 H_2O \cdot + Cr^{2+} + 0,5 H_2O_2 + H^+ \rightarrow [H_2OCr(H_2O)_5]^{3+}$, что установлено [50] с использованием меченной по кислороду воды H_2O^* .

ЛИТЕРАТУРА

1. Bareswil M. Sur un nouvel acide oxygéné du chrome // C. r. Acad. sci. 1843. T. 16. P. 1085–1087.
2. Bareswil M. Über eine neue Sauerstoffsäure des Chroms // J. prakt. Chem. 1843. Bd. 29. S. 296–297.
3. Bareswil M. Memoire sur un nouveau composé oxygéné du chrome // Ann. chim. phys. 1847. Vol. 20. P. 364–369.
4. Bareswil M. Über eine neue Sauerstoffverbindung des Chroms // J. prakt. Chem. 1847. Bd. 41. S. 393–400.
5. Schoenbein K. Über die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden, Superoxyden und Sauerstoffsäuren und die chemisch gegensätzlichen Zustände des in ihnen enthal-

- tenden thaetigen Sauerstoffes // Verh. Naturforsch. Ges. Basel. 1859. Bd. 2. S. 1–12. — Idem // Ann. Chem. und Pharm. 1859. Bd. 107. S. 157–169.
6. *Storer F.M.* Über die Entdeckung von Chrom bei Gegenwart von Eisen // J. prakt. Chem. 1860. Bd. 80. S. 44–48.
 7. *Werthe G.* Eine Reaktion der Vanadisäure // Ibid. 1861. Bd. 83. S. 195–197.
 8. *Brodie C.* Note on the oxidation and disoxidation affected by the peroxide of hydrogen // Proc. Roy. Soc. 1861. Vol. 11. P. 442–444.
 9. *Berthelot M.* Sur la reaction entre l'acide chromique et l'eau oxygénée // C. r. Acad. sci. 1899. T. 108. P. 24–31, 157–161, 477–479.
 10. *Baumann F.* Neue Methoden der quantitativen Analyse // Ztschr. angew. Chem. 1891. Bd. 4. S. 135–142.
 11. *Marchlewsky L.* Erwiderung auf die Abhandlung von Hrn Baumann // Ibid. S. 392–395.
 12. *Riesenfeld E.H.* Die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsperoxyd // Berichte. 1905. Bd. 38. S. 3578–3586.
 13. *Riesenfeld E.* Die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsperoxyd // Ibid. 1908. Bd. 41. S. 2826–2835.
 14. *Riesenfeld E.* Zur Kenntnis der Überchromsäure und ihrer Salze // Ber. Naturforsch. Ges. Freiburg i.Br. 1908. Bd. 17(1). S. 1–60.
 15. *Riesenfeld E.* Erwiderung auf die Abhandlung von des Hrn Spitalsky "Über die Katalyse des Wasserstoffsperoxyd" // Berichte. 1911. Bd. 44. S. 147–150.
 16. *Riesenfeld E.* Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyd durch Bichromate // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1912. Bd. 74. S. 48–51.
 17. *Spitalsky E.* Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze // Ibid. 1907. Bd. 53. S. 184–192. ...
 18. *Spitalsky E.* Über den Zustand der Chromsäure und der Chromate in wässrigen Lösungen // Ibid. 1907. Bd. 54. S. 265–314.
 19. *Spitalsky E.* Zur Katalyse durch Chromsäure und ihrer Salze. II. Mitt. // Ibid. 1908. Bd. 56. S. 72–82.
 20. *Spitalsky E.* Über die Katalyse der Wasserstoffsperoxyd // Berichte. 1910. Bd. 43. S. 3187–3197.
 21. *Шпитальский Е.* О каталитическом разложении перекиси водорода в гомогенной среде // Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. 1910. Т. 42. С. 1085–1112.
 22. *Spitalsky E.* Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze. III. Mitt. // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1911. Bd. 69. S. 179–208.
 23. *Spitalsky E.* Über die kinetischen Gesetze der homogene Katalyse // Ztschr. phys. Chem. 1926. Bd. 122. S. 257–286.
 24. *Spitalsky E., Koboseff N.* Über die kinetischen Gesetze der homogene Katalyse // Ibid. 1927. Bd. 127. S. 129–177.
 25. *Орлов Е.И.* К кинетике химических реакций присоединения, разложения и окисления. Ст. 2, 3 // Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. хим. 1912. Т. 44. С. 1577–1598, 1598–1623.
 26. *Кобозев Н.И., Гелбрайт Э.С.* Экспериментальное исследование промежуточных стадий при катализе. VI. Кинетика и термодинамика промежуточных стадий при гомогенном каталитическом разложении перекиси водорода // Журн. физ. химии. 1950. Т. 14. С. 1550–1583. — То же // Acta physicochim. USSR. 1945. Vol. 20. P. 479–502.
 27. *Robertson A.C.* Promoter action in homogeneous catalysis. III. Cobalt salts as promoters in the catalytic decomposition by hydrogen peroxide by potassium dichromate // J. Amer. Chem. Soc. 1926. Vol. 48. P. 2072–2082.
 28. *Robertson A.C.* Promoter action in homogeneous catalysis. IV. Decomposition of hydrogen peroxide by potassium dichromate accelerated by manganese salts // Ibid. 1927. Vol. 49. P. 1630–1642.
 29. *Петрова Г.Л.* Гомогенный катализ перекиси водорода хроматами натрия в присутствии солей элементов подгруппы железа: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1970. 8 с.
 30. *Богданов Г.А., Петрова Г.Л.* Активирующее действие сульфата кобальта на катализ перекиси водорода хроматами натрия // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 2324–2331.
 31. *Богданов Г.А., Петрова Г.Л.* Аномальный случай катализа в жидкой фазе. I // Там же. С. 746–755.
 32. *Богданов Г.А., Петрова Г.Л.* Аномальный случай катализа в жидкой фазе. II // Там же. С. 1105–1110.
 33. *Богданов Г.А.* К теории общего действия катализаторов в растворах // Там же. 1951. Т. 25. С. 323–331.
 34. *Богданов Г.А.* Новые материалы к теории промежуточных продуктов в гомогенном катализе. III. Кинетика распада K_2CrO_8 и новые перхроматы // Там же. С. 2561–2569.
 35. *Богданов Г.А., Петрова Г.Л.* Гомогенный катализ перекиси водорода хроматом натрия и новые перекисные соединения // Там же. 1955. Т. 29. С. 84–94.
 36. *Баксендаль Дж.* Каталитическое разложение перекиси водорода в гомогенных водных средах // Катализ: Исследование гомогенных процессов / Под ред. А.А. Баландина. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С. 146–149.
 37. *Brown S.B.* Recent developments of the redox chemistry of peroxides // Inorganic reactions mechanism: Progress in inorganic chemistry. N.Y.: Intersci. publ., 1970. Vol. 13. P. 193–204.
 38. *Hagget M.L., Jones P.* Peroxy compounds as intermediate in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide // Oxidation-reduction reactions in ionizing solvents // Disc. Faraday Soc. 1960. Vol. 29. P. 153–162.
 39. *Flood P.* Peroxy-complexes of inorganic ions in hydrogen peroxide-water mixtures. Pt II. Decomposition by chromate ions // J. Chem. Soc. 1963. P. 2446–2445.
 40. *Knoblowitz M.* Kinetic study of an intermediate present in hydrogen peroxide oxidation of chromium(III) to chromium(VI) // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15. P. 1674–1677.
 41. *Adams C.* The preparation and properties of peroxochromium(III) species // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90. P. 5761–5768.
 42. *Ardon M.* A new intermediate in the reduction of chromic acid by hydrogen peroxide // Ibid. 1966. Vol. 88. P. 858.
 43. *Ardon M.* The oxidation of chromous perchlorate solutions by molecular oxygen // J. Chem. Soc. 1956. P. 2095–2097.
 44. *Ardon M.* The formation of a dinuclear Cr(III) species by oxidation of chromous solutions // J. Amer. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. P. 3197–3200.
 45. *Kolackowsky R.W.* The characterization of $[Cr(H_2O)_4OH]^{4+}$ and its formation by oxidation of chromous solutions // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3. P. 322–324.
 46. *Ilan M.* The formation of CrO_2^{2+} in the reaction of $Cr^{2+} + O_2$ in aqueous acid solutions // Isr. J. Chem. 1975. Vol. 13. P. 15–21.
 47. *Sellers R.M.* Pulserradiolysis study of the reaction of some reduced metals ions with molecular oxygen // J. Amer. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. P. 6145–6150.
 48. *Hoffman R.* Qualitative discussion of alternative coordination modes of diatomic ligands in transition-metal complexes // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16. P. 503–511.
 49. *Bryndelson M.* Evidence for a bond homolysis pathway for O_2 release in the decomposition of superchromium(III) ion CrO_2^{2+} // J. Amer. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. P. 4579–4583.
 50. *Anderson L.* Oxygen atom transfer in the oxidation of aqueous chromium(II) by hydrogen peroxide // Inorg. Chem. 1964. Vol. 13. P. 1470–1472.

В литературе приводятся формулы пероксокомплексов молибдена, производных следующих пероксомолибденовых кислот: H_2MoO_5 , H_2MoO_6 , H_2MoO_7 , H_2MoO_8 , H_2MoO_9 , $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$, $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{17}$, $\text{H}_4\text{Mo}_2\text{O}_{11}$, $\text{H}_4\text{Mo}_2\text{O}_{12}$, $\text{H}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}$, $\text{H}_6\text{Mo}_2\text{O}_{13}$, $\text{H}_6\text{Mo}_7\text{O}_{26}$, $\text{H}_6\text{Mo}_7\text{O}_{31}$. Однако число производных, для которых известны достоверные сведения, основанные на результатах их исследования современными методами, ограничено. Обилие приведенных выше формул вызвано тем, что авторы получили, по-видимому, не индивидуальные соединения, а смеси. Ограничиваясь теми производными, для которых определена структура, можно утверждать, что наиболее четко охарактеризованы соли, содержащие группировки MoO_8^{2-} и $\text{Mo}_2\text{O}_{11}^{4-}$. Первые получены в щелочной среде; они ярко-красного цвета и малоустойчивы. Вторые получены в интервале pH 4–8, при соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Mo} > 1,5$; они желтого цвета и сравнительно устойчивы. Кроме того, определена структура соединения с $\text{Mo}_4\text{O}_{16}^{4-}$, образующегося при соотношении в растворе $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Mo} = 0,1 \div 0,8$ и pH 7–8, и структура соединения с $\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{6-}$, образующегося при pH 5,8–8,8 и том же соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Mo}$. Определена структура и ряда пероксокомплексов молибдена со смешанными лигандами: оксофторопероксокомплексов, оксохлоропероксокомплексов, оксооксалатопероксокомплексов, ковалентных пероксокомплексов.

Во всех этих соединениях молибден находится в валентном состоянии, равном 6, т.е. в максимальном состоянии валентности, отвечающем номеру группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева, в которой он расположен. Это, как правило, с небольшими исключениями (см., например, пероксохроматы) наблюдается для всех неорганических перекисных соединений.

Изучение пероксокомплексов молибдена не ограничивалось синтезом и изучением физико-химических свойств индивидуальных кристаллических соединений, и было посвящено выявлению образования пероксокомплексных ионов молибдена в растворе физико-химическими методами. В этой области по сей день нет достаточной ясности. Сведения по этому вопросу, охватывающие данные по 1977 г., опубликованы в обстоятельном обзоре [1] и в настоящей книге не будут рассматриваться. В том же обзоре и в книге [1а] довольно подробно описаны и реакции окисления с участием пероксомолибдатов.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОЛИБДЕНА, МОЛИБДЕНОВОГО АНГИДРИДА И МОЛИБДАТОВ С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Уже в начале прошлого века, когда Л. Тенар открыл перекись водорода и стал изучать ее свойства, им было замечено [16], что достаточно концентрированная перекись водорода растворяет металлический молибден с образованием вещества желтого цвета, растворимого в воде. Более подробно процесс растворения металлического молибдена в 30%-ных растворах перекиси водорода был изучен автором [2]. При комнатной температуре проволока молибдена массой 0,2 г, длиной 0,6 и диаметром 0,0127 мм полностью растворяется в 10 мл 30%-ной перекиси водорода в течение 3 ч. Скорость растворения растет с температурой при нагревании до 60°C, а при более высокой температуре она падает из-за каталитического разложения перекиси водорода. Ниже приводятся некоторые сравнительные данные этого процесса:

Диаметр проволоки, мм	0,127	0,254	0,381	0,635
Время, ч при 60°C	0,25	0,5	1	1,25
при 20°C	3	3,25	3,5	5

Растворение 0,2 г порошкообразного молибдена в 1–5 мл 10–30%-ного раствора перекиси водорода протекает очень бурно, и следует пользоваться такой колбой, которая предотвращала бы разбрызгивание навески. Скорость растворения порошкообразного молибдена зависит от концентрации перекиси водорода и размера гранул металла. Время, необходимое для растворения 0,2 г порошка с диаметром частиц 3–6 мк в 1 мл 30%-ного или в 2 мл 20%-ного раствора перекиси водорода, меньше 0,25 мин, а в 5 мл 10%-ного раствора равно 3 мин. При добавлении к этим растворам азотной, фтористоводородной, серной или фосфорной кислот скорость растворения не увеличивается.

Авторы [3–8] изучали процесс растворения молибдена в растворах перекиси водорода при условиях постоянного избытка металлического порошка в объеме, поэтому продуктом взаимодействия являлась молибденовая синь, которая может быть выделена из раствора в твердом состоянии при введении в раствор серной кислоты. Как известно, молибденовая синь — соединение, имеющее коллоидный характер, переменного состава в пределах $\text{MoO}_{2,75-2,97} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Оно образуется при действии восстановителей на растворы молибденовой кислоты. Введение небольшого количества перекиси водорода в раствор молибденовой сини приводит [4] сперва к обесцвечиванию раствора, а затем к окрашиванию его в ярко-желтый цвет, что связано с образованием $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$. При длительном стоянии из этого раствора выделяется белый осадок моногидрата трехокиси молибдена $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для навески 10–15 г при содержании в исходном растворе 200–270 г/л перекиси водорода, температуре 20°C при перемешивании в течение 3 ч содержание молибдена в растворе может достичь 80–90 г/л.

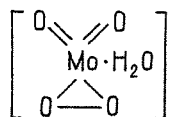
Кинетика растворения молибдена в перекиси водорода описывается

уравнением первого порядка. Растворение проходит с торможением, которое вызвано, по-видимому, образованием пленки молибденовой сини на поверхности частиц металлического молибдена. Общее количество растворенного молибдена, если исходить не из порошка, а из компактного металла, в 2,6 раза больше.

Т. Файрли [9] наблюдал, как MoO_3 реагирует с перекисью водорода. Продукт реакции в кислой среде образует раствор желтого цвета. Г. Тридо [10] более подробно изучил процесс растворения молибденового ангидрида в 30%-ном растворе перекиси водорода и наблюдал следующее: при комнатной температуре молибденовый ангидрид растворяется в указанном растворе, и повышение температуры способствует растворению. Он добавлял 20 г MoO_3 к 200 мл 30%-ного раствора перекиси водорода, доводил раствор до кипения и выдерживал при перемешивании на водяной бане в течение 3 ч. Непрореагировавшую часть молибденового ангидрида отделял фильтрованием, а фильтрат упаривал в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Через 4 сут остаток представлял собой порошок оранжевого цвета, негигроскопичный, который по данным химического анализа отвечал составу H_2MoO_5 . Термогравиметрический анализ [10, 11] показал, что это соединение в интервале температур 60–170°C теряет одну молекулу воды, а выше этой температуры — активный кислород. При 270°C остаток отвечает составу MoO_3 .

При нейтрализации раствора молибденового ангидрида в перекиси водорода раствором натриевой щелочи, когда достигнуто отношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{MoO}_3 = 2$ и значение pH 4, было установлено образование дипероксомолибдата $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$, а при pH 7 — молибдата Na_2MoO_4 . На основании этих данных автор [10] пришел к выводу, что при растворении молибденового ангидрида в перекиси водорода в действительности образуется молекулярное соединение $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, а не кислота H_2MoO_5 . Ион MoO_5^{2-} вообще не существует. При pH > 7 и отношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{MoO}_3 > 2$ образуется неустойчивый ион MoO_8^{2-} .

Авторы [12] придерживаются другого мнения относительно природы желтого соединения H_2MoO_5 , образующегося при растворении молибденового порошка или MoO_3 в перекиси водорода. На основании данных термического анализа, ИК- и УФ-спектроскопии они считают, что структурная формула соединения



отвечающая валентным колебаниям связи O—O, претерпевает аналогичные изменения в процессе термической обработки исследуемого образца.

Ж. Калустян [13] получил соединение $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ при действии гидроперекиси бутила *трет*-BuOOH на MoO_2 (асас)₂. Реакция экзотермическая, и, чтобы выделить соединение, следует сразу после смешения компонентов резко охлаждать смесь, так как в первый момент температура ее повышается до 90°C. ИК-спектральные данные следующие (см^{-1}): 990 и 920 — $\nu(\text{Mo—O})$, 570 и 530 — $\nu(\text{Mo—O—Mo})$, 3500 и 1620 см^{-1} — $\nu(\text{OH})$ и неот-

несенная полоса при 630 см^{-1} . В УФ-спектре наблюдается одна линия при 310 мкм.

Перекись водорода реагирует с молибдатами щелочных металлов с образованием достаточно устойчивых пероксомолибдатов желтого цвета в кислой среде и неустойчивых ярко-красного цвета в щелочной среде. Более подробно условия выделения из растворов кристаллических пероксомолибдатов описаны в [12]:

pH	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Mo}$	Пероксомолибдат
4–8	>1,5	$\text{M}_2\text{MoO}_{11}$ (желтый)
7–8	0,1–0,8	$\text{M}_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}$
5,0–6,8	0,1–0,8	$\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{26} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
4,0–5,5	0,1–0,8	$\text{K}_5\text{HMo}_7\text{O}_{26} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7–8	<0,05	$\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24-x}(\text{O—O})_x \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0,1$)
>7	>2	M_2MoO_8 (красный)

ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппов Л.П., Конашевская Г.А. Пероксокомплексы молибдена в катализе // Проблемы координационной химии / Под ред. К.Б. Яцимирского. Киев: Наук. думка, 1977. С. 145–178.
- 1a. Sheldon R., Kochi J. Metal-catalysed oxydations of organic compounds. N.Y.: Acad. press, 1981, 424 p.
16. Pechard E. Memoire sur l'acide permolybdique et les permolybdates // Ann. chim. et phys. Ser. 6. 1893. Vol. 28. P. 537–565.
2. Muerau P.C. Dissolution of tungsten by hydrogen peroxide // Anal. Chem. 1961. Vol. 33. P. 1125–1126.
3. Артыкбаев Т., Ганиев Ш.У. Растворение молибдена и вольфрама в перекиси водорода // Информ. сообщ. Ин-та химии УзССР. Ташкент: Фан, 1971. № 56. С. 3–15.
4. Ганиев Ш.У. Исследование процесса растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1972. 29 с.
5. Ганиев Ш.У. О кинетике и продуктах растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода // Журн. неорг. химии. 1973. Т. 18. С. 709–711.
6. Ганиев Ш.У. Растворение молибдена и вольфрама в растворах перекиси водорода // Гидрометаллургия цветных и редких металлов. Ташкент: Фан, 1971. С. 119–124.
7. Цыганов Г.А., Ганиев Ш.У. О механизме совместного растворения молибдена и вольфрама в растворах перекиси водорода // Там же. С. 125–129.
8. Артыкбаев Т.Д. Кинетика реакции взаимодействия молибдена с перекисью водорода // Химия и химическая технология редких и цветных металлов. Ташкент: Фан, 1974. С. 22–25.
9. Fairley T. Study of hydrogen dioxide and certain peroxides. IX. On higher oxides of tungsten and molybdenum // J. Chem. Soc. 1877. Vol. 31. P. 141–142.
10. Tridot G. Contribution à l'étude des composés peroxydes de l'uranium et du molybdène // Ann. chim. Ser. 12. 1955. Vol. 10. P. 225–270.
11. Bakos L. Derivatographic analysis of peroxomolybdic acid // Proc. III Anal. Chem. Conf. Budapest, 1970. Vol. 2. P. 291–295.
12. Segawa K., Ooga K., Kurusu Y. Molybdenum peroxo complexes. Structure and thermal behavior // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. Vol. 57. P. 2721–2724.
13. Kaloustian J. Action des hydroperoxydes organiques sur les derives du molybden // Tetrahedron Lett. 1975. N 9. P. 599–602.
14. Stomberg R., Trysberg L. Studies on peroxidomolybdates. II. Potassium peroxidomolybdate crystallizing from aqueous solutions. A preliminary report // Acta chem. scand. 1969. Vol. 23. P. 314–317.

Глава вторая

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА

С ОТНОШЕНИЕМ $O_a : Mo = 4, 3, 2, 1$ и < 1 .

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ $M_2 [Mo [O-O]_4]$

Тетрапероксомолибдат натрия

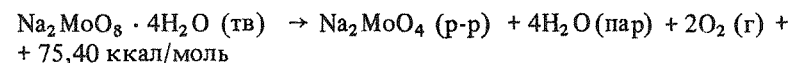
При исследовании каталитического разложения водных растворов перекиси водорода молибденово-кислым натрием Е.И. Шпитальский и А.А. Функ [1, 2] установили, что в реакционной среде образуются по меньшей мере два промежуточных соединения перекиси водорода с катализатором, обладающие различной устойчивостью. Н.И. Кобозевым и Н.И. Соколовым [3, 4] впервые был описан способ получения двух пероксомолибдатов натрия в условиях, приближающихся к условиям катализа (нейтральная среда). Ими же был установлен химический состав этих соединений и определены теплоты их образования.

Один из полученных авторами [3] пероксомолибдатов красного цвета по данным химического анализа отвечал составу $Na_2MoO_8 \cdot xH_2O$ ($x = 2,5 \div 5$). Для получения этого соединения [3, 4] приготавливали концентрированный, почти насыщенный водный раствор дважды перекристаллизованного Na_2MoO_4 и охлаждали до $0^\circ C$. К этому раствору добавляли несколько миллилитров 30%-ного раствора перекиси водорода. Через 2–3 мин после смешивания к смеси приливали около 150 мл чистого этилового спирта, предварительно охлажденного до $-5 \div -10^\circ C$. Почти тотчас же из раствора выпадали красно-коричневые кристаллы пероксомолибдата. Осадок отфильтровывали с помощью вакуума через стеклянный фильтр с пористой перегородкой, охлаждаемый снаружи снегом. После просасывания через фильтр над осадком сухого и холодного воздуха был достигнут указанный выше состав.

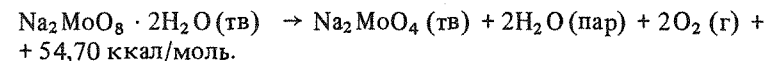
Анализ на активный кислород проводили газометрически, воду определяли по разности. В работах [3, 4] не сказано, как определяли и определяли ли молибден, так что приведенное число молекул кристаллизационной воды соединения приближенное. При стоянии на воздухе при комнатной температуре через час, а при нагревании до $70-80^\circ C$ уже через несколько минут продукт полностью разлагался. При $100^\circ C$ он разлагался мгновенно и с сильной вспышкой. Непосредственное разложение при низких температурах идет не до нормального молибдата Na_2MoO_4 , а до желтого дипероксомолибдата, которому авторы [3, 4] приписывают формулу Na_2MoO_6 . Как мы увидим из дальнейшего изложения, дипероксомолибдаты такого валового состава не существуют, и авторы [3, 4] получили, по-видимому, димер $Na_2Mo_2O_{11}$ или смесь пероксомолибдата и нормального молибдата.

Авторами [5] было получено соединение $Na_2MoO_8 \cdot 4H_2O$ по той же методике [3, 4] и было показано, что без выделения активного кислорода могут быть удалены только две молекулы воды. Дегидратация сопровождается небольшим эндотермическим эффектом $\sim 2,4$ ккал/моль. Разложение $Na_2MoO_8 \cdot 2H_2O$ при нагревании сопряжено со взрывом, и из этого соединения нельзя получить $Na_2MoO_6 \cdot H_2O$. В работах [5а–5в]

приведены значения теплот разложения реакций



и



Кинетика разложения $Na_2MoO_8 \cdot 4H_2O$ подчиняется топохимическим законам. Продолжительность индукционного периода сильно зависит от количества кристаллизационной воды. Две молекулы воды, которые можно удалить без выделения кислорода, носят цеолитный характер.

В работах [6–7а] применение изотопного метода изучения поведения перекисной группы по распределению изотопных разновидностей в выделяющемся кислороде при термическом разложении меченного по кислороду тетрапероксомолибдата натрия, а также применение методов ЭПР и ИК-спектроскопии позволили выяснить существенные детали механизма реакции разложения $Na_2MoO_8 \cdot 2H_2O$ и его строение. ИК-спектр соединения в виде эмульсии в вазелиновом масле показал, что оно характеризуется наличием интенсивной полосы при 860 см^{-1} , которая обусловлена колебанием связи $O-O$. Это подтверждается наблюдаемым расщеплением этой полосы при введении ^{18}O в перекисную группу. Сдвиг ее относительно полосы колебания $O-O$ в перекиси водорода (880 см^{-1}) свидетельствует о том, что перекисная группа непосредственно связана с кислотообразующим элементом.

При фотолизе поликристаллического образца при $-196^\circ C$ возникающие радикалы давали спектр ЭПР в виде синглета с шириной линии $22,5 \pm 1$ Гс. После размораживания до комнатной температуры форма сигнала не изменялась, а интенсивность его уменьшалась медленно. Это говорит об отсутствии в соединении кристаллизационной перекиси водорода.

Тетрапероксомолибдат калия

Образование пероксомолибдатов красного цвета наблюдалось и до исследований авторов [3, 4]. Впервые П.Г. Меликов и Л.В. Писаржевский [8] в конце прошлого века заметили, что при приливании к охлажденному до $-2^\circ C$ раствору, содержащему $KMoO_4$, KOH и H_2O_2 в соотношении $1:3:4$, этилового спирта, охлажденного до $-10 \div -12^\circ C$, выпадал хлопьевидный, кирпично-красный осадок, которому была приписана неправильная формула $K_2H_2MoO_8$. Правильный состав этого соединения (K_2MoO_8) был установлен автором [9]. Он получил безводный кристаллический тетрапероксомолибдат калия K_2MoO_8 при добавлении чистого молибдата калия при перемешивании к охлажденному льдом водному раствору 30%-ной перекиси водорода. Кристаллы выпадали при насыщении раствора без применения этилового спирта в качестве высаливателя. При трении или нагревании кристаллы взрывались.

Более подробно условия синтеза, анализ, некоторые свойства и предполагаемое строение тетрапероксомолибдата калия были уточнены автором [10]. Для получения K_2MoO_8 автор [10] приготавливал сперва рас-

твор молибдата калия при реакции двойного обмена раствора молибдата аммония и хлористого калия, охлаждал раствор до $-15 \div -18^\circ\text{C}$ и добавлял к нему 30%-ный водный раствор перекиси водорода. При стоянии при указанной температуре без перемешивания в течение получаса выпадали игольчатые темно-красные кристаллы, которые отделяли от маточного раствора быстрым фильтрованием с помощью вакуума и промывали охлажденными 96%-ным этиловым спиртом и этиловым эфиром. Так как тетрапероксомолибдат калия очень неустойчив, его анализ следует проводить сразу после получения. Несмотря на тщательное промывание спиртом и эфиром, кристаллы всегда содержали $1/20 \text{ NH}_3$ на 1 атом молибдена. Для определения Mo его восстанавливали с шестивалентного до трехвалентного состояния и титровали раствором перманганата калия. Определение активного кислорода осуществляли газометрически. Калий определяли в виде сульфата.

Тетрапероксомолибдат калия легко детонирует при ударе или нагревании. При комнатной температуре его можно хранить в течение примерно получаса. Разложение сопровождается изменением цвета от темно-красного до ярко-коричневого, затем желтого, после чего окраска исчезает. Водный раствор соединения через несколько секунд обесцвечивается с выделением кислорода. При растворении в разбавленных минеральных кислотах раствор принимает желтый цвет, выделение кислорода мало, а в растворе обнаруживается перекись водорода. Соль растворима в концентрированных водных растворах аммиака и нерастворима в обычных органических растворителях. Слабый щелочной раствор бесцветный и содержит перекись водорода. Поскольку при гидролизе весь активный кислород переходит в перекись водорода, автор [10] предположил, что тетрапероксомолибдат калия является координационным соединением шестивалентного молибдена $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$, что было подтверждено рентгеноструктурными и спектральными исследованиями других производных тетрапероксомолибденовой кислоты.

В. Гриффит [11] установил, что валентному колебанию O—O в ИК-спектре тетрапероксомолибдата калия отвечает значение 845 см^{-1} .

Тетрапероксомолибдаты лития и аммония

Автором [10] соединения не были выделены вследствие их большой растворимости в воде, но в работе [11a] упоминается о чувствительной качественной реакции на молибденовую кислоту, основанной на образовании вишнево-красного $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_8$ в растворе. Кислый раствор исследуемого вещества выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют концентрированный раствор NH_4OH , а затем 3–4%-ный раствор перекиси водорода.

Методом потенциометрии при 0°C при взаимодействии водного раствора Cs_2MoO_4 с 10%-ным раствором перекиси водорода при молярном отношении $\text{MoO}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$ и pH 9–14 автор [12] наблюдал образование тетрапероксомолибдата $\text{Cs}_2\text{MoO}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Тетрапероксомолибдат цезия ранее был получен автором [12a] при реакции $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствора молибденового ангидрида и карбоната цезия в перекиси водорода. При растворении тетрапероксомолибдата цезия в 40%-ном растворе бромистово-

дородной кислоты при -10°C и пропускании через раствор газообразной HBr был получен твердый раствор состава $\text{Cs}_2[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_x\text{O}_{1+x}\text{Br}_{5-x-x'}]$, кристаллизующийся в кубической сингонии с параметром $a = 10,59 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Твердый раствор был исследован методами ИК-спектроскопии и магнетохимии.

Тетрапероксомолибдаты щелочноземельных металлов, ртути и свинца

При исследовании катализа перекиси водорода молибдатом натрия в присутствии хлоридов кальция, стронция и бария авторами [13–16] были найдены условия получения соединений состава $\text{CaMoO}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrMoO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и BaMoO_8 . Эти формулы не были подтверждены никакими другими физико-химическими методами, кроме химического анализа, и, предположение автора [14] о том, что формула стронциевого препарата, например, $\text{SrMoO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ошибочно.

Изучение механизма разложения перекиси водорода под действием катализатора молибдата натрия совместно с нитратом окиси ртути показало [17, 17a], что этот процесс осуществляется с образованием в качестве промежуточного перекисного соединения $\text{HgMoO}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, консеквентно распадающегося в растворе по схеме $\text{HgMoO}_8 \rightarrow \text{HgMoO}_6 \rightarrow \text{HgMoO}_5 \rightarrow \text{HgMoO}_4$.

При взаимодействии охлажденного раствора перекиси водорода с растворами молибдата натрия и нитрата свинца было синтезировано [17b] соединение состава $\text{PbMoO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, консеквентно распадающегося по схеме $\text{PbMoO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbMoO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbMoO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbMoO}_4$.

Все данные, приведенные в работах [13–17b], относительно состава пероксомолибдатов Ca, Sr, Ba, Hg и Pb нуждаются в тщательной проверке, так как известно, что в растворе ионы MoO_6^{2-} и MoO_5^{2-} не существуют.

Более тщательно были исследованы условия получения и физико-химические свойства тетрапероксомолибдатов тетрааммиаката цинка и гексааммиакатов кадмия и никеля.

Тетрапероксомолибдат тетрааммиаката цинка

Для получения этой соли автор [10] приготовил смесь, содержащую 100 мл водного раствора аммиака плотностью $0,91 \text{ г/см}^3$ и 20 мл 1 M раствора молибдата аммония (1 г-атом Mo на 1 л воды), и охладил ее до -12°C . При этой температуре он добавил 30 мл 30%-ного водного раствора перекиси водорода и 20 мл 1 M раствора сульфата цинка. При стоянии в течение 1,5 ч при этой температуре из раствора выпадали темно-красные блестящие кристаллы, которые промывали холодными этиловым спиртом и эфиром.

При химическом анализе кристаллов молибден определяли после восстановления до трехвалентного состояния перманганатометрически, цинк — в виде комплекса с оксихинолином, аммиак — возгонкой в щелочном растворе, активный кислород — частично газометрически и частично иодометрически. Данные анализа показали, что соли отвечает формула $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{MoO}_8$. Соль отличалась большей устойчивостью при хранении,

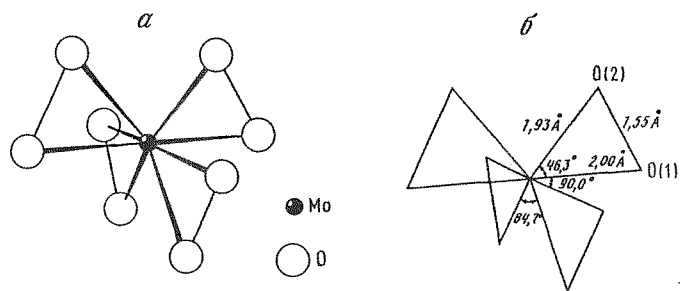


Рис. 25. Схематическое изображение (а) и значения длин связей и углов в анионе $[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_4]^{2-}$ (б) [18]

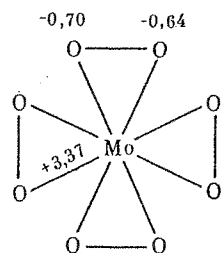


Рис. 26. Значения зарядов на атомах Мо и О в анионе $[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_4]^{2-}$ [19а]

чем калиевая соль. В атмосфере аммиака в эксикаторе над КОН ее можно хранить в течение недели. Ее взрывоопасность менее выражена, чем у калиевого соединения. Сравнительно большая устойчивость этого пероксомолибдата позволила автору [18] определить его структуру.

Пероксомолибдат был получен при добавлении 1,15 г семиводного сульфата цинка, растворенного в 10 мл воды, и 6 мл 30%-ного водного раствора перекиси водорода к охлажденному до -10°C раствору, содержащему 0,7 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 40 мл 10 М раствора аммиака [18]. Поскольку все же при стоянии при комнатной температуре кристаллы разлагались, съемку монокристаллов проводили в низкотемпературной камере при -15°C . Кристаллы относятся к тетрагональной сингонии; пр.гр. $I4_1$; параметры элементарной ячейки: $a = 8,523 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 7,024 \pm 0,001 \text{ \AA}$; $Z = 2$; молекулярный объем $510,2 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{выч}} = 2,326 \text{ г/см}^3$. Цинк тетраэдрически окружен молекулами NH_3 , полиэдр вокруг молибдена — додекаэдр, окруженный восемью атомами кислорода. Длина связи $\text{O}-\text{O}$ в анионе $[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_4]^{2-}$ равна $1,55 \pm 0,05 \text{ \AA}$ (рис. 25). Большая стабильность тетрапероксомолибдата тетрааммиаката цинка по сравнению с калиевым соединением, по мнению автора [18], связана с тем, что значение длины связи пяти из расстояний $\text{O}-\text{N}$ меньше $3,2 \text{ \AA}$.

Магнитная восприимчивость тетрапероксомолибдата аммиаката цинка при 273 К равна $0,5 \mu_B$ [19]. Заряды атомов аниона $[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_4]^{2-}$ приведены на рис. 26 [19а].

Электронное строение $[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_4]^{2-}$ рассчитано [196] методом SCF-MS- X_α . Оно отличается от электронного строения $[\text{Nb}(\text{O}-\text{O})_4]^{3-}$ [19в] и $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_4]^{3-}$. Орбитали $d_g(p)$ участвуют в ковалентном взаимодействии с $4d$ -орбиталями молибдена. Пероксолиганды отличаются более электрофильным характером, что проявляется в характерной для пероксокомплексов молибдена способности эпексидировать алкены.

Тетрапероксомолибдаты гексааммиакатов никеля и кадмия

Состав соединений $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_8$ и $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_8$ был уточнен авторами [19]. Расшифровкой порошкограмм было установлено [19], что первое соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 7,72 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 6,25 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $Z = 1$; $\rho = 1,70 \text{ г/см}^3$. Пикнометрическая плотность, определенная в бензоле, равна $1,66 \text{ г/см}^3$. Цинковое и никелевое соединения неизоморфны.

Таблица 1

Значение полос поглощения в ИК-области тетрапероксомолибдатов аммиакатов [19]

$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{MoO}_8$	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_8$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_8$	Отнесение
3380 ср.	3350 ср.	3334 ср.	$\nu(\text{NH})_{as}$
3170 ср.	3250 ср.	3150 ср.	$\nu(\text{NH})_s$
1610 ср.	1608 ср.	1610 ср.	$\nu(\text{NH})_{as}$
1240 о.с.	1208 о.с.	1188 о.с.	$\nu(\text{NH}_3)_s$
900 с. — 840 о.с.	912 ср. — 840 о.с.	896 с. — 840 о.с.	$\nu(\text{O}-\text{O})$
505 с.	672 с.	674 с.	$\delta(\text{NH}_3)$
602 ср.	610 ср.	604 ср.	$\nu(\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix})_{as}$
543 о.с.	550 с.	558 ср.	$\nu(\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix})_s$
444 ср.	—	327 о.с.	

Магнитная восприимчивость никелевого соединения равна $3,7 \mu_B$ в соответствии с валентностями молибдена, равной 6, и никеля, равной 2. Как упоминалось, автором [11] было определено значение валентного колебания $\text{O}-\text{O}$ -связи в ИК-спектре тетрапероксомолибдата калия в 845 см^{-1} . Но наличие этой полосы не позволяло установить а priori существование цикла $\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ в анионе $[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_4]^{2-}$. Авторы [19] методом ИК-спектроскопии подтвердила существование этого цикла (табл. 1). Наличие дублета в области валентных колебаний, по-видимому, связано с тем, что симметрия аниона додекаэдрическая.

Оксотрипероксокомплексы молибдена $\text{M}_2\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_3$

О возможности получения оксотрипероксокомплексов молибдена состава M_2MoO_7 упоминал впервые автор [20], а затем авторы [16, 20а]. Приведенный в работе [20] состав Na_2MoO_7 , по мнению автора [11], неверен, так как соль идентична по своим свойствам с солью состава Na_2MoO_8 .

В работе [16] утверждается, что при добавлении насыщенного раствора хлорида стронция к охлажденному до -3°C 20–22%-ному раствору

перекиси водорода с последующим высаливанием этиловым спиртом выпадает соединение эмпирического состава $\text{SrMoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ красного цвета. Никаких других данных в подтверждение этого состава в статье не приводится. Наоборот, из данных, вытекающих из исследования процесса дегидратации этого соединения, тот же автор [16] предполагает, что вместо указанного состава препарат имеет состав, отвечающий формуле $\text{SrMoO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{SrMoO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ни одна из приведенных формул не отвечает действительности. По авторитетному мнению авторов обзора [21], соединения, которым приписывается состав с анионом MoO_7^{2-} , являются смесями солей с анионами MoO_8^{2-} и $\text{Mo}_2\text{O}_{11}^{2-}$.

В работе [22] утверждается, что при растворении свежеприготовленного RuH_2MoO_6 в десятикратном количестве 30%-ного водного раствора перекиси водорода при $3-5^\circ\text{C}$ и упаривании раствора под воздушной струей вентилятора выпадают крупные зеленоватые кристаллы состава RuH_2MoO_7 . В работе [11] этот вывод опровергается на основании того, что ИК- и КР-спектры этого препарата идентичны спектрам соединения состава $(\text{RuH})_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$, приведенным ниже.

Перекисные соединения молибдена с отношением $\text{O}_a : \text{Mo} = 2 : 1$

Для пероксокомплексов молибдена, в которых отношение активного кислорода (O_a) к Mo равно $2 : 1$, известна и хорошо изучена калиевая соль μ -оксо-бис(оксодипероксоаквомолибден(VI)) — дигидрат $\text{K}_2[(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2)_2\text{OMoOMo}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или, короче, $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Описанию условий синтеза, строения и свойств этого соединения посвящен следующий раздел. Соединениям такого типа ранее была приписана формула дипероксомолибдатов $\text{M}_2[\text{MoO}_2(\text{O}-\text{O})_2]$, что оказалось неверно. Известны ковалентные комплексы дипероксомолибдата $\text{L}_1\text{L}_2\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2$. Этим соединениям в книге посвящена отдельная глава.

О существовании соединений с анионом $[\text{MoO}_2(\text{O}-\text{O})_2]^{2-}$, или, короче, MoO_6^{2-} , желтого цвета упоминается в ряде статей, но более поздние исследования показали, что соли такого состава не существуют. Например, соль Na_2MoO_6 была якобы получена [3, 4] при термическом разложении $\text{Na}_2\text{MoO}_8 \cdot \text{aq}$, а соль K_2MoO_6 — при нейтрализации раствора молибденовой кислоты в перекиси водорода карбонатом калия K_2CO_3 [20a]. Автор [11] установил, что продуктом термического разложения Na_2MoO_8 является смесь $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$ и NaOH . Также сомнительным является утверждение авторов [5], что при гидролизе $\text{Na}_2\text{MoO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ можно получить соль состава $\text{Na}_2\text{MoO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ошибочно, по-видимому, и утверждение авторов [20a, 22a] о существовании соединения K_2MoO_6 . В статье [17] утверждает, что при термическом разложении $\text{BaMoO}_8 \cdot \text{aq}$ можно получить BaMoO_6 , что, по-видимому, неверно.

При добавлении к 10 мл охлажденного до -3°C 30%-ного раствора перекиси водорода 10 мл насыщенного раствора молибдата натрия, тоже охлажденного, и 10 мл холодного насыщенного раствора хлорида стронция автор [16] якобы получил соль состава $\text{SrMoO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Автор [23] утверждает, что желтые пероксомолибдаты стронция и кальция состава $\text{M}_2^\text{II}\text{MoO}_6$ образуются в качестве промежуточных продуктов при каталитическом разложении перекиси водорода молибдатом натрия совместно с хлоридами кальция или стронция, что сомнительно.

К.Яр [23a] предположил, что в нейтральных слабокислых растворах при реакции $\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HMoO}_6^- + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ образуется ион HMoO_6^- , который димеризуется при выпадении, например, соли $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В согласии с этим Л.Чань [24] уточнил, что диоксодипероксомолибдаты являются продуктами димеризации в растворе по схеме $2\text{MoO}_2(\text{O}-\text{O}) \cdot (\text{OON})^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + (\text{O}_2)_2\text{OMoOMo}(\text{O}_2)_2^{2-}$, а Ф.Шаво и Г.Тридо [24a] установили, что в сильноокислых растворах Mo(VI) в присутствии перекиси водорода образуется кислота $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{O}_4$. В слабощелочной среде [23a] протекает реакция $\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MoO}_8^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Данные о строении дипероксомолибдатов в растворе противоречивы. В одних работах показано, что в слабокислых растворах существует только мооядерный дипероксоанион MoO_6^{2-} , а в других в аналогичных условиях обнаружен только биядерный анион $\text{Mo}_2\text{O}_{11}^{2-}$. Самое простое объяснение этих противоречий может состоять в том, что в зависимости от способа приготовления раствора в нем образуются либо мооядерные, либо биядерные пероксоанионы, а равновесие между этими формами устанавливается очень медленно. Для проверки этого предположения автор [24б–24г] исследовал растворы, полученные растворением в перекиси водорода молибденовой кислоты $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и порошка металлического молибдена. И в том и в другом случае продуктами растворения являлись пероксомолибденовые кислоты, данные о составе которых легко получить с помощью потенциометрического титрования растворов щелочью. Независимо от способа приготовления раствора и концентрации в нем молибдена кривые титрования имеют два перегиба: первый в области pH 3–8, второй при $\text{pH} \approx 10$. Однако положение первой точки эквивалентности определяется способом приготовления раствора и отвечает нейтрализации иона H^+ на 2 атома Mo в растворе, приготовленном из молибденовой кислоты, и одного иона H^+ на 1 атом Mo в растворе, приготовленном из металлического молибдена. Следовательно, состав дипероксомолибденовой кислоты в первом случае описывается формулой $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$, а во втором — H_2MoO_6 . Значения первых констант диссоциации кислот равны соответственно $1,6 \cdot 10^{-3}$ и $2,5 \cdot 10^{-3}$ (оценка по $\text{pH}_{0,5}$); при $\text{pH} \leq 1,5$ в растворах преобладают недиссоциированные кислоты, а при $\text{pH} \leq 3,5$ — однозарядные анионы $\text{HMo}_2\text{O}_{11}^-$ или HMoO_6^- .

Растворение молибденовой кислоты в перекиси водорода — единственный найденный автором [24б–24г] способ получения раствора, содержащего биядерный анион. Во всех остальных случаях при растворении в перекиси водорода $\text{MoO}_3(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и при добавлении перекиси водорода к растворам молибденовой кислоты, молибдатов натрия или аммония с различными pH образуется только мооядерный анион.

Кривые титрования растворов, содержащих биядерную кислоту, при длительной выдержке растворов не изменяются, а кривые титрования растворов, первоначально содержащих мооядерную кислоту, непрерывно смещаются вплоть до полного совпадения с кривыми титрования $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$. Следовательно, в равновесных растворах пероксомолибденовой кислоты в изученных условиях присутствует практически только биядерная форма. Скорость перехода H_2MoO_6 в H_2Mo_{11} очень мала и тем меньше, чем ниже концентрация молибдена: при содержании последнего 0,01 г-ат/л равновесие устанавливается за 50 сут, а при 0,001 г-ат/л за

это время в биядерную форму переходит лишь 50–60% молибдена. В результате неравновесный мооядерный дипероксомолибдат-ион, образовавшийся в процессе приготовления раствора, остается доминирующей формой в течение длительного времени.

Существованием неравновесного аниона MoO_6^{2-} и равновесного $\text{Mo}_2\text{O}_{11}^{2-}$ объясняется, по-видимому, и тот факт, что Р.Г. Бейлес, впервые изучивший взаимодействие перекисных производных молибдена с органическими соединениями, приписал формулу RuH_2MoO_6 соединению, полученному при добавлении 50 мл 20%-ного раствора перекиси водорода к 20 г молибдата аммония, с последующим приливанием раствора 11 г пиридина в 100 мл воды, а затем 2N серной кислоты до выпадения осадка (при pH 3–4). ИК-спектр этого комплексного соединения, синтез которого был воспроизведен, по [22], автором [11], характеризуется наличием типичских полос иона $(\text{RuH})^+$, а не координированных пиридиновых групп, и, следовательно, его более вероятная формула $(\text{RuH})_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$. Частоты этого соединения в ИК-области спектра (в см^{-1}): 1628 ср., 1607 ср., 1530 ср., 1247 ср., 1197 ср., 940 о.с., 890 о.с., 832 с., 757 с.

Автор [11] получил также соединение $(\text{RuH})_2\text{Mo}_2\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. В работе [25] подобные соединения изображены формулами $(\text{RuH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (А) и $(\text{RuH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ (Б), более правильно отражающими их строение, и приведены спектры их комбинационного рассеяния. Эти данные представлены в табл. 2. Структура этих соединений была установлена авторами [26, 26a]. Первое соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 22,494 \pm 0,010 \text{ \AA}$, $b = 7,192 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 17,214 \pm 0,012 \text{ \AA}$; $\beta = 140,64 \pm 0,2^\circ$; $V = 1760 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 2,130 \text{ г/см}^3$; пр.гр. $C2/c$. Второе соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 6,587 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 7,620 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c = 10,903 \pm 0,009 \text{ \AA}$; $\alpha = 105,22 \pm 0,3^\circ$, $\beta = 117,39 \pm 0,3^\circ$, $\gamma = 100,49 \pm 0,3^\circ$; $Z = 1$; $\rho_{\text{выч}} = 2,192 \text{ г/см}^3$; пр.гр. $P1$.

Анионы соединений А и Б схематически представлены на рис. 27. Анион первого соединения состоит из двух бипирамид с общей вершиной. Атом O_M занимает позицию лиганда $L_{\text{экв}}$. Анион второго соединения состоит из двух бипирамид с общим ребром. Бипирамиды сочленяются двумя

Таблица 2

Линии КР-спектров производных пероксомолибдата
с O_2 : $\text{Mo} = 2$: 1 [25]

$(\text{RuH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	$(\text{RuH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	Отнесение
910(10)	910(10)	$\nu_1(\text{O}-\text{O})$
536(5)	536(5)	$\nu_2(\text{MoO}_2)_s$
570(3)	570(3)	$\nu_3(\text{MoO}_2)_{as}$
	874(4)	$\nu(\text{H}_2\text{O}_2)$
943(4)	943(4)	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$
320 сл.	320 сл.	$\delta(\text{Mo}=\text{O})$
353 сл.	353 сл.	

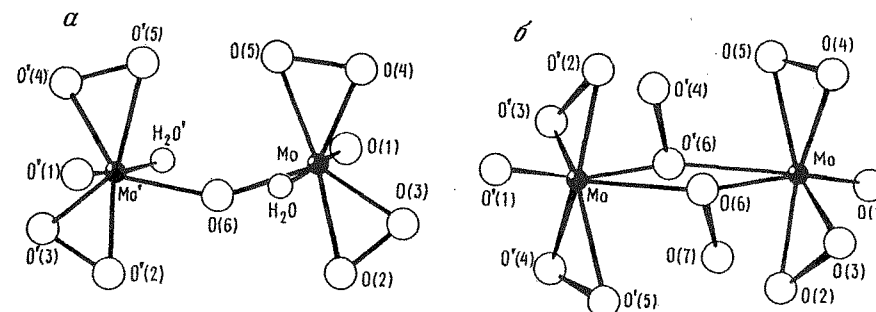


Рис. 27. Схематическое изображение анионов $[\text{O}(\text{OH})_2(\text{O}-\text{O})_2\text{MoOMo}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})\text{O}]^{2-}$ (а) и $[\text{O}(\text{O}-\text{O})_2\text{Mo}(\text{OOH})_2\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2\text{O}]^{2-}$ (б) [26]

группами $>\text{OOH}$, занимающими позиции $L_{\text{экв}}$ и $L_{\text{акс}}$. Координационное число молибдена в этих соединениях равно 7. Основные данные о геометрии координационного полиэдра молибдена в соединениях А и Б представлены в табл. 3.

2,2'-Дипиридил образует [26б] с молибденовой кислотой в присутствии перекиси водорода соединение $\text{dipyH}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$, для которого ранее была предложена эмпирическая формула $\text{dipyH}_2\text{MoO}_6$ [27]. Для дипиридилового производного в ИК-спектре имеются частоты 570, 730, 858 и 940 см^{-1} , близкие к приведенным выше для пиридиновых производных.

Авторами [26б, 27] был синтезирован ряд других пероксомолибдатов органических оснований. Для некоторых из них была определена молекулярная масса и изучена электропроводность их водных растворов. Способ синтеза защищен авторским свидетельством [28].

Таблица 3

Геометрия координационного полиэдра молибдена в соединениях
 $(\text{RuH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (А) и $(\text{RuH})_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ (Б)
[26, 26a]

Связь	длина, \AA	
	А	Б
Mo—O (1)	1,674 (7)	1,669 (6)
Mo—O (2)	1,955 (7)	1,948 (6)
Mo—O (3)	1,961 (8)	1,925 (6)
Mo—O (4)	1,961 (7)	1,920 (6)
Mo—O (5)	1,977 (8)	1,954 (6)
Mo—O (6)	1,917 (7)	2,047 (6)
		2,391 (6)
Mo—H ₂ O	2,445 (7)	
O (2)—O (3)	1,480 (11)	1,473 (10)
O (4)—O (5)	1,480 (11)	1,466 (10)
O (6)—O (7)		1,458 (10)
Валентный угол	148,55° (0,17)	110,15° (0,12)
Mo—O (6)—Mo		

Дикалий-μ-оксо-бис (оксидипероксоаквомолибден (VI)) дигидрат

Соль валового состава $K_2Mo_2O_{11} \cdot 4H_2O$, кристаллизующаяся в виде желтых иголок, была впервые получена авторами [29] при охлаждении раствора димолибдата $K_2Mo_2O_7 \cdot H_2O$ в 30%-ной перекиси водорода, нагретого на водяной бане.

Автором [11] $K_2Mo_2O_{11}$ был получен с тремя молекулами кристаллизационной воды. Соединение диамагнитное и, следовательно, содержит молибден в шестивалентном состоянии. Данные ИК-спектроскопии твердого и растворенного в окиси дейтерия препаратов показали, что соединение биядерное (табл. 4). На основании этих данных, если принять, что перекисная группа присоединена "сбоку" к молибдену, то наиболее вероятная структура та, в которой две группы MoO_5 соединены одним атомом кислорода. Если считать, что каждая перекисная группа соединена двумя связями с атомом молибдена, то получится октаэдрическая конфигурация. Связь $Mo-O-Mo$ должна быть нелинейной. Эти выводы автора [11] были подтверждены рентгеноструктурными исследованиями автора [30].

Автором [29] $K_2Mo_2O_{11}$ был получен с четырьмя молекулами воды, двумя во внутренней сфере комплекса и двумя во внешней сфере: $K_2[(H_2O)(O_2)_2OMoOMo(O_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$. Соль была приготовлена при добавлении на холоду 10 мл 30%-ного водного раствора перекиси водорода к раствору 5 г молибдата калия, растворенного в 100 мл воды. При добавлении по каплям 1,5 мл концентрированной соляной кислоты, а затем 1 М раствора соляной кислоты до превращения первоначального красного цвета раствора в слабо-желтый выпадали игольчатые кристаллы желтого цвета указанного выше состава. Анализ кристаллов на молибден проводили в виде молибдата свинца по Фогелю, анализ на калий — пропусканием раствора через катионообменную смолу, насыщенную водородными ионами, с последующим титрованием стандартным раствором гидроокиси натрия; перекисный кислород определяли перманганометрически. Методами рентгеноструктурного анализа монокристалла и порошка было установлено [30], что кристаллы принадлежат к триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 10,086 \text{ \AA}$, $b = 11,444 \text{ \AA}$, $c = 6,257 \text{ \AA}$; $\alpha = 108,14^\circ$, $\beta = 109,42^\circ$, $\gamma = 88,49^\circ$; пр.гр. $P1$; $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 2,66 \text{ г/см}^3$. Соль в целом не изоморфна с аналогичной вольфрамовой солью, но изоморфны их анионы. Средние значения длин связей (\AA): $Mo-O(3) 1,96$;

$Mo-O(6) 1,93$; $Mo-O(1) 1,66$; $Mo-O_{H_2O} 2,45$; $O-O 1,48$. Угол $Mo-O-Mo$ равен $136,1^\circ$. Строение аниона $Mo_2O_{11}^{2-}$ уже было приведено на рис. 27, где для пиридиниевого соединения указаны несколько отличающихся от приведенных выше значений длин связей и угла.

Магнитный момент $K_2Mo_2O_{11} \cdot 4H_2O$ равен $0,4\mu_B$. Столь низкое значение указывает на отсутствие спиновой компоненты [30a].

Электропроводность водного раствора $K_2Mo_2O_{11} \cdot 4H_2O$ при 25°C равна $144 \text{ см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль}$ [30a]. Прямое определение молярности в эвтектической смеси лед-вода-нитрат калия показало, что анион биядерный [30б]. Анион $[Mo_2O_{11}(H_2O)_2]^{2-}$ отличается от аниона $[V_2O_{11}]^{4-}$ не только стехиометрически (см. рис. 13), но и не изоморфен с ним [30в].

Спектр ЭПР $K_2Mo_2O_{11} \cdot 4H_2O$ представляет собой анизотропный сигнал с $g_{\perp} = 1,987$ и $g_{\parallel} = 2,056$ [31]. Приведены данные [22a] о термическом разложении $K_2Mo_2O_{11} \cdot 4H_2O$. На кривой нагревания этого соединения, снятой методом ДТА, наблюдаются три термических эффекта. Из них два — последовательные эндоэффекты при 65 и 85°C обусловлены удалением внешнейсферной и внутрисферной воды. Выделение кислорода при 160°C сопровождается взрывом. Этому процессу на кривой ДТА отвечает экзотермический эффект. Для определения значения теплового эффекта разложения этой соли использовалась реакция с перманганатом калия в кислом растворе. Найдено $78,3 \text{ ккал/моль}$. По кривой выделения кислорода при разложении $K_2Mo_2O_{11} \cdot 4H_2O$ в воде при 45 , 65 и 75°C вычислены средние значения константы скорости разложения, энергии активации и температурного коэффициента. Кинетика разложения изучалась также с добавлением к бидистилляту серной кислоты и щелочи. Приводятся также сведения [22a, 32, 33] о двух "фантастических" пероксомолибдатах калия валового состава $K_4Mo_2O_{11} \cdot 3H_2O$ и $K_4Mo_2O_{11} \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$, рассматриваемых как $K_2MoO_6 \cdot K_2MoO_5 \cdot 3H_2O$ и $K_2MoO_6 \cdot K_2MoO_5 \cdot 2H_2O$.

Известны натриевая и бариевая соли валового состава $Na_2Mo_2O_{11} \cdot 2H_2O$ и $BaMo_2O_{11} \cdot 4H_2O$. Для первой автор [25] снял ИК-спектр и показал, что она отвечает формуле $Na_2Mo_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2$. Характеристические линии КР-спектра следующие:

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
865(10)	$\nu(O-O)$	958(10)	$\nu(Mo=O)$
535(7)	$\nu_s(MoO_2)$	324	$\nu(Mo=O)$
584(7)	$\nu_{as}(MoO_2)$	353(7)	
		220 сл.	

Бариевая соль $BaMo_2O_{11} \cdot 4H_2O$ была получена авторами [27] при добавлении раствора уксуснокислого бария к раствору парамолибдата аммония состава $(NH_4)_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$, или $(NH_4)_5[HM_6O_{21}] \cdot 6H_2O$, в 30%-ном растворе перекиси водорода. При растворении $BaO \cdot 8MoO_3 \cdot 18H_2O$ в 30%-ном растворе перекиси водорода получено соединение $BaMo_2O_{11} \cdot 6H_2O$ [29].

Автором [33a] было установлено, что истинная формула парамолибдата аммония $(NH_4)_2Mo_7O_{24}$ и что при взаимодействии этой соли с перекисью водорода можно получить аммонийную соль состава $(NH_4)_2Mo_{11} \cdot 2H_2O$. Для ее синтеза растворяют 10 г парамолибдата в 7,5 мл 9 М H_2O_2 ,

Таблица 4

Колебательный спектр $K_2Mo_2O_{11}$ в ИК-области (см^{-1}) [11]

$K_2Mo_2O_{11}$		Отнесение	$K_2Mo_2O_{11}$		Отнесение
в твердом состоянии	растворенное в D_2O		в твердом состоянии	растворенное в D_2O	
971 с.	961 с.	$\nu(Mo=O)$	700 с.		$(Mo-O-Mo)_{as}$ $(Mo-O-Mo)_s$
961 с.			580		
953 с.			353		
861 с.	862 с.	$\nu(O-O)$	292		Деформ.
847 с.			245		

добавляют 38 мл NH_4OH (0,2475 N), охлаждают льдом и высаливают этиловым спиртом. Потенциометрическими, кондуктометрическими и колориметрическими исследованиями было показано, что аммонийная соль образуется в растворе при взаимодействии перекиси водорода с другими изополимолибдатами формулы $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3\text{O}_{10}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$.

Авторы [336] показали возможность существования в системе $\text{M}^+ - \text{MoO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_3$ или K) целого ряда кристаллических многоядерных пероксомолибдатов: некоторые довольно устойчивые, другие разлагаются при комнатной температуре в течение нескольких минут

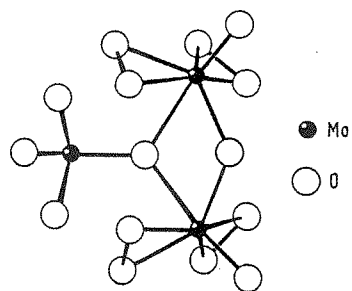


Рис. 28. Схематическое изображение аниона $[\text{Mo}_3\text{O}_7(\text{O}-\text{O})_4]^{4-}$ [336]

после их приготовления. Среди устойчивых был получен пероксомолибдат аммония с отношением $\text{O}_a : \text{Mo} = 1,33$ формулы $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_3\text{O}_7(\text{O}-\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Схематическое изображение его аниона представлено на рис. 28. Соединение было получено из щелочных (pH 8,3–9,2) водных растворов молибдата аммония с $[\text{Mo}] = 3,5$ М и отношением $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Mo} = 0,7 \div 1,2$.

Кристаллы принадлежат к триклинной сингонии; пр.гр. $P\bar{1}$; параметры элементарной ячейки: $a = 8,56$ Å, $b = 13,22$ Å, $c = 8,52$ Å; $\alpha = 105^\circ 2'$, $\beta = 105^\circ 2'$, $\gamma = 104,9^\circ$; $Z = 2$. Кристаллы состоят из катионов аммония, анионов $\text{Mo}_3\text{O}_7(\text{O}-\text{O})_4^{4-}$ и молекул кристаллизационной воды. Три атома молибдена находятся на вершинах равностороннего треугольника, основание которого равно 3,37 Å. Один атом молибдена окружен четырьмя атомами кислорода, образующими тетраэдр. Один из атомов кислорода этого тетраэдра служит мостом к двум другим атомам молибдена. Последние связаны с семью атомами кислорода, из которых четыре в виде двух пероксодгрупп образуют пентагональную бипирамиду, характерную для многих пероксокомплексов переходных металлов. Расстояние $(\text{O}-\text{O})_{\text{пер}}$ в соединении равно 1,47–1,49 Å.

Интересно отметить, что в подобной же системе $\text{K}^+ - \text{MoO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при том же pH получается [33в] устойчивое соединение с другим отношением ($\text{O}_a : \text{Mo} = 1,6$) — $\text{K}_6[\text{Mo}_5\text{O}_{10}(\text{O}-\text{O})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Соединение было получено из щелочных водных растворов (pH 8,0–9,0) молибдата калия. 3,60 г молибдата растворяли в 10,0 мл воды, охлаждали раствор до 10°C и медленно, при перемешивании добавляли 2,2 мл 8 М азотной кислоты и 2 мл 30%-ной перекиси водорода. Кристаллы желтого цвета выпадали при выдерживании раствора в течение часа при комнатной температуре. Для определения их структуры съемка монокристаллов велась при -100°C . Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии. Па-

раметры элементарной ячейки при $+25$ и -100°C (в квадратных скобках) следующие: $a = 15,320(6)$ [15,364(4)] Å, $b = 12,722(4)$ [12,784(3)] Å, $c = 13,956(5)$ [13,977(4)] Å; $\beta = 92,47(3)^\circ$ [92,44(2)°]; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 2,96$ г/см³; пр.гр. $P2_1n$ (№14); длина связи $\text{O}-\text{O}$ равна 1,484 Å.

Кристаллы состоят из катионов калия, анионов декаоксооктапероксопентамолибдата и молекул воды. Анион можно рассматривать как состоящий из двух диаквотриоксотетрапероксомолибдатов анионов $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}-\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и одного молибдатного аниона $[\text{MoO}_4]^{2-}$ таким образом, что четыре координированные молекулы воды замещены четырьмя атомами кислорода молибдатного аниона. Следовательно, анион декаоксооктапероксопентамолибдата образован одним атомом молибдена с тетраэдрической координацией и четырьмя атомами молибдена с пентагональной бипирамидальной координацией кислорода. Четыре из семи атомов кислорода в каждой пентагональной бипирамиде происходят от пероксодгрупп. Симметрия полианиона D_2 . Каждый из пяти атомов кислорода в тетраэдрическом полиэдре связан с разными атомами молибдена. Остальные четыре атома кислорода спарены. Таким образом, геометрия аниона представлена центральным тетраэдром, вершины которого связаны с четырьмя пентагональными бипирамидами. Экваториальная плоскость бипирамид образована двумя пероксодгруппами и одним атомом кислорода. Вершины заняты атомами кислорода. Атом молибдена расположен на расстоянии 0,316–0,364 Å от экваториальной плоскости.

При сравнении анионов оксапероксопентамолибдата и тетрапероксотримолибдата видно, что оба содержат фрагменты $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}-\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{MoO}_4]^{2-}$, но в гептаоксотетрапероксотримолибдатном анионе один атом кислорода $[\text{MoO}_4]^{2-}$ замещает две молекулы воды.

В 1986 г. авторами [33г] получен пероксокомплекс молибдена нестехиометрического состава $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{22} + x(\text{O}-\text{O})_{12} - x] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ с отношением $\text{O}_a : \text{Mo} = 1,2$, в котором $x = 0,66$. Он состоит из катионов аммония, кристаллизационной воды, анионов додекапероксодекамолибдата (VI), частично замещенных анионами ундека- или декапероксомолибдата (VI). По-видимому, это тот комплекс, которому А. Ханссон [33д] приписал формулу $2(\text{NH}_4)_2 \cdot 0,5\text{MoO}_3 \cdot (5-x)0,9\text{H}_2\text{O}$, где $x < 1,5$.

Анион $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{22}(\text{O}-\text{O})_{12}]^{8-}$ центросимметричный, и его можно рассматривать состоящим из витка четырех полиэдров монопероксокомплекса $\text{MoO}_5(\text{O}-\text{O})$ с полиэдром дипероксокомплекса $\text{MoO}_3(\text{O}-\text{O})_2$, связанным со всеми четырьмя полиэдрами $\text{Mo}_5(\text{O}-\text{O})$. Все полиэдры пентагонально-бипирамидальные и окружены семью атомами кислорода. Атом молибдена отдален от экваториальной плоскости на 0,28–0,37 Å. Все пероксодгруппы соединены "сбоку" молибденовых атомов.

Кристаллы комплекса имеют вид усеченных гексагональных призм желтого цвета. Они получены при растворении 3,72 г гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 2,80 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и 1,50 мл воды. Смесь перекиси водорода и воды подкисляли предварительно 8 М азотной кислотой до pH 2,8–3,0. Кристаллы выращивали из раствора при 20°C в течение суток. Следует отметить, что из слабокислых растворов гептамолибдата аммония в перекиси водорода при некотором отклонении от приведенной прописи могут выпасть еще три твердые фазы с отношением $\text{O}_a : \text{Mo} = 1,2$, структура которых не определена. Съемка моно-

кристалла проводилась при -100°C . Параметры элементарной ячейки: $a = 12,726(3) \text{ \AA}$, $b = 18,722(4) \text{ \AA}$, $c = 12,530(4) \text{ \AA}$; $\beta = 110,50(2)^{\circ}$; $Z = 2$; пр. гр. $P 2_1/c$; $\rho_{\text{выч}} = 2,521 \text{ г/см}^3$; длина связи O—O равна $1,416(6) - 1,487(6) \text{ \AA}$.

Монопероксокомплексы молибдена $M_2[\text{MoO}_3(\text{O}—\text{O})]$

Соединения эмпирического состава $M_2\text{MoO}_5$ якобы были получены при нейтрализации щелочами растворов молибденовой кислоты, содержащих перекись водорода. В частности, калиевую соль получали [20а] при добавлении раствора углекислого калия к сухой молибденовой кислоте или при добавлении молибдата калия и избытка КОН при комнатной температуре к 30%-ному раствору перекиси водорода с последующим высаливанием этиловым спиртом [20б] или при добавлении избытка 12%-ного раствора перекиси водорода к молибдату калия, растворенному в минимальном количестве воды с последующим высаливанием этиловым спиртом. Измерены степень и скорость гидролиза калиевого производного [33е, 33ж].

В последующих работах [14, 17а, 17б, 22а, 31–34], однако, не были приведены достаточные доказательства существования этих соединений. Авторы обзора [21] пишут, что по данным, опубликованным до 1964 г., "нет ясности, насколько достоверны полученные результаты". В последующих за 1964 г. работах, например [14, 34], образование соединения $\text{SrMoO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ не доказано, так как в них не приводятся даже данные химического анализа. То же самое можно утверждать о соединениях состава HgMoO_5 [17а] и PbMoO_5 [17б]. В работе [22а] утверждается, что методом потенциометрического титрования при взаимодействии молибдата калия и 5%-ной перекиси водорода в интервале pH 11,5–12,5 обнаружен пероксомолибдат светло-желтого цвета состава $\text{K}_2\text{MoO}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x < 0,5^*$. Это соединение якобы устойчиво в течение трех месяцев и при хранении в эксикаторе полностью обезвреживается. Соединение характеризуется в ИК-области спектра частотами 850, 910 и 950 см^{-1} , приспанными колебаниям связи O—O. Оно разлагается при 170°C . Тепловой эффект разложения при реакции в кислом растворе равен $18,5 \text{ ккал/моль}$. По кривой разложения в воде $\text{K}_2\text{MoO}_5 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ вычислены средние значения скорости разложения, энергии активации и температурного коэффициента. Казалось, что в работе [22а] достаточно доказана индивидуальность этого соединения, но отсутствие структурных данных не позволяет утверждать, что этой работой вопрос решен окончательно.

Во избежание недоразумений при дальнейшем рассмотрении сведений о пероксокомплексах молибдена следует здесь отметить, что существуют ковалентные комплексы органических соединений с перекисью молибдена валового состава MoO_5 со строением $\text{MoO}(\text{O}—\text{O})_2$. Последняя выступает в качестве люисовой кислоты. В водном растворе она становится кислотой протондонорного типа и не координирует анионы. Описанию ковалентных комплексов с перекисью $\text{MoO}(\text{O}—\text{O})_2$ в книге посвящена отдельная глава.

*При указанном значении pH могут существовать только K_2MoO_4 и продукты его разложения или $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Примеч. рецензента Г.М. Вольдмана.

Перекисные соединения молибдена с соотношением $\text{O}_a:\text{Mo} < 1$

Структура перекисного комплекса молибдена с $\text{O}_a:\text{Mo} = 0,5$ была изучена авторами [35, 36]. Они получили это соединение при добавлении перекиси водорода к 1 М раствору молибдата калия до достижения отношения $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Mo} = 0,4$. Значение pH поддерживали равным 7,5 добавлением азотной кислоты. При медленном испарении этого раствора выпадали хорошо образованные кристаллы, которым был вначале приписан эмпирический состав KMoO_4 , а затем правильный состав $\text{K}_4[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)_2]$. Кристаллы принадлежат к тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 8,304 \text{ \AA}$, $c = 22,413 \text{ \AA}$; пр. гр. $P 4_{22}$; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 3,421 \text{ г/см}^3$.

Анион $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)_2]^{4-}$ схематически изображен на рис. 29. Это, несомненно, новый тип пероксокомплекса. Каждая пероксогруппа координирована со всеми четырьмя атомами молибдена, которые имеют координационное число 6. Любопытно отметить, что соединения эмпирического состава $\text{NH}_4\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaMoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ряда других металлов, как, например, меди, таллия, серебра и ртути такого же эмпирического состава, были получены в конце прошлого века Е. Пешаром [37]. Но в этой работе детально не описаны способы их получения, и поэтому автору [35] не удалось воспроизвести их синтез. То же самое можно сказать о соединении эмпирического состава $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$, полученном автором [38]. Что касается соединения $\text{H}_4\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, описанного в [37], оно, по данным [39], имеет в самом деле формулу $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{29-x} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $0,5 > x > 0$. Соединение это кристаллизуется в моноклинной системе с $a = 10,7 \text{ \AA}$, $c = 30,0 \text{ \AA}$; $\beta = 106^{\circ}$; $Z = 4$; пр. гр. $C_2b-P 2_1/c$.

Соединение $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{26} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ было открыто в конце прошлого века авторами [40]. Они его называли аммонийдиизогептамолибдатом. Структура перекисного комплекса последнего типа с отношением $\text{O}_a:\text{Mo} \approx 0,3$ была установлена для калиевого производного авторами [36, 41, 42]. Кристаллы $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, которым ранее [41] было приписано 9, а не 8 молекул кристаллизационной воды, были получены [42] по способу, предложенному авторами [43]. 1 мл 8 М раствора соляной кислоты и 1,75 мл 6 М раствора перекиси водорода были добавлены к 20,0 мл 1,3 М раствора молибдата калия. pH был скорректирован до 6,2. Из желтого раствора при упаривании при температуре ниже 20°C выпадали желтые прутикообразные кристаллы, которые при химическом анализе показали наличие девяти молекул воды. Однако на основании данных рентгеновского анализа авторы [41] приписали соли 8 молекул кристаллизационной воды. Кристаллы принадлежат к орторомбической сингонии: $a = 8,487(2) \text{ \AA}$, $b = 19,047(5) \text{ \AA}$, $c = 19,974(5) \text{ \AA}$; $\rho_{\text{выч}} = 3,01 \text{ г/см}^3$; пр. гр. $C 2_{22}$. Схематическое изображение аниона $[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2]^{6-}$ представлено на рис. 30, а на рис. 31 — конфигурация окружения семикоординационного атома молибдена в этом анионе. Состав октагидрата описывается точнее формулой $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{22-x}(\text{O}_{2+x})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0,33$. Из такого же раствора, в котором отношение $\text{O}_a:\text{Mo} = 0,1 \div 0,8$ при pH 5,8–6,8, но при температуре выше 27°C , предпочтительно при 35°C , выпадает моноклинная модификация комплекса с десятью молекулами кристаллизационной воды — $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [44]. Кристаллы этого гидрата тоже желтого

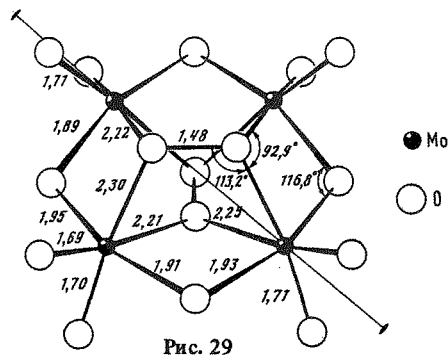


Рис. 29. Схематическое изображение аниона $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{O}-\text{O})_2]^{4-}$ [36]



Рис. 30. Схематическое изображение аниона $[\text{Mo}_7\text{O}_{41}(\text{O}-\text{O})_2]^{6-}$ [36]

Рис. 31. Конфигурация окружения семикоординированного атома молибдена в анионе $[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}-\text{O})_2]^{6-}$ [36]

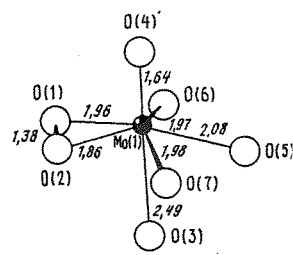
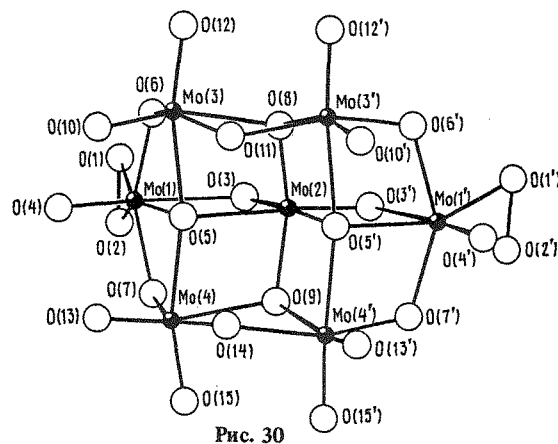


Рис. 31

цвета, как и октагидрата, они также не отвечают точно стехиометрии приведенной выше формулы и содержат некоторое количество анионов дипероксогептамолибдата (VI), монопероксогептамолибдата и оксогептамолибдата. Следовательно, их состав более точно отвечает формуле $K_6Mo_7O_{22+x}(O_2-x) \cdot 10H_2O$, где $x = 0,45$.

Съемка монокристаллов этого соединения была проведена при -100°C . Параметры элементарной ячейки: $a = 16,656(11)$ Å, $b = 10,538(3)$ Å, $c = 19,704(8)$ Å; $\beta = 103,56(3)^{\circ}$; $\rho_{\text{выч}} = 2,89$ г/см³; пр. гр. $P 2_1/c$.

Структура аниона дипероксогептамолибдата подобна структуре аниона гептамолибдата с той только разницей, что два концевых атома кислорода замещены пероксогруппами. Анион построен из пяти атомов молибдена с октаэдрической координацией по отношению к кислороду и из двух атомов молибдена с пентагонально-бипирамидальной конфигурацией тоже по отношению к кислороду. Длина связи O—O равна 1,472 (17)—1,479 (15) Å.

Среди устойчивых многоядерных пероксомолибдатов, образующихся в системе $M^{+}-Mo(VI)-H^{+}-H_2O_2-H_2O$, кроме соединения $K_6[Mo_7O_{21} \cdot (O-O)_2(H_2O)]$, синтезированного авторами [41], были получены [336] соединения с отношением $O_a:Mo = 0,3 \div 0,2$. Первое соединение формулы $K_5[Mo_7O_{21}(O-O)_2(OH)] \cdot 6H_2O$ было выделено из среднекислых растворов молибдата калия с $pH\ 3,0-3,5$ и $[H_2O_2] : [Mo] = 0,3 \div 1,0$. Кристаллы

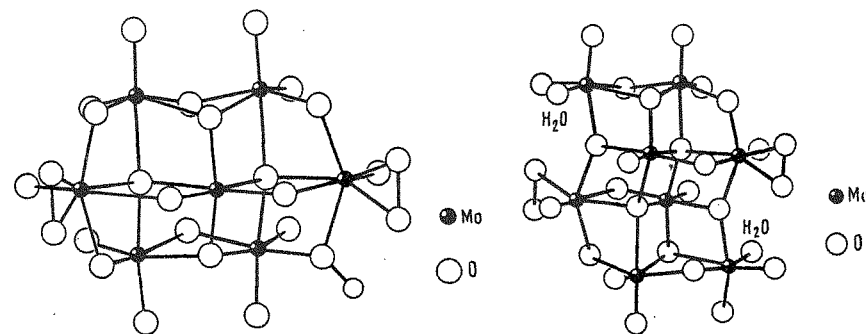


Рис. 32. Схематическое изображение аниона $[\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{O}-\text{O})_2(\text{OH})]^{5-}$ [336]

Рис. 33. Схематическое изображение аниона $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ [336]

принадлежат к моноклинной сингонии [33а, 36]; пр. гр. $P 2_1/n$; параметры элементарной ячейки: $a = 17,03 \text{ \AA}$, $b' = 17,42 \text{ \AA}$, $c = 10,25 \text{ \AA}$; $\beta = 98,66^\circ$; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 3,076 \text{ г/см}^3$. Кристаллы состоят из катионов калия, протонированных катионов дипероксогептамолибдата и молекул кристаллизационной воды.

Анион $[\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{O}-\text{O})_2(\text{OH})]^{5-}$ в основном построен, как анион изогептамолибдата, с той лишь разницей, что два атома кислорода с обоих концов аниона изогептамолибдата замещены двумя пероксогруппами так же, как в случае $\text{K}_6[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}-\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [41]. Водородный атом аниона $[\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{O}-\text{O})_2(\text{OH})]^{5-}$ (рис. 32) соединен с атомом кислорода, служащим мостиком между двумя атомами молибдена. Вследствие этого расстояние между этим атомом кислорода и двумя атомами молибдена больше, чем в непротонированном анионе, изображенном на рис. 30. Расстояние $(\text{O}-\text{O})_{\text{пер}}$ равно 1,40–1,43 Å.

Соединение состава $(\text{NH}_4)_4 [\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из кислых водных растворов молибдата аммония (рН 1,5–2,8), к которым добавлены небольшие количества перекиси водорода, $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Mo}] < 0,6$. Кристаллы принадлежат моноклинной сингонии; пр. гр. $P 2_1/a$; параметры элементарной ячейки: $a = 19,799(3) \text{ \AA}$; $b = 7,913(1) \text{ \AA}$, $c = 10,535(2) \text{ \AA}$; $\beta = 114,69(2)^\circ$; $Z = 2$. Кристаллы состоят из катионов аммония, анионов $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ и молекул кристаллизационной воды. Шесть из восьми атомов молибдена аниона связаны с кислородом, образуя октаэдр (рис. 33), остальные два атома молибдена, которые присоединены к пероксогруппе, имеют координационное число 7, образуя пентагональную бипирамиду. Расстояние $(\text{O}-\text{O})_{\text{пер}}$ равно $1,43 \text{ \AA}$.

Авторами [41] были получены соединения общей формулы $K_6Mo_7O_{24-x} \cdot (O_2)_x \cdot 9H_2O$, где $3 > x > 0,5$. Соединение, где $x = 1,30$, кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 16,656 \pm \pm 0,011 \text{ \AA}$, $b = 10,560 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $c = 19,819 \pm 0,007 \text{ \AA}$; $\beta = 103^\circ 90' \pm 0,04'$; пр.гр. $P2_1/c$.

1. *Spitalski E., Funk A.* Ueber die komplizierte homogene Katalyse der Wasserstoffperoxyd durch molybdaensaueres Natrium // *Ztschr. phys. Chem.* 1927. Bd. 126. S. 1–23.
2. *Шпитальский Е., Функ А.* Сложный гомогенный катализ перекиси водорода молибденовоокислым натрием // *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва.* Ч. 4, хим. 1928. Т. 60. С. 47–74.
3. *Кобозев Н.И., Соколов Н.Н.* Экспериментальные исследования промежуточных стадий при катализе. 1. Промежуточные соединения при катализе перекиси водорода молибденовоокислым натрием // *Журн. физ. химии.* 1933. Т. 4. С. 275–294.
4. *Kobosew N.I., Sokolov N.N.* Ueber die Darstellung und die Eigenschaften der Permolybdate Na_2MoO_4 und Na_2MoO_6 // *Ztschr. phys. Chem.* 1933. Bd. 214. S. 321–329.
5. *Космодемьянская Г.В., Хомяков К.Г.* Определение теплоты дегидратации некоторых пересоединений и кристаллогидратов молибдена-6 // *Журн. неорган. химии.* 1959. Т. 4. С. 2242–2248.
- 5а. *Космодемьянская Г.В., Хомяков К.Г.* Косвенный метод определения теплот разложения некоторых перекисных соединений молибдена // Там же. С. 2428–2431.
- 5б. *Космодемьянская Г.В., Хомяков К.Г.* Прямой метод определения теплот разложения некоторых перекисных соединений молибдена и вольфрама // Там же. С. 2432–2435.
- 5в. *Космодемьянская Г.В.* Термохимическое исследование некоторых перекисных соединений молибдена и вольфрама: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1961. 7 с.
6. *Луленок-Бурмакина В.А., Алеева Г.П., Коротченко А.А.* Изучение строения пероксосоединений вольфрама и молибдена методом ИК-спектроскопии // *Журн. структур. химии.* 1972. Т. 13. С. 632–636.
7. *Алеева Г.П., Луленок-Бурмакина В.А.* Изучение строения и реакций разложения пероксосоединений ванадия, молибдена и вольфрама // Тез. докл. на Всесоюз. совещ. по химии неорган. перекисных соединений. Рига: РПИ, 1973. С. 92–92.
- 7а. *Алеева Г.П.* Исследование механизма и строения пероксосоединений фосфора, вольфрама и молибдена: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев, 1969. 20 с.
8. *Меликов П.Р., Писаржевский Л.В.* Исследования над перекисями Зап. Импер. академии наук по физ.-мат. отд-нию. СПб., 1900. Т. 9. С. 28–30.
- 8а. *Melikoff P., Pissarjewski L.* Die Salze der Ueberwolframs und Uebermolybdensauerer // *Berichte.* 1898. Bd. 31. S. 632–636.
9. *Hakki M.* Zur Kenntnis der Permolybdate: Dis. Berlin, 1925 (Manuscript) // *Ztschr. anorg. und allg. Chem.* 1932. Bd. 209. S. 175.
10. *Gleu K.* Rote Permolybdate // *Ibid.* 1932. Bd. 204. S. 67–80.
11. *Griffith W.P.* Studies on transition metal peroxocomplexes. Pt II. Permolybdates and pertungstates // *J. Chem. Soc.* 1963. P. 5345–5350.
- 11а. *Меликов П.* Чувствительная реакция на молибденовую кислоту // *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва.* 1912. Т. 44. С. 608–609.
12. *Архипов А.В.* Система H_2O_2 – CsMoO_4 – H_2O // *Журн. неорган. химии.* 1979. Т. 24. С. 1688–1690.
- 12а. *Younou M.T., Guerschais J.E.* Sur la coexistence des coordinales "peroxo" et "bromo" dans certains composés de molybdene et de tungstene // *Bull. Soc. chim. France.* 1969. N 9. P. 1589–1592.
13. *Богданов Г.А.* Промежуточные продукты при катализе перекиси водорода солями кальция и молибдена // *Журн. физ. химии.* 1956. Т. 30. С. 889–895.
14. *Шербинин В.А.* Пермолибдаты стронция, кальция и кобальта // *Журн. неорган. химии.* 1959. Т. 4. С. 260–261.
15. *Богданов Г.А.* Перекисные продукты в катализе перекиси водорода солями бария и молибдена // *Журн. физ. химии.* 1956. Т. 30. С. 1223–1227.
16. *Шербинин В.А.* Пермолибдаты стронция – промежуточные продукты катализа разложения H_2O_2 солями стронция и молибдена // Там же. 1958. Т. 32. С. 1467–1471.
17. *Богданов Г.А., Савина М.В.* Каталитическое разложение перекиси водорода при совместном действии молибдата натрия и солей элементов подгруппы цинка. II // Там же. 1963. Т. 37. С. 1258–1263.
- 17а. *Богданов Г.А., Савина М.В.* Спектрофотометрические исследования каталитического разложения перекиси водорода в растворе // Там же. 1968. Т. 42. С. 2502–2506.
- 17б. *Курохтина Т.М.* Исследования свойств новых пероксомолибдатов свинца // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1975. Т. 18. С. 1023–1025.
18. *Stomberg R.* The crystal structure of tetramminozine(II)tetraperoxomolibdate(VI) // *Acta chem. scand. A.* 1969. Vol. 23. P. 2755–2763.
19. *Menez A., Patillon F., Guerschais J.E.* Sur quelques tetraperoxomolibdates // *C.r. Acad. sci. C.* 1969. T. 269. P. 1104–1107.
- 19а. *Brown D.H.* The electronic structure of the oxodiperioxooxalate molibdate(VI) and tetraperoxomolibdate(VI) ions // *Inorg. chim. acta.* 1974. Vol. 3. P. 285–287.
- 19б. *Roch M.* Electronic structure and spectroscopic properties of chromium(V), molybdenum(VI) and niobium(V) tetraperoxides // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23. P. 4571–4580.
- 19в. *Вольнов И.И.* Пероксокомплексы ванадия, ниобия, тантала. М.: Наука, 1987. 184 с.
20. *Melikoff P.* Hyperoxide // *Ztschr. anorg. Chem.* 1898. Bd. 18. S. 59.
- 20а. *Beltran M.J.* Peroxomolibdatos // *An. fis. y quim. B.* 1944. Vol. 40. P. 348–357.
21. *Connor J.A., Ebsworth A.V.* Peroxycompounds of transition metals // *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry.* N.Y.: Acad. press, 1964. Vol. 6. P. 316.
22. *Бейлес Р.Г.* Пиридиновые производные пероксомолибденовых и пероксовольфрамовых кислот // *Журн. неорган. химии.* 1961. Т. 6. С. 1612–1615.
- 22а. *Сморгонская Л.Г.* Синтез и исследование пероксомолибдатов калия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1975. 19 с.
23. *Шербинин В.А.* К вопросу о механизме кинетики разложения перекиси водорода в растворе молибдата натрия совместно с другими солями // *Журн. физ. химии.* 1963. Т. 37. С. 1832–1840.
- 23а. *Jahr K.F.* Zur Chemie der Peroxymolybdensaure // *Berichte von Freunden der technischen Hochschule. B.* 1939. S. 91–93. – dem. // *Chem. Zentr.-bl.* 1941. Bd. 112. S. 184–185.
24. *Csanyi L.* Ueber die Reaktion der Molibdat-Ionen und des Wasserstoff-Peroxyd. I. Ueber die Struktur von Peroxymolybdat-Ionen // *Acta sci. hung.* 1958. Vol. 14. P. 69–78.
- 24а. *Chaveau F., Tridot G.* Etude de composés permolybdiques // *Bull. Soc. chim. France.* 1953. N 11/12. P. 1513–1524.
- 24б. *Вольдман Г.М.* Соединения молибдена в слабых кислых перекисных растворах // *Журн. неорган. химии.* 1979. Т. 24. С. 86–90.
- 24в. *Вольдман Г.М.* Научные основы экстракционных процессов глубокого разделения молибдена и вольфрама: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1983. 35 с.
- 24г. *Вольдман Г.М.* Научные основы экстракционных процессов глубокого разделения молибдена и вольфрама: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1983. 341 с.
25. *Griffith W.P., Wickins T.D.* Studies on transition-metal peroxocomplexes. Pt VI. Vibration spectra and structure // *J. Chem. Soc. A.* 1968. N 2. P. 397–400.
26. *Mitschler A., le Carpentier J.M., Weiss R.* The crystal structure of dipyrindinium- μ -oxotetraperoxodioxomolibdate(VI) and dipyrindinium di- μ -hydroperoxotetraperoxodioxomolibdate(VI) // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968. N 20. P. 1260–1261.
- 26а. *Le Carpentier J.M., Mitschler A., Weiss R.* Structure crystalline du oxotetraperoxodioxodiquodimolibdate(VI) de pyridinium et du dihydroperoxotetraperoxodioxodimolibdate(VI) de pyridinium // *Acta crystallogr.* 1972. Vol. 28, pt 4. P. 1288–1298.
- 26б. *Бейлес Р.Г., Бейлес Э.М.* ИК-спектры оксипиридиновых и дипиридиновых производных пероксокислот молибдена и вольфрама // *Журн. неорган. химии.* 1969. Т. 14. С. 1891–1894.
27. *Бейлес Р.Г., Бейлес Э.М.* Пероксомолибденовые производные органических оснований // Там же. 1965. Т. 10. С. 1618–1623.
28. А.с. 163177 СССР. Способ получения пероксомолибденовых производных азотсодержащих гетероциклических соединений / Р.Г. Бейлес, Э.М. Бейлес.
29. *Rosenheim A.* Zur Kenntnis der Permolybdate und Perwolframate und zur Struktur der Perchromate // *Ztschr. anorg. und allg. Chem.* 1932. Bd. 209. S. 175–203.
30. *Stomberg R.* The crystal structure of potassium μ -oxido-bis(oxodiperioxidoaquo)-molibdenum(VI) dihydrate // *Acta chem. scand. A.* 1968. Vol. 22. P. 1076–1090.
- 30а. *Fergusson J.E.* The constitution of the peroxycompound of the vanadium and chromium group // *J. Chem. Soc.* 1962. P. 2136–2141.

306. Griffith W.P. Studies on transition-metal peroxy complexes. Pt III. Peroxy complexes of group IVa, Va, VIa // *Ibid.* 1964. P. 5240–5253.
- 30в. Svensson I.B., Stomberg R. Studies on peroxovanadates // *Acta chem. scand. A.* 1971. Vol. 25. P. 898–910.
31. Сморгонская Г.Л. Изучение дипероксомолибдата калия методом ЭПР // *Журн. общ. химии.* 1975. Т. 45. С. 2745.
32. Сморгонская Г.Л. Свойства пероксомолибдатов калия // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1974. Т. 17. С. 1730–1731.
33. Сморгонская Г.Л. О строении и свойствах пероксомолибдата калия. // *Там же.* 1975. Т. 18. С. 1183–1186.
- 33а. Beltran M.J. La reaction entre los isopolimolibdates y el peroxido de hidrogeno // *An. fis. y quim. B.* 1949. Vol. 45. P. 666–695.
- 33б. Trysberg L., Stomberg R. Studies on peroximolybdates. X. The crystal structure of $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{O}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5[\text{Mo}(\text{O}_2)_2(\text{OH})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_4[\text{MoO}_5\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A preliminary report // *Acta chem. scand. A.* 1981. Vol. 35. P. 823–825.
- 33в. Persdotter I., Stomberg R., Trysberg L. Studies on peroximolybdates. XI. The crystal structure of potassium decaoxooctaperoxopentamolybdate(VI)–water (1/5), $\text{K}_6[\text{Mo}_5\text{O}_{10}(\text{O}_2)_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // *Ibid.* 1986. Vol. 40. P. 1–7.
- 33г. Persdotter I., Stomberg R. Studies on peroxomolybdates. XII. The crystal structure of ammonium dodecaperoxodecamolybdate(VI)–water (1/16), $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_{10}\text{O}_{22}(\text{O}_2)_{12}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ // *Ibid.* P. 83–90.
- 33д. Hansson A., Linqvist I. A study of ammonium permolybdates // *Ibid.* 1949. Vol. 3. P. 1430–1434.
- 33е. Rius A., Martin M. Sobre el grado de hidrolisis de la peroxisales // *An. fis. y quim. B.* 1944. Т. 40. P. 1034–1056.
- 33ж. Rius A., Martin M. Estudio potenciométrico de la velocidad de hidrolisis de las peroxidales // *Ibid.* P. 1057–1113.
34. Шербинин В.А. Кинетика превращения пермольбдатов стронция // *Журн. неорганич. химии.* 1958. Т. 32. С. 1942–1950.
35. Trysberg L., Stomberg R. Studies on peroxidomolybdate. IV. Preparation and crystal structure for a peroxidomolybdate of empirical composition KMoO_4 // *Acta chem. scand. A.* 1968. Vol. 22. P. 2027–2028.
36. Stomberg R., Trysberg L. Studies on peroxomolybdate. VIII. The structure of diperoxotetramolybdate(VI) ion $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)_2]^{4-}$ and of the diperoxoheptamolybdate(VI) ion $[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2]^{6-}$ // *Ibid.* 1970. Vol. 24. P. 2678–2679.
37. Pecharde E. Memoire sur l'acide permolybdique et les permolybdates // *Ann. chim. et phys. Ser. 6.* 1893. Vol. 28. P. 537–565.
38. Moeller G. Ueber das Molekulargewicht der Persulfate und Permolybdate // *Ztschr. phys. Chem.* 1892. Bd. 12. S. 562–565.
39. Hansson A., Lindquist I. A study of ammonium permolybdates // *Acta chem. scand.* 1949. Vol. 3. P. 1430–1436.
40. Mushmann W., Nagel W. Ueber Ozomolybdate // *Berichte.* 1898. Bd. 31(11). S. 1836–1844.
41. Stomberg R. Studies on peroxidomolybdate. III. Unit cell dimensions for two peroxidoheptamolybdates // *Acta chem. scand.* 1968. Vol. 22. P. 2024–2027.
42. Larking I., Stomberg R. Studies on peroxomolybdates. IX. The crystal structure of potassium diperoxoheptamolybdate(VI) octahydrate $\text{K}_6\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2$ // *Acta chem. scand. A.* 1972. Vol. 26. P. 3708–3722.
43. Stomberg R., Trysberg L. Studies on peroxidomolybdates. II. Potassium peroxomolybdates crystallizing from aqueous solutions. A preliminary report // *Ibid.* 1969. Vol. 23. P. 313–317.
44. Persdotter I., Trysberg L., Stomberg R. Studies on peroxomolybdates. XIII. The crystal structure of potassium diperoxoheptamolybdate(VI)–water (1/10), $\text{K}_6[\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ // *Ibid.* 1986. Vol. 40. P. 335–343.

Глава третья

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА СО СМЕШАННЫМИ ЛИГАНДАМИ. ОКСОПЕРОКСОГАЛОГЕНОМОЛИБДАТЫ

Оксопероксофторомолибдаты

Оксопероксофторомолибдаты калия, рубидия, цезия и аммония были открыты в конце прошлого века А. Пиччини [1] при действии перекиси водорода на оксофторомолибдаты. Пероксофторомолибдатам автор приписал формулы $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{RbF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{Cs} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$. Из дальнейшего изложения будет видно, что эти формулы правильнее изображать как оксопероксотетрафторомолибдаты $\text{M}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Пиччини получил также оксопероксотетрафторомолибдат валового состава $\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$.

Оксопероксотетрафторомолибдаты были синтезированы при нагревании раствора оксофторомолибдатов в 4%-ной перекиси с последующим охлаждением. При этом выпадали блестящие игольчатые кристаллы желтого цвета, которые снова растворяли при нагревании в перекиси водорода той же концентрации, а затем давали кристаллизироваться при комнатной температуре. Кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием, сушили, прижимая между листами фильтровальной бумаги. Высушенные кристаллы были устойчивы при хранении на воздухе в течение ряда недель. Они малорастворимы в холодной и хорошо растворимы в горячей воде. При нагревании выше 100°C начинают терять активный кислород и обесцвечиваются. При анализе молибден определяли в виде молибдата серебра, щелочной металл — в виде сульфата, воду — по потере массы при 100°C , фтор — по Пенфильду, активный кислород — перманганатометрически.

Триаммонийфтороксопероксотетрафторомолибдат(VI) был получен при добавлении 7 г фтористого аммония и 35 мл 5%-ного раствора перекиси водорода к раствору, содержащему 10 г гептамолибдата аммония в 5 мл концентрированной фтористоводородной кислоты.

Состав соли $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ был подтвержден авторами [2, 2а], которые определили и ее структуру [3]. Моногидрат оксопероксотетрафторомолибдата калия кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 6,308 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b = 6,274 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 17,935 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $\beta = 98,21^\circ \pm 7$; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 3,00 \text{ г/см}^3$; пр. гр. $P2_1/c$. Анион $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]^{2-}$ схематически представлен на рис. 34, из которого видно, что анион имеет обычную в таких случаях для молибдена форму пентагональной бипирамиды. Атом молибдена координирует по октаэдру четыре атома фтора, атом кислорода и пероксогруппу.

Сравнительное исследование структур моногидрата оксопероксотетрафторомолибдата калия и моногидратов диоксотетрафторомолибдата и оксопентафторомолибдата калия приведено в статье [4]. Оксопероксотетрафторомолибдат калия гидролизуются [2] с образованием F^- , K^+ , H^+ и ионов пероксомолибденовой кислоты [4а].

Состав оксопероксотетрафторомолибдата $[(\text{NH}_4)_3\text{F}][\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$ был подтвержден авторами [5], которые определили его структуру.

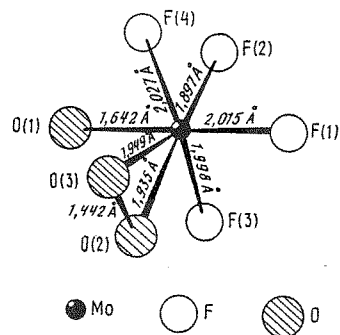


Рис. 34. Схематическое изображение аниона $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]^{2-}$ [3]

Кристаллы желтого цвета принадлежат к орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 16,521(4) \text{ \AA}$, $b = 15,956(4) \text{ \AA}$, $c = 6,793(2) \text{ \AA}$; $\rho_{\text{выч}} = 2,17 \text{ г/см}^3$; $Z = 8$; пр. гр. $Pcca$. Среднее значение длины связи молибдена с перекисным кислородом $1,94 \text{ \AA}$, $\text{Mo}-\text{O}(1) 1,64 \text{ \AA}$, $\text{Mo}-\text{F}_{\text{цис}} 1,99 \text{ \AA}$ и $\text{Mo}-\text{F}_{\text{транс}} 2,03 \text{ \AA}$ в пределах точности выполненного исследования [5] близ-

ки к таковым в структуре $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$. Однако расстояния $\text{O}-\text{O}$ существенно различаются: в первом $1,36$, а во втором $1,44 \text{ \AA}$.

Значения частот ИК-спектра $[(\text{NH}_4)_3\text{F}][\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$, по данным [6], изменяются во времени и в зависимости от условий хранения, что заставило авторов работы [6] высказать предположение об образовании при длительном хранении нового кислородного комплекса, структуру которого трудно расшифровать. Такое предположение объясняет несовпадение данных по ИК-спектру соединения $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, приведенных в работах [7, 8].

При действии 5,5%-ного раствора перекиси водорода на $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и высаливании раствора после сушки этиловым спиртом П.В.Казанецкий [9] получил соль состава $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Такую же соль получил автор [7] при двойной перекристаллизации из

Таблица 5

Колебательные спектры оксопероксофтормолибдатов калия и аммония (см^{-1}) [8]

$\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$		$\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{F}_2]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{F}_2]$	Отнесение
ИК		ИК	КР	
876 сл.	881 (12)	869 о.с.	875 (6)	$\nu_1(\text{O}-\text{O})$
856 с.		854 о.с.		
563 о.с.	568 (8)	535 с.	542 (7)	$\nu_2(\text{MoO}_2)$
597 о.с.	601 (1)	578 с.		$\nu_3(\text{MoO}_2)$
972 о.с.	973 (9)	938 о.с.	950 (10)	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$
953	958			
274 о.с.	263 сл.	283 о.с.		$\delta(\text{Mo}=\text{O})$
501 о.с.	550 (1)	518 о.с.		$\nu(\text{Mo}-\text{F})$
	558 (1)	493 с.		
337 сл.	337 (10)		328 (8)	$\delta(\text{Mo}-\text{F})$
	317 (4)			
	412 (2)			
	358 (2)			
		649 с.		

Таблица 6

Состав, строение, химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия $\text{F}-\text{F}$ для оксопероксофтормолибдатов [11]

Соединение	Вид спектра	Химсдвиг отн. F_2 , м.д.			Константы спин-спинового взаимодействия $\text{F}-\text{F}$, Гц		
		F_A	F_B	F_C	F_A-F_B	F_A-F_C	F_B-F_C
	Синглет	448,3					
	"		502,5				
	AB	457,7	502,8		136		
	AB ₂	462,0	515,5		138		
	ABC	470,2	507,3	557	128	68	42
	AB ₂ C	477,5	520,00	557,7 568,9	130	64	47

6%-ного раствора перекиси водорода соединения $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ИК- и КР-спектры $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$, $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_2]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_2]$, по данным [8], представлены в табл. 5. Они показали, что эти комплексные соединения характеризуются низкой молекулярной симметрией, но никаких определенных выводов об их структуре нельзя сделать, разве что они, кроме перекисного лиганда, содержат группу $\text{Mo}=\text{O}$.

Методом ЯМР ^{19}F был изучен [10] водный раствор соли $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{F}_2]$. В спектре были обнаружены два сигнала с химичес-

Таблица 7

Кристаллохимические характеристики смешанных оксопероксокомплексов молибдена, содержащих во внутренней сфере дипиколлин и фтор

Параметр	$(C_2H_5)_4N[Mo_2O_2(O-O)_2 \cdot (dipic)_2F]$ [14a]	$(NH_4)[MoO(O-O)(dipic)F]$ [14]
a, Å	18,55 (2)	11,15 (2)
b, Å	12,43 (2)	25,26 (4)
c, Å	14,17 (2)	7,56 (1)
β , град	119,1 (3)°	
V, Å ³	2855	2213
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,78	2,08
Z	4	8

кими сдвигами 558,7 и 565,7 м.д. относительно F. Эти сигналы были отнесены к двум неэквивалентным положениям атомов фтора в комплексе. Попытка снять спектр водного раствора соли $K_2[MoO(O-O)F_4]$ оказалась безуспешной из-за ее малой растворимости. При введении перекиси водорода в раствор $(NH_4)_2[MoO_2F_4]$ авторы [11] наблюдали появление в спектре новых сигналов, которые относятся к спектру типа AB_2C . Этот тип спектра обусловлен наличием трех неэквивалентных положений атомов фтора в пентагональной пирамиде. В 7%-ной перекиси водорода соль $(NH_4)_2MoO_2F_4$ превращается в $(NH_4)_2[MoO(O-O)F_4]$. Одновременно в спектре появляются сигналы, которые можно отнести к комплексным анионам $[MoO(O-O)F_3H_2O]^-$ и $[MoO(O-O)_2FH_2O]^-$, а также сигнал от HF. С увеличением концентрации перекиси водорода возрастает интенсивность сигналов оксодипероксофторкомплекса и фтористоводородной кислоты. Таким образом, авторы [11] предположили, что анион $[MoO_2F_4]^{2-}$ реагирует с перекисью водорода с образованием оксопероксотетрафтормолибдата $[MoO(O-O)F_4]^{2-}$ и других форм, которые при взаимодействии еще с одной молекулой перекиси водорода превращаются в свободную HF и $[MoO(O-O)_2FH_2O]^-$.

Таблица 8

ИК-спектры пероксомолибдатов (см⁻¹) [12]

Соединение	$\nu(Mo-O)$
$[(C_2H_5)_4N][Mo_2O_2(O-O)_2(dipic)_2F]$	969 о.с.
$[(CH_3)_4N][Mo_2O_2(O-O)_2(dipic)_2F]$	968 о.с.
$Cs[Mo_2O_2(O-O)_2(dipic)_2F]$	983 с.
$Rb[Mo_2O_2(O-O)_2(dipic)_2F] \cdot 2CH_3CN$	966 о.с.
$K[Mo_2O_2(O-O)_2(dipic)_2F]$	976 о.с.
$Na[Mo_2O_2(O-O)_2(dipic)_2F]$	977 о.с.
$NH_4[MoO(O-O)(dipic)F]$	965 о.с.
$[(C_2H_5)_4N][MoO(O-O)(dipic)Cl]$	950 о.с.

Образование в растворах устойчивых пероксоформ молибдена с числом атомов фтора меньше четырех дало авторам [11] основание для изучения взаимодействия оксифторидов молибдена с перекисью водорода. В табл. 6 даны состав, строение и характеристика всех комплексов, выявленных в растворах оксофторидов, содержащих перекись водорода. Из данных таблицы можно видеть, что при реакции оксофторидов молибдена с перекисью водорода образуется ряд оксопероксофторидов с различным числом атомов фтора в координационной сфере, а также два геометрических изомера со спектрами типа AB_2 и ABC . В работах [11a, 11б] приведены расчеты констант образования оксопероксофторкомплексов молибдена с различным числом атомов фтора.

Авторами [12] выделены μ -фтороксопероксомолибдаты (VI) формулы $M[Mo_2O_2(O-O)_2(dipic)_2F]^-$ ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, [(C_2H_5)_4N]^+, [(CH_3)_4N]^+, dipic-[C_7H_3NO_4]^{2-}$). Эти соединения были получены при растворении в ацетонитриле при нагревании молекулярного соединения $MoO(O-O)(dipic)(H_2O)$ с последующим добавлением раствора фторида щелочного металла или тетраалкиламмония из расчета $Mo : F = 2$. Молекулярное соединение $MoO(O-O)(dipic)(H_2O)$, в свою очередь, было получено по методике, предложенной авторами [13]. При добавлении фторида аммония или хлоридов щелочных металлов вместо фторидов были получены мооядерные, а не даядерные комплексы. Вообще авторы [12] своей работой хотели показать, что молекула воды в соединении $MoO(O-O)(dipic)(H_2O)$ лабильна и может быть заменена фтором или хлором.

В табл. 7 приведены кристаллохимические параметры аммониевого и тетраэтиламмониевого комплексов, принадлежащих соответственно к орторомбической и моноклинной сингониям. Для аммониевого производного приведены данные более поздней работы [14], в которой определена его структура и показано, что мономерный анион имеет пентагонально-бипирамидальную координацию. Длина связи $O-O$ в этом комплексе равна 1,46 Å. В аналогичном тетраэтиламмониевом комплексе [14a] координационный полиэдр также имеет пентагонально-бипирамидальную координацию. Длина связи $O-O$ равна 1,43 Å. В табл. 8 приведены значения характеристических частот комплексов, полученных авторами [12].

$\nu(O-O)$	$\nu_{as}(Mo \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix})$	$\nu_s(Mo \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix})$	$\nu(MoF + dipic)$
900 о.с.	594 о. сл.	573 ср.	483, 451, 443, 418
900 о.с.	592 ср.	578 с.	474, 454, 445, 418
900 о.с.	593 о.сл.	570 сл.	485, 453, 445, 420
905 о.с.	595 ср.	570 о.с.	475, 455, 445, 415
908 о.с.	593 ср.	570 о.с.	475, 455, 448, 417
910 о.с.	595 ср.	571 с.	480, 453, 443, 418
900 о.с.	597 с.	564 о.с.	598 (?)
899 о.с.	594 ср.	570 о.с.	328 (Mo-Cl)

Оксопероксотетрахлоромолибдаты

Оксопероксохлоромолибдаты аммония, рубидия и цезия состава $M_2 [MoO(O-O)Cl_4]$ впервые были получены авторами [15, 16]. По аналогичным методикам соответствующие соединения натрия и калия не образуются. Методик синтеза три; можно исходить: 1) из хлористоводородных растворов соединений пятивалентного молибдена, хлоридов аммония, рубидия и цезия и водных растворов перекиси водорода; 2) из хлористоводородных растворов $MoO_3 \cdot 2HCl$, хлоридов аммония, рубидия и цезия и водных растворов перекиси водорода; 3) из хлористоводородных растворов парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и водных растворов перекиси водорода, так как парамолибдат аммония в отличие от подобных соединений рубидия и цезия легко доступен.

По первой методике 0,01 моля MoO_3 суспендируют в 100 мл 12 М раствора HCl , добавляют 0,01 моля 57%-ного раствора иодистоводородной кислоты и нагревают на песчаной бане. При этом выделяются пары иода и хлористоводородной кислоты, а молибден восстанавливается. Раствор принимает зелено-коричневую окраску. Тогда добавляют по каплям 30%-ный раствор перекиси водорода до тех пор, пока раствор не станет красным. При этом осаждается иод, от которого освобождаются декантацией; затем добавляют хлористоводородный раствор хлорида щелочного металла из расчета 2 моля хлорида на 1 моль молибдена. При насыщении раствора газообразным HCl при $0^\circ C$ выпадают красно-оранжевые кристаллы оксопероксохлоромолибдатов.

По второй методике растворяют $MoO_3 \cdot 2HCl$ в соляной кислоте и добавляют, как и в предыдущем случае, раствор перекиси водорода, раствор хлорида щелочного металла в хлористоводородной кислоте и при необходимости пропускают газообразный HCl , охлаждая предварительно смесь при $0^\circ C$.

По третьей методике, когда исходят из хлористоводородного раствора парамолибдата аммония, также осаждают оксопероксохлоромолибдат при пропускании через этот раствор HCl на холоду после добавления перекиси водорода. Выпавшие кристаллы нельзя перекристаллизовывать из воды, так как они подвержены гидролизу, и нельзя промывать ни этиловым спиртом, ни этиловым эфиром, ни ацетоном, так как эти вещества реагируют с ними. Для установления состава соединений их промывают концентрированной хлористоводородной кислотой или просто отделяют от маточного раствора без промывания фильтрованием через фильтр с пористой стеклянной перегородкой и сушат в вакуум-эксикаторе над едким натром. В отсутствие влаги оксопероксохлоромолибдаты очень устойчивы. При химическом анализе активный кислород определяют перманганатометрически или иодометрически, молибден — вольмометрически, хлор — аргентопотенциометрически, аммоний — по Кьельдалю, рубидий и цезий — в виде хлорстаннатов. Найденный состав отвечал формуле $M_2 [MoO(O-O)Cl_4]$. Соли такого состава гидролизуются с образованием Cl^- , M^+ , H^+ и ионов пероксомолибденовой кислоты состава, по-видимому, отвечающего формуле $(HMo_2O_6)H(Mo_2O_{11}) \cdot 3H_2O$. Оксопероксохлоромолибдаты кристаллизуются в кубической сингонии с параметрами, указанными в табл. 9.

Таблица 9

Кристаллохимические характеристики оксопероксохлоромолибдатов [16, 17]

Соединение	$a, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$\rho_{\text{выч}}$	Z
$(NH_4)_2 [MoO(O-O)Cl_4]$	$9,77 \pm 0,01$	932,6	2,29	4
$Rb_2 [MoO(O-O)Cl_4]$	$9,84 \pm 0,01$	952,8	3,20	4
$Cs_2 [MoO(O-O)Cl_4]$	$10,18 \pm 0,01$	1055,0	3,47	4

Таблица 10

Колебательные спектры оксопероксохлоромолибдатов (см^{-1}) [19]

$(NH_4)_2 [MoO(O-O)Cl_4]$	$Cs_2 [MoO(O-O)Cl_4]$		Отнесение
ИК	ИК	КР	
891 с.	882 с.	889 (12)	$\nu_1 (O-O)$
533 с.	532 с.	538 (3)	$\nu_2 (MoO_2)$
585 с.	585 с.	589 (1)	$\nu_3 (MoO_2)_{as}$
954 о.с.	933 о.с.	930 (6)	$\nu (Mo-O)$
919 о.с.	918 о.с.	927 (3)	
249 сл.	222 сл.	229 (3)	$\delta (Mo-O)$
324 с.	322 с.	328 (10)	$\nu (Mo-Cl)$
310 с.	304 с.	301 (5)	
		193 (5)	$\delta (Mo-Cl)$

Авторы [16] сняли ИК-спектр полученных соединений, но в такой области, где не появились ни характеристические частоты колебания связи $O-O$, ни связи $Mo-Cl$. Е. Вендлинг [17, 18] снял и расшифровал ИК-спектр аниона $[MoO(O-O)Cl_4]^{2-}$ в области $4000-33 \text{ см}^{-1}$ и получил данные, которые были уточнены В. Гриффитом [19] (табл. 10).

Е. Вендлинг [20] при низкотемпературном исследовании концентрированных растворов хлороксопероксомолибдатов в соляной кислоте ($2 < C < 12 \text{ M}$) в видимой и ультрафиолетовой областях спектра обнаружил характеристическую полосу поглощения при 400 мкм, отвечающую аниону $[MoO(O-O)Cl_4]^{2-}$.

По данным А.П. Филиппова [20а], в системе $Mo^{VI}-H_2O_2-HCl-H_2O$ возможно существование комплекса $[Mo(O-O)(OH)_2Cl_2]$.

Приводится [18] интересное сопоставление спектральных данных оксопероксохлоромолибдатов Mo , Nb , Ta и Ti и рассматривается их возможная симметрия и гибридизация. Однако, по мнению автора [19], эти данные являются дискуссионными и поэтому здесь не приводятся.

Оксопероксокарбоксилатомолибдаты

В.П. Гриффит и А.К. Денгель [20б] установили, что карбоксилатные лиганды, образующие с металлом пятичленные кольца (оксалат, цитрат, тартрат, тартранат, гликолят, т.е. 1,3,4,5-тетрагидроксоциклогексанкарбо-

ксилат), дают при реакции с перекисью водорода, как правило, устойчивые комплексы с пероксолигандом. Карбоксилаты, не образующие с металлом подобные циклы (ацетат, адипат, сукцинат, салицилат и тиосалицилат), дают с перекисью водорода молекулярные соединения. Ненасыщенные кислоты, способные к образованию пятичленных циклов (миндальная, трифенилмолочная и др.), не образуют устойчивых комплексов с пероксо-молибденовым ионом, что, по-видимому, обусловлено способностью ароматических колец этих кислот оттягивать электронную пару.

Авторы [206] наблюдали, что образование пероксокомплексов с карбоксилатным лигандом зависит от отношения металл/карбоксилат, как в случае с оксалато- и тартратолигандами, или от концентрации перекиси водорода в растворе, как в случае с оксалатолигандом. Во всех случаях образование пероксокарбоксилатного комплекса зависит в основном от pH реакционной смеси. Например, с оксалато-, цитрато-, немостиковым тартрато-, тартранато-, малато- и гликолатолигандами пероксокомплекс образуется при естественном pH смеси растворов карбоксилата и перекиси водорода, а с мостиковым тартрато- и хинатолигандами pH следует регулировать. Высокий pH (7–8) приводит к образованию неустойчивого аниона $[M(O_2)_4]^{2-}$ (M – переходный металл), а не пероксокарбоксилато-комплекса. Низкий pH (2–3) приводит к очень устойчивым анионам $[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$. Скорость образования пероксокарбоксилатомолибдатов выше, чем таковая пероксокарбоксилатовольфраматов.

Оксопероксо- и оксидипероксооксалатомолибдаты

Оксопероксооксалатомолибдаты впервые были получены А. Мащукеллой [21–22] при действии избытка перекиси водорода при комнатной температуре на концентрированный раствор оксалатомолибдатов. Полученным соединениям была приписана формула $MoO_4 \cdot C_2O_4M_2$ (M – щелочной металл). Калиевая соль такого же валового состава, но изображенная автором [22a] формулой $MoO_3 \cdot O \cdot C_2O_4K_2$, была получена при растворении порошкообразной щавелевой кислоты в небольшом количестве нагретой до 70°C воды с последующим добавлением перекиси водорода и порошкообразного молибдата калия.

Полученный по методике [21–22] калиевый комплекс был исследован методом ИК-спектроскопии [23]; показано, что он является диоксопероксомолибдатом формулы $K_2[MoO_2(O-O)(C_2O_4)(H_2O)]$. Значения характеристических частот этого соединения следующие:

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
965(s) } 912(as) }	(Mo=O) (в КР-спектре 972 с.)	1647 } 1378 }	ν_8
866	$\nu(O-O)$	1290	
653	$\nu_8(Mo(O-O))$	1248	ν_{10}
588	$\nu_{8s}(Mo(O-O))$	469	
894	ν_3	463	ν_{11} (оксалат-ный лиганд)
529	ν_4 (в КР-спектре 542 ср.)		

Авторы [206] получили подобное соединение, содержащее дополнительно одну молекулу кристаллизационной воды: $K_2[MoO_2(O-O)(C_2O_4) \cdot$

$(H_2O)] \cdot H_2O$. 1 г молибдата калия и 0,53 г дигидрата щавелевой кислоты растворяли в 10 мл воды. При перемешивании добавляли избыток 30%-ного раствора H_2O_2 (0,35 мл). После высаливания несколькими каплями этилового спирта и охлаждения раствора до 5°C осадок отделяли фильтрованием и промывали этиловым спиртом. По сходной методике был синтезирован и пероксокомплекс вольфрама.

Значения колебательных частот (см^{-1}) молибденового соединения [20] мало отличаются от приведенных выше для соединения, содержащего только одну молекулу воды во внутренней сфере:

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
975(s) } 915(as) }	$\nu(Mo=O)$ (в КР-спектре 962 (8), 909 (7))
870 с.	$\nu(O-O)$ (в КР-спектре 877, 656 (s) ср., 601 (as) ср.)
656 ср. (s) } 601 ср. (as) }	$\nu_{Mo(O-O)}$ (в КР-спектре 653 (4) и 581 (5))

В спектре ЯМР ^{95}Mo соединения $\delta = -229,7$ и 4,4.

Авторы [24] при взаимодействии 30%-ной перекиси водорода с оксалатомолибдатами аммония, калия и бария на холоде (около 0°C) с последующим упариванием темно-желтой жидкости над серной кислотой в эксикаторе были получены лимонно-желтые кристаллы оксидипероксооксалатомолибдатов аммония, калия и бария валового состава $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2MoO_4 \cdot 2O$; $K_2C_2O_4 \cdot H_2MoO_4 \cdot 2O \cdot 2H_2O$ и $BaC_2O_4 \cdot H_2MoO_4 \cdot 2O \cdot 2H_2O$, а также безводное соединение валового состава $K_2C_2O_4 \cdot MoO_5$. Исследованием последнего соединения методами ИК-спектроскопии [23] было установлено, что ему отвечает формула $K_2[MoO(O-O)_2(C_2O_4)]$, т.е. оно является оксидипероксооксалатомолибдатом. Значения характеристических частот ИК-спектра этого соединения следующие:

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
966	$\nu(Mo=O)$	1333 } 1252 }	ν_2
870	$\nu(Mo(O-O))$	900	ν_8
653 }		790	ν_3
587 }	ν_1, ν_7	543 }	ν_4
1715 }		530 }	
1689 }		515	ν_{10}
1667 }		466	ν_{11} (оксалатный лиганд)
1389			

Структура соединения $K_2[MoO(O-O)_2(C_2O_4)]$ была определена автором [25]. Кристаллы оксидипероксооксалатомолибдата калия принадлежат к моноклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки: $a = 13,721(2) \text{ \AA}$, $b = 8,835(1) \text{ \AA}$, $c = 6,885(1) \text{ \AA}$; $\beta = 92,44(1)^\circ$; $\rho_{\text{выч}} = 2,725 \text{ г/см}^3$; $Z = 4$; расстояние O–O равно 1,46 Å. Схематическое изображение аниона $[MoO(O-O)_2(C_2O_4)]^{2-}$ представлено на рис. 35. Эти данные были подтверждены авторами [26], которые получили также натриевое, рубидиевое, цезиевое и аммониевое производные этого типа. Кристаллографические данные и значения характеристических частот в ИК-спектре для этих соединений представлены в табл. 11 и 12 [27].

Таблица 11

Кристаллохимические данные для оксидипероксооксалатомолибдатов щелочных металлов [27]

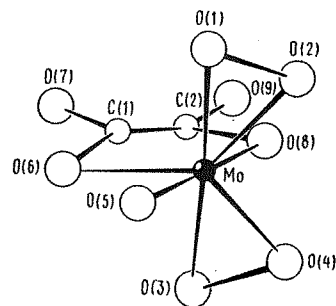
Соединение	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
	<i>A</i>		
Na ₂ [MoO(O—O) ₂ (C ₂ O ₄)] · 3H ₂ O	18,62 (3)	16,38 (2)	6,85
K ₂ [MoO(O—O) ₂ (C ₂ O ₄)]	13,721 (2)	8,835 (1)	6,885 (1)
Rb ₂ [MoO(O—O) ₂ (C ₂ O ₄)]	14,33(1)	9,13(1)	6,97(1)
Cs ₂ [MoO(O—O) ₂ (C ₂ O ₄)]	7,43(1)	13,16(2)	9,62(1)
(NH ₄) ₂ [MoO(O—O) ₂ (C ₂ O ₄)]	14,07(2)	9,14(1)	7,06(1)

Таблица 12

ИК-спектры оксидипероксооксалатомолибдатов щелочных металлов [27]

Соединение	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{O})$	$\nu_s(\text{Mo} \cdot \text{O}-\text{O})$	$\nu_{as}(\text{Mo} \cdot \text{O}-\text{O})$
Na ₂ MoO(O—O) ₂ (C ₂ O ₄) · 3H ₂ O	965	860, 880		
Rb ₂ (MoO(O—O) ₂ (C ₂ O ₄))	973	874, 885	594	542
Cs ₂ (MoO(O—O) ₂ (C ₂ O ₄))	954	842, 860	587	544
(NH ₄) ₂ MoO(O—O) ₂ (C ₂ O ₄)	965	862, 876	640	570

К. Джорджевичем и К. Ковертом [27a] соединение K₂ [MoO(O—O)₂ · (C₂O₄)] было получено при добавлении эквивалентного количества малоновой или яблочной кислоты к бесцветному водному раствору MoO₃ в гидроокиси калия с последующим добавлением к смеси избытка перекиси водорода. При добавлении к раствору этилового спирта (комнатная температура, pH 2,9) выпадали желтые кристаллы оксидипероксооксалата калия. Для определения перекисного кислорода в присутствии оксалат-аниона и молибдена был применен метод потенциометрического титрования с Ce(IV). При этом сначала окисляется перекисная группа, а при более высоком значении, равном 250 мВ, окисляется оксалат-анион. В процессе образования оксидипероксооксалатомолибдата калия, по приведенной



выше прописи, образуются, по-видимому, промежуточные пероксомалонатомолибдат и пероксооксалатомолибдат калия.

Пероксомалатомолибдат калия был выделен позднее В.П. Гриффитом [206] в виде дигидрата при взаимодействии $[\text{MoO}_4]^{2-}$ с яблочной кислотой в эквимольном отношении с избытком перекиси водорода при pH 3,4,

Рис. 35. Схематическое изображение аниона $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ [25]

β	<i>V</i> , Å ³	<i>Z</i>	Пр. гр.	$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³
Орторомбическая сингония	2089,2	8	<i>Pbca</i>	2,32
92° 26'	841,4	4	<i>P2₁/n</i>	2,725
90° 25'	911,9	4	<i>P2₁/n</i>	3,17
Орторомбическая сингония	940,6	4	<i>Pna2</i>	3,74
90° 25'	907,9	4	<i>P2₁/n</i>	2,320

т.е. при pH выше, чем у авторов [27a]. При перекристаллизации этого пероксокомплекса образуется все-таки оксидипероксооксалатомолибдат, что указывает на медленный сложный процесс рекомбинации и декарбоксиляции малатоллиганда.

В ИК- и КР-спектрах K₂ [MoO(O—O)₂(Mal)] · 2H₂O наблюдались следующие полосы и линии [206]:

ν , см ⁻¹	Отнесение
930 с.	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$ (В КР-спектре 949(10) и 965(10))
855 с.	$\nu(\text{O}=\text{O})$ (В КР-спектре 873(8))
633 с	$\nu(\text{Mo}(\text{O}-\text{O}))$
584 as	

Значения длин связей O—O равны 1,480(2) и 1,466(2) Å [27a] (остальные данные представлены в таблицах статьи [25a]). Координационный полиэдр — искаженная пентагональная бипирамида. Вершины бипирамиды заняты кислородом оксо- и оксалатогрупп. Экваториальная плоскость образована двумя пероксогруппами и кислородом оксалатогруппы.

Приведены данные по определению степени и скорости гидролиза соединений K₂ [Mo(O—O)₂C₂O₄] и K₂ [MoO(O—O)₂C₂O₄] и показано, что они гидролизуются только при pH 7 [276, 27в].

Методом SCMO [27] рассчитано значение зарядов на атомах Mo, O и C аниона $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$.

Значения валентных колебаний связей в ИК- и КР-спектрах следующие (в скобках приведены раман-линии):

ν , см ⁻¹	962 (942 (9))	871 (874)	648	585
Отнесение	Mo=O	O—O	$[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})]_s$	$[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})]_{as}$

Соединение $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{C}_2\text{O}_4]$ не эпоксирует алкены в ацетонитриле [206]. Этот комплекс был получен при добавлении 2,19 г хлорида тетрафенилфосфония к раствору, содержащему в 25 мл воды 1,0 г оксидипероксооксалатомолибдата калия. После суточного перемешивания выпадали желтые кристаллы, которые после отделения от маточного раствора фильтрованием сушили в вакуум-эксикаторе над силикагелем.

Тетрагидрат калийтетрапероксодиксодимолибдентартрата
 $K_4 [Mo_2 O_2 (O_2)_4 (C_4 H_2 O_6)] \cdot 4 H_2 O$

В 1986 г. В.П. Гриффит с сотр. [27д] впервые синтезировал пероксо-комплексы переходных элементов, примечательные тем, что в них атомы металла соединены между собой не кислородом, а одним тетрадентатным тартратным лигандом. Молибденовое соединение получали при взаимодействии 1 г молибдата калия $K_2 [MoO_4]$ с 0,31 г виннокаменной кислоты в 10 мл 30%-ного раствора перекиси водорода; рН смеси довели до 4 с помощью разбавленной хлористоводородной кислоты. Желтые кристаллы выпадали при высаливании охлажденного до 5°С раствора этиловым спиртом [206]. По такой же методике, но при рН 2 был получен пероксо-комплекс вольфрама $K_4 [W_2 O_2 (O_2)_4 (C_4 H_2 O_6)] \cdot 4 H_2 O$. Его кристаллы были слишком тонкими и не могли быть подвергнуты рентгеноструктурному анализу.

При перекристаллизации молибденового соединения из смеси этилового спирта и воды при 5°С удалось получить кристаллы, удобные для определения их структуры. Кристаллы $K_4 [Mo_2 O_2 (O_2)_4 (C_4 H_2 O_6)] \cdot 4 H_2 O$ принадлежат к орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,079(3)$ Å, $b = 11,341(3)$ Å, $c = 15,328(5)$ Å; $Z = 4$; пр. гр. $P2_1 2_1 2_1$; длина связи O—O равна 1,481(11) Å.

Координационный полиэдр атома молибдена в этом соединении — пентагональная бипирамида, экваториальная плоскость которой составлена двумя пероксогруппами и депротонированным кислородом гидрооксогруппы виннокаменной кислоты. Одна вершина бипирамиды занята кислородом оксогруппы, другая — кислородом карбоксилатной группы.

Кроме частот колебаний атомов координированной виннокаменной кислоты, ИК- и КР-спектры проявляют очень сильные полосы и линии при 930, 860, 640 и 580 cm^{-1} . ИК-спектр водного раствора соединения подобен спектру твердого вещества. Первая линия отнесена к частоте колебания связи Mo—O, остальные три — соответственно к частотам колебания связей O—O, Mo(O—O)_s и Mo(O—O)_{as}.

Спектр ЯМР ^{13}C молибденового соединения в D₂O показал два синглета при $\delta = 89,0$ и 186,0; первый синглет отнесен к атому углерода карбонильной группы, второй — к атому углерода CH(O)-группы. На основании этих данных установлено, что тартратолиганд является мостиковым. В спектре ЯМР ^{95}Mo $\delta = -235,0$ [206].

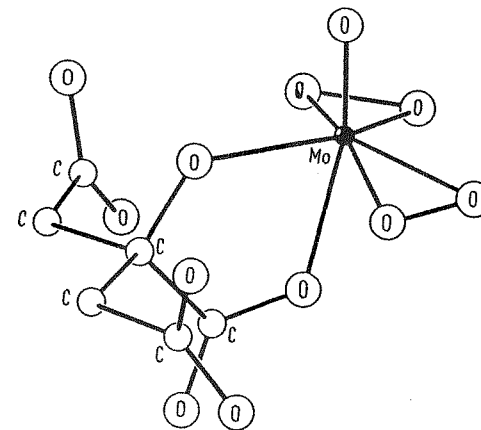
Известно, что некоторые пероксокомплексы молибдена эпоксируют алкены. Однако авторы [27г] на примере циклогексена наблюдали, что комплекс $(RPh_4)_4 [Mo_2 O_2 (O_2)_4 (C_4 H_2 O_6)]$, растворенный в ацетонитриле, его не эпоксирует.

Если добавить избыток перекиси водорода к эквимольярной смеси молибдата калия и виннокаменной кислоты в виде водных растворов, то вместо тетрагидрата калийтетрапероксодиксодимолибдентартрата получают дигидрат. Полосы его ИК-спектра $\nu(Mo—O)$ и $\nu(O—O)$ несколько отличаются от соответствующих полос тетрагидрата [206].

Тригидрат гемипероксисольвата оксидипероксоцитратомолибдата калия

Дж. Фланаган и В.П. Гриффит [28] синтезировали тригидрат гемипероксисольвата оксидипероксоцитратомолибдата калия $K_2 [MoO(O—O)_2 (O_7 C_6 H_6)] \cdot 0,5 H_2 O_2 \cdot 3 H_2 O$ и определили его структуру. Соединение было получено при медленном упаривании при 0°С насыщенного раствора молибдата калия $K_2 [MoO_4]$, к которому было добавлено эквивалентное количество лимонной кислоты и избыток перекиси водорода.

Рис. 36. Схематическое изображение аниона $[MoO(O—O)_2 \cdot (O_7 C_6 H_6)]^{2-}$



Комплекс, схематически представленный на рис. 36, кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами ячейки: $a = 7,900(2)$ Å, $b = 18,772(4)$ Å, $c = 11,499(2)$ Å; $\beta = 107,41(2)^\circ$; пр. гр. $P2_1$; $Z = 4$; длина связи O—O равна 1,482(12) Å. Элементарная ячейка содержит два независимых комплексных аниона, калиевые катионы и сольватированные молекулы перекиси водорода и воды.

ИК-спектр соединения очень сложный вследствие многочисленных водородных связей цитратного лиганда, молекул воды и перекиси водорода, но в нем отчетливо проявляются сильные полосы, относящиеся к колебаниям валентных связей Mo—O при 950 cm^{-1} , и три полосы, относящиеся к треугольным кольцам Mo(O—O): $\nu(O—O)$ при 875 cm^{-1} , $\nu_s(Mo(O—O))$ при 585 cm^{-1} и $\nu_{as}(Mo(O—O))$ при 520 cm^{-1} . Проявляется также полоса при 2580 cm^{-1} , относящаяся к ν_{as} молекулы $H_2 O_2$, и полоса 855 cm^{-1} , относящаяся к $\nu(O—O)$ гемипероксисольвата. В КР-спектре проявляется линия 2850 cm^{-1} , относящаяся к $\nu_s(OH)$ молекулы $H_2 O_2$ [28] и линии 962(10) и 877(8), относящиеся соответственно к $\nu(Mo=O)$ и $\nu(O—O)$ [206]. Уточнены значения полос $\nu_s(Mo(O—O))$ и $\nu_{as}(Mo(O—O))$, соответственно равные 652(6) и 590(7) cm^{-1} [206]. Спектр ЯМР ^{95}Mo и ^{13}C соответственно: -247 и 179; 88,2 и 47,1 [206].

Дигидрат оксодипероксогликолятомолибдат калия

Соединение получено [206] при добавлении избытка 30%-ного раствора перекиси водорода к водному раствору молибдата калия и гликолевой кислоты, взятых в эквимольном соотношении. Выделение кристаллов из раствора проводилось, как в случае оксалатного или цитратного комплекса.

Кристаллы принадлежат к триклинной сингонии: пр. гр. $P1$; параметры решетки: $a = 7,22(4) \text{ \AA}$, $b = 7,950(6) \text{ \AA}$, $c = 10,450 \text{ \AA}$; $\alpha = 67,81(4)^\circ$, $\beta = 73,72(7)^\circ$, $\gamma = 64,84(4)^\circ$ при 20°C ; $Z = 2$; расстояние $\text{O}-\text{O}$ равно $1,472(7)-1,469(7) \text{ \AA}$; $\rho_{\text{выч}} = 2,43 \text{ г/см}^3$. Координационный полиэдр — пентагональная бипирамида; на ее вершинах находятся кислород $\text{Mo}-\text{O}$ -группы и кислород депротонированной карбоксилатной группы. Экваториальная плоскость образована двумя слегка асимметричными пероксогруппами и депротонированной гидроксильной группой гликолята. Кристаллы образованы ионами K^+ , комплексным анионом и молекулами воды, присоединенными к комплексу водородными связями. Один из ионов калия окружен восемью атомами кислорода, другой — девятью. ИК-спектр характеризуется следующими полосами (см^{-1}): 937 о.с., отвечающая $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, 849 с. — $\nu(\text{O}-\text{O})$, 635 и 584 — $\nu(\text{Mo}(\text{O}-\text{O}))_{\text{с}}$ и $\nu(\text{Mo}(\text{O}-\text{O}))_{\text{ас}}$. В спектре ЯМР ^{95}Mo $\delta = 220,6$, ^{13}C 186,6 и 74,9.

Дигидрат оксодипероксохинатомолибдат калия

Соединение получено при растворении 1 г молибдата калия и 0,81 г хинной кислоты в 10 мл воды с последующим добавлением избытка 30%-ной перекиси водорода. К образующемуся темно-красному раствору добавляли по каплям разбавленную хлористоводородную кислоту до pH 3,3. При этом цвет раствора становился слабо-желтым. Раствор выдерживали в течение суток при 5°C до образования маслянистой жидкости желтого цвета. Ее переводили в твердое состояние путем сушки, сухой продукт растирали в порошок [206]. Характеристические частоты ИК- и КР-спектра (цифры в скобках) соединения [206]:

$\nu, \text{см}^{-1}$	935 с.	(946(10))	848 с.	(868(7))	627(с)	580(ас)
Отнесение	$\text{Mo}=\text{O}$		$\text{O}-\text{O}$		$(\text{Mo}(\text{O}-\text{O}))$	

Дигидрат оксодипероксотартратомолибдат калия

Соединение получено [206] по методике, аналогичной методике получения оксалатного и цитратного комплексов. Его характеристические частоты ИК- и КР-спектра (цифры в скобках) следующие:

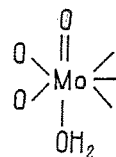
$\nu, \text{см}^{-1}$	947 о.с.	(958(10)))	855 о.с.	(874(8))	640 ср.	(с) 584 с.(ас)
Отнесение	$\text{Mo}=\text{O}$		$\text{O}-\text{O}$		$\text{Mo}(\text{O}-\text{O})$	

Ковалентные пероксокомплексы молибдена. Оксопероксокомплексы

Авторами [13] при добавлении к горячему ($90-100^\circ$) водному раствору 2,67 г пиридин-2,6-дикарбоксилловой кислоты теплового водного раствора 2,55 г тетрамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ в 25 мл 30%-ной перекиси водорода с последующим кипячением смеси и выпариванием ее были получены кристаллы красного цвета оксопероксо (пиридин-2,6-дикарбоксилато)аквомолибдена(VI) формулы $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4(\text{H}_2\text{O})$. На основании данных ИК-спектроскопии

$\nu, \text{см}^{-1}$	977 ср.	903 с.	598 сл.	(ас) 572 ср.(с)	3340
Отнесение	$\text{Mo}=\text{O}$	$\text{O}-\text{O}$	$\left(\text{Mo} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}\right)$		ОН

соединению было приписано схематическое строение



с тридентатным дипиколоиновым лигандом.

Автором [28a] комплекс оксопероксо (пиридин-2,6-дикарбоксилато)аквомолибдена(VI) был синтезирован несколько иным путем и определена его кристаллическая структура. 17,9 г пиридин-2,6-дикарбоксилловой кислоты добавляли к раствору 18,2 г MoO_3 в 300 мл 30%-ной перекиси водорода и нагревали до 60°C . Через 8 ч смесь охлаждали и отделяли фильтрованием осадок комплекса. Рентгеноструктурный анализ монокристалла показал, что кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии; пр. гр. Cc ; $Z = 4$; параметры элементарной ячейки: $a = 9,485(2) \text{ \AA}$, $b = 11,607(2) \text{ \AA}$, $c = 9,145(2) \text{ \AA}$; $\beta = 104^\circ 90'$; $\rho_{\text{выч}} = 2,23 \text{ г/см}^3$. Схематическое изображение структуры комплекса приведено на рис. 37. В комплексе перекисная группа и два атома кислорода, а также атом азота лиганда пиридин-2,6-дикарбоксилата занимают пентагональную плоскость. Расстояние $\text{O}(2)-\text{O}(3)$ равно $1,447(8) \text{ \AA}$. Остальные значения длин связей и углов приведены в статье [28a]. Методом ЯМР ^{13}C показано, что в растворе комплекс обладает такой же структурой, что и в твердом состоянии. Данные ИК-спектра твердой соли совпадают с данными, приведенными в работе [13].

Автором [28a] был синтезирован комплекс оранжевого цвета $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2 \cdot \text{HMPA}]$ при добавлении гексаметилфосфортриамида (HMPA) в раствор $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в тетрагидрофуране. Снят ИК-спектр соединения.

В более позднее время Х. Мимун и сотр. [28б, 28в, 28г] синтезировали новые оксопероксокомплексы молибдена(VI): $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_2 \cdot 2\text{DMF}$, $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMF}$, $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HMPT}$, $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}(\text{Pic}) \cdot \text{HMPT}$, $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}(\text{Quin}) \cdot \text{HMPT}$, $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl} \cdot \text{Q} \cdot \text{DiPF}$ (обозначения лигандов см. табл. 13). Синтез осуществляли при взаимодействии соответствующих *цис*-диоксокомплексов с алкилгидроперексидом

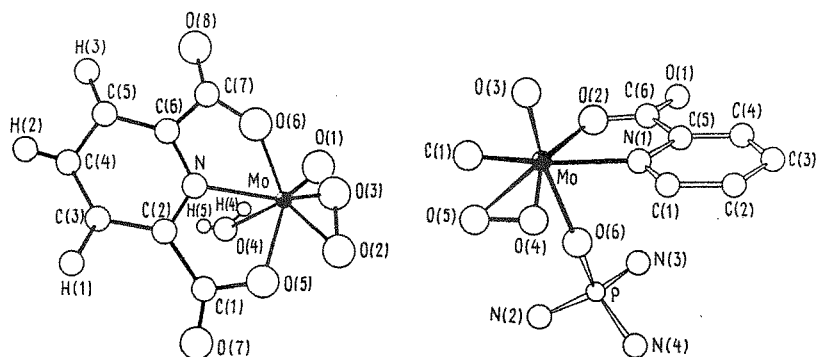


Рис. 37. Схематическое изображение молекулы $\text{MoO}(\text{O}_2)[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2)]_2(\text{H}_2\text{O})$ [27г]

Рис. 38. Схематическое изображение молекулы $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}(\text{Pic})(\text{HMTP})]$ [28б]

Ph_3COOH . На основании данных, полученных с помощью меченных кислородом ^{18}O *цис*-диоксокомплексов, было показано, что образуется немеченый пероксокомплекс, т.е. оба атома кислорода перекисной группы происходят от немеченой исходной алкилгидроперекиси. Данные ИК-спектров полученных соединений представлены в табл. 13. Высокое значение $\nu(\text{O}-\text{O})$ 920 см^{-1} объясняется тем, что длина связи $\text{O}-\text{O}$ в этих соединениях, например в пятом, равна $1,44(5)\text{ Å}$, что значительно меньше обычно наблюдаемой для других пероксокомплексов молибдена. Значение $\nu(\text{O}-\text{O})$ в них находится в пределах $870-900\text{ см}^{-1}$.

Для соединения $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}(\text{Pic})(\text{HMPT})]$ авторами [29б] была определена и кристаллическая структура. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии. Координационный полиэдр молибдена в этом соединении (рис. 38) — деформированная пентагональная бипирамида. Экваториальная плоскость образована атомами кислорода пероксогруппы, атомами хлора, азота и кислорода пиколината. Вершины бипирамиды заняты двумя атомами кислорода, один из которых принадлежит молекуле HMPT. Структура подобна структурам оксодипероксокомплексов $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{HMPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$, описанного ниже, и оксомонопероксокомплексов $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})(\text{Pic})]^-$ и $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})(\text{dipic}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, описанных в статье [28а].

Х. Мимун и П. Шометт [28б, 28в, 28г] установили, что оксопероксокомплексы $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{ClL}$ ($\text{L} = \text{DMF}$ или HMPT) более реакционноспособны в процессах эпексидирования олефинов, нежели оксодипероксокомплекс $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{HMPT}$. Оксопероксокомплексы $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}(\text{Pic}) \cdot \text{HMPT}$ и $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}(\text{Quin}) \cdot \text{HMPT}$ вообще не реакционноспособны в этом роде реакций. Это означает, что оксопероксокомплексы молибдена являются хорошими катализаторами в процессах эпексидирования олефинов, когда в экваториальной плоскости они имеют одно координационное место, близко расположенное к пероксогруппе и способное к замещению.

Течение процесса эпексидирования олефинов гидроперекисями, катализированного молибденом(VI), зависит от природы применяемой гидроперекиси. В случае Ph_3COOH образуются, как и в случае применения

Таблица 13

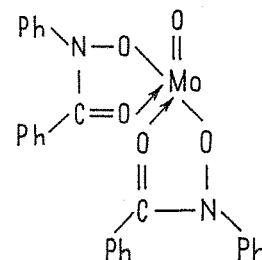
ИК-спектры оксомонопероксокомплексов молибдена (VI) [28б, 28г]

Соединение	Частота валентных колебаний связей, см^{-1}				
	(Mo—O)	(O—O)	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_{s,as}$	(Y—O)	$\Delta\nu$
$\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMF}$	955	920	545,590	1189	-21
$\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_2 \cdot 2\text{DMF}$	960	925	560,605	1655	-17
$\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HMPT}$	960	920	550,600	1645	-27
$\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$	935	915	550,595		
$\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}(\text{Pic}) \cdot \text{HMPT}$	950	920	550,600	1188	-22
$\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}(\text{Quin}) \cdot \text{HMPT}$	947	920	550,560	1189	-21
$\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{ClQ} \cdot \text{DiPF}$	947	920	555,605	1630	-40

Примечание. Y—C(DMF), P(HMPT); Quin — хинальдин; Q — 8-гидроксихинолин; DiPF — диизопропилформамид.

перекиси водорода, стабильные оксопероксокомплексы, реагирующие по тому же механизму, что и оксодипероксокомплекс $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{HMPT}$. Механизм подробно рассматривается ниже.

Синтезирован также оксопероксо-*бис* (N-фенилбензогидроксамато) молибден(VI) [28д]



Для его получения $2,26\text{ г}$ диоксокомплекса $\text{MoO}_2[\text{PhCON}(\text{Ph})\text{O}]_2$ суспендировали в 15 мл дихлорметана, к суспензии добавляли $1,2\text{ мл}$ 30%-ной перекиси водорода при 25°C и перемешивали; через 1 ч образовывался желтый раствор. Перемешивание продолжали в течение часа, и при добавлении смеси дихлорметана и воды выпадали оранжево-желтые кристаллы, которые перекристаллизовывали из смеси гексана и дихлорметана. Температура плавления комплекса 150°C . В ИК-спектре соединения обнаружена полоса 950 см^{-1} , отвечающая $\nu(\text{O}-\text{O})$. Кристаллы имеют моноклинную сингонию; пр. гр. $C2/c$; параметры элементарной ячейки: $a = 25,345(4)\text{ Å}$, $b = 8,813(1)\text{ Å}$, $c = 22,887(3)\text{ Å}$; $\beta = 102^\circ 30'$; $\rho_{\text{выч}} = 1,512\text{ г/см}^3$; длина связи $\text{O}-\text{C}$ необычно мала для подобных соединений — $1,212(5)\text{ Å}$. Комплекс окисляет первичные и вторичные спирты до соответствующих карбонильных соединений.

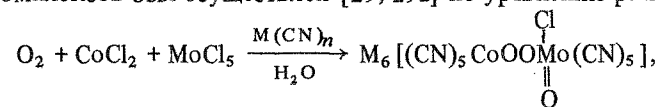
Синтезирован [28е] ряд новых оксопероксокомплексов молибдена, в которых в качестве лиганда выступают 8-оксихинолин, α -пиколиновая и пиридин-2,6-дикарбоксилловая кислота. Изучено их электрохимическое поведение.

В 1986 г. синтезирован [28ж] первый член нового ряда неонных полиядерных пероксокомплексов молибдена (VI), стабилизированных хелатирующими органическими лигандами, и определена его структура. Это димер оксопероксопропиленгликолят молибдена $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)(\text{CH}_3\text{OH})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Его получают двумя способами. Первый способ основан на реакции в инертной атмосфере пероксомолибденовой кислоты с 1,2-пропандиолом в безводном метаноле при 25 °С. По второму способу растворяют диоксомолибденпропиленгликолят в растворе безводной гидроперекиси *трет*-бутила в *трет*-бутаноле при 70 °С и в атмосфере осушенного аргона через раствор медленно пропускают метанол. Спустя 2 сут выпадали крупные желтые кристаллы, которые запаивали в тонкостенном стеклянном капилляре и подвергали структурному анализу.

Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии; пр. гр. $P2_1/n$; параметры элементарной ячейки: $a = 7,878(2) \text{ \AA}$, $b = 9,307(3) \text{ \AA}$, $c = 14,194(4) \text{ \AA}$; $\beta = 99,44(2)^\circ$; $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,825 \text{ г/см}^3$. Координационный полиэдр комплекса — пентагональная бипирамида (несколько искаженная). Экваториальная плоскость ее образована кислородами пероксогруппы и гликолята. Вершины бипирамиды заняты атомом кислорода и атомом кислорода метанола. Длина связи O—O равна 1,451(3) Å.

Получено [28ж] соединение, структура которого находится в стадии изучения, с гомохиральным S-лигандом 1,2-пропандиола.

Описан синтез [27е] ряда оксопероксокомплексов молибдена, в которых в качестве солигандов выступают оксохинолин, анилин-2-карбоксилат, 2-аминофеноксид, пиколинат, N-(2-оксофенил)салицилиденимин. Эти комплексные соединения окисляют аллиловый спирт, а также PPh_3 и AsPh_3 до соответствующих окисей. Приведены значения частот колебаний связей пероксокомплексов и электропроводности их растворов. Автор [29, 29а] синтезировал ряд гетеробиметаллических пероксокомплексов молибдена и кобальта. Первый представитель гетеробиметаллических пероксокомплексов, синтезированный в 1972 г. [29б], содержал во внутренней сфере кобальт и хром. Его формула $[(\text{NH}_3)(\text{en})_2\text{CoOOC}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$. Синтез молибдено-кобальтовых пероксокомплексов был осуществлен [29, 29а] по уравнению реакции



где M = K, Ba, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]$. Например, для получения калиевого комплекса пропускали ток кислорода через охлажденный раствор, содержащий в 60 мл воды 8,4 г KCN, 2,2 г MoCl_2 и 1,04 г CoCl_2 . При высаливании раствора этиловым спиртом выпадали зеленые кристаллы пероксокомплекса. Соединение разлагается при 100 °С. В ИК-спектре этого комплекса наблюдались следующие полосы:

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
3500 } 1650 }	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	893 840	$\nu(\text{O}-\text{O})$ $\nu(\text{MoO})$ или $\nu(\text{CoO})$

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
2155 } 2128 } 2100 }	$\nu(-\text{C})$	414 396 327	$\nu(\text{CoC}\equiv\text{N})$ (?) $\nu(\text{MoC}\equiv\text{N})$ $\nu(\text{MoC})$
918	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$		

Получен и тригидрат, который при 188 °С необратимо теряет 0,5 моля O_2 [29в].

При реакции $\text{CoCl}_2 + \text{MoCl}_5 + \text{O}_2$ в присутствии $\text{Ba}(\text{CN})_2$, $(\text{Me}_4\text{N})\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $(\text{Et}_4\text{N})\text{CN} + \text{MeOH}$ удалось синтезировать [27з] соединения $\text{Ba}_2[(\text{C})_5\text{CoOOMo}(\text{OH})_4 \cdot (\text{CN})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{RN}_6][(\text{CN})_5\text{CoOOMo}(\text{OH}) \cdot (\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Так же как и тригидрат калиевого соединения, эти комплексы при 188 °С необратимо теряют 0,5 моля O_2 [29г].

Бариевое соединение оранжево-розового цвета, нерастворимо в органических растворителях. Его ИК-спектр характеризуется наличием следующих полос:

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
3610, 3580 3480 2150, 21,28 890	$\nu(-\text{OH})$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(-\text{CN})$ $\nu(\text{O}-\text{O})$	820 420 380	$\nu(\text{Mo}-\text{OH})$ $\nu(\text{Co}-\text{CN})$ $\nu(\text{Mo}-\text{CN})$

Соединение легко разлагается в воде с образованием моногидрата монопероксосольвата перекиси бария $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Тетраметиламмониевое соединение светло-зеленого цвета, нерастворимо в органических растворителях. В его ИК-спектре найдены следующие полосы:

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
3500 3100, 2900 2120, 2100 1630 950, 945	$\nu(-\text{OH})$ $\nu(-\text{CH}_3)$ $\nu(-\text{CN})$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$	918 890 845 415 386	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$ $(\text{O}-\text{O})$ $\nu(\text{Mo}-\text{OH})$ $\nu(\text{Co}-\text{CN})$ $\nu(\text{Mo}-\text{CN})$

Тетразиламмониевое соединение зеленого цвета получают в среде метанола — спирта, а не воды — ввиду большой гигроскопичности исходного цианида тетраметиламмония. Его растворимость в органических растворителях очень мала. В ИК-спектре соединения наблюдались следующие полосы:

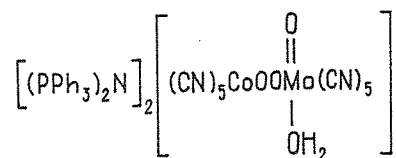
$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
3400 2975, 1950 2170, 2100 2085, 2040 1655	$\nu(-\text{OH})$ $\nu(\text{CH}_3-\text{CH}_2)$ $\nu(-\text{CN})$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$	1240, 1020 893 835	$\nu(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3)$ $\nu(\text{O}-\text{O})$ $\nu(\text{Mo}-\text{OH})$

При гидролизе калиевого соединения разлагается водой полностью необратимо с выделением 0,5 моля кислорода. При подкислении раство-

ром 50%-ной уксусной кислоты образуется 0,1 моля перекиси водорода, что объясняется протонированием μ -пероксогруппы. Выделение кислорода обусловлено протонированием группы $\text{Mo}=\text{O}$. В этих условиях очень трудно добиться, чтобы цианолиганды, например анионы $(\text{CN})_5\text{CoOOC}(\text{CN})_5^{3-}$, при гидролизе давали бы только перекись водорода, а не выделяли бы кислород [30].

Гетеробиметаллические монопероксокомплексы молибдена и кобальта, описанные выше, были испытаны [30a] для селективного самоокисления циклогексена.

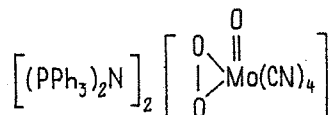
Синтезирован также [30] бис (трифенилфосфиниминий- μ -пероксопентациан)кобальтат (III) оксоаквопентацианмолибдат (VI)



Его получали следующим образом. К раствору цианистого калия, содержащему 7,8 г KCN в 45 мл дегазированной воды, добавляли в токе азота 2,05 г MoCl_3 . К образующемуся сине-зеленому раствору, охлажденному до 0°C , медленно добавляли раствор, содержащий 0,97 CoCl_2 в 23 мл дегазированной воды. Раствор принимал зеленый цвет и через него в течение часа при 0°C пропускали кислород. Затем к этому раствору добавляли раствор, содержащий 12 г $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]\text{Cl}$ в 2 л воды. Выпадал комплекс небесно-голубого цвета. Полосы ИК-спектра соединения приведены ниже:

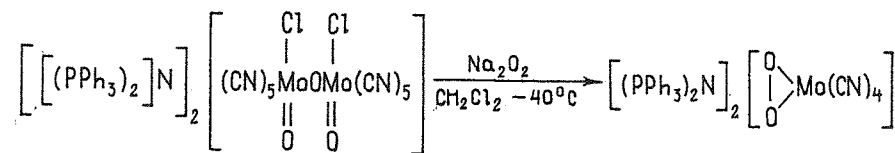
ν, cm^{-1}	Отнесение	ν, cm^{-1}	Отнесение
3640–3200	ОН, H_2O	915–912	$\text{Mo}=\text{O}$
2128, 2118,	—CN	892	O—O
2108, 2038		410	Co—CN (?)
1640	H_2O	355	Mo—CN

Полученный комплекс при выдерживании при $-15 \div -20^\circ\text{C}$ в CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 или CH_3CN и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ образует новый комплекс янтарного цвета бис (трифенилфосфин)иминийоксопероксомолибдат формулы



Для этой цели [29a] растворяли 0,5 г бис (трифенилфосфин)иминий- μ -пероксопентацианкобальтата (III) оксоаквопентацианмолибдат (VI) в минимальном объеме дихлорэтана в токе азота, добавляли к раствору после фильтрования несколько капель этилкетона и пропускали через него воздух или кислород в течение суток при -20°C . ИК-спектры того соединения показали следующие полосы (cm^{-1}): 2220, 2160, 2130, 2100, 2060 (—CN), 915 ($\text{Mo}=\text{O}$), 900 (O—O), 860–850 ($\text{Mo}-\text{O}$ (?)), 360 ($\text{Mo}-\text{CN}$). В отличие от других пероксокомплексов молибдена, которые

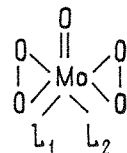
получаются с помощью растворов перекиси водорода или пероксокислот, последние комплексы единственные, которые получены при действии молекулярного кислорода на раствор молибденового соединения и образуются через промежуточные супероксокомплексы. Реакция



ведет к образованию того же комплекса [29г].

Авторы [30б] синтезировали по методике, описанной в статьях [29а, 30], меченный в пероксогруппе по ^{17}O бис (трифенилфосфин)иминий-оксопероксомолибдат указанной выше формулы и подвергли его исследованию методом ЯМР ^{17}O . Они использовали этот метод для доказательства отсутствия оксо \rightarrow пероксо обмена в оксопероксокомплексах молибдена. Этим же методом они доказали отсутствие этого обмена в алкилпероксопроизводных платины. Они сняли также спектры ЯМР ^{17}O целого ряда оксопероксокомплексов ванадия, молибдена и вольфрама. Химические сдвиги оксогрупп в некоторых из этих соединений представлены на рис. 39. Как видно, величина сдвига зависит от природы металла. Сигнал, отвечающий кислороду оксогруппы в дипиколинатах $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2$ и $\text{WO}(\text{O}-\text{O})_2$ удалены на 170 ppm. Сигнал также очень чувствителен в пределах 60 ppm при замещении лиганда L в $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{L}$. Методом ЯМР ^{17}O можно выявлять различие в строении оксопероксокомплексов молибдена, как, например, наличие у $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{L}$ (L = N, N-диметиллактамид) двух диастереоизомеров.

Оксодипероксокомплексы. Авторы [30в, 30г] провели синтез новых ковалентных перекисных комплексов молибдена (табл. 14) и на основании данных ЯМР- и ИК-спектроскопии показали, что они отвечают валовой формуле $\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2\text{OL}_1\text{L}_2$ со строением



Все соединения, приведенные в табл. 14, моноядерные и ковалентные; они четырех типов, что было установлено при определении молекулярной массы и измерении электропроводности их растворов. Третичные амиды соединены с металлом через кислород карбонильной группы (тип I), фосфоамины и окиси фосфина — через кислород фосфорильной группы (тип II), окиси аминов — через кислород нитрозной группы (тип III), а ароматические амины — через азот (тип IV). Активный кислород в этих соединениях определялся цериметрически. Исследования, проведенные авторами [30в, 30г] в водной среде, позволили выявить обратимый переход моноядерных ковалентных форм в биядерные ионные формы $[\text{Mo}_2\text{O}_{11}]^{2-} \cdot 2\text{B}^+$, где B^+ — протон, металлический катион или NH_4^+ .

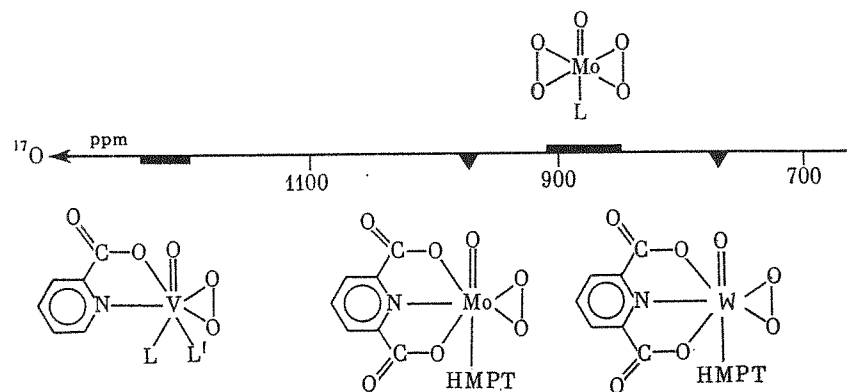


Рис. 39. Химические сдвиги ^{17}O оксогруппы в оксопероксокомплексах вольфрама, молибдена и ванадия

Все соединения, приведенные в табл. 14, кроме $\text{MoO}_5 \cdot 2 \text{HMPT}$, были синтезированы при добавлении к раствору MoO_3 в 30%-ной перекиси водорода стехиометрических количеств лигандов, растворенных в метиловом спирте. Соединение $\text{MoO}_5 \cdot 2 \text{HMPT}$ было синтезировано при растворении $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 30 мл дихлорэтана с последующим добавлением 2,5 г HMPT и высаливанием этиловым эфиром. $\text{MoO}_5 \cdot \text{bipy}$ образуется не только при добавлении к раствору MoO_3 перекиси водорода и бипиридила, но при действии одного ммольа MoO_3 с 50 ммольами гид-

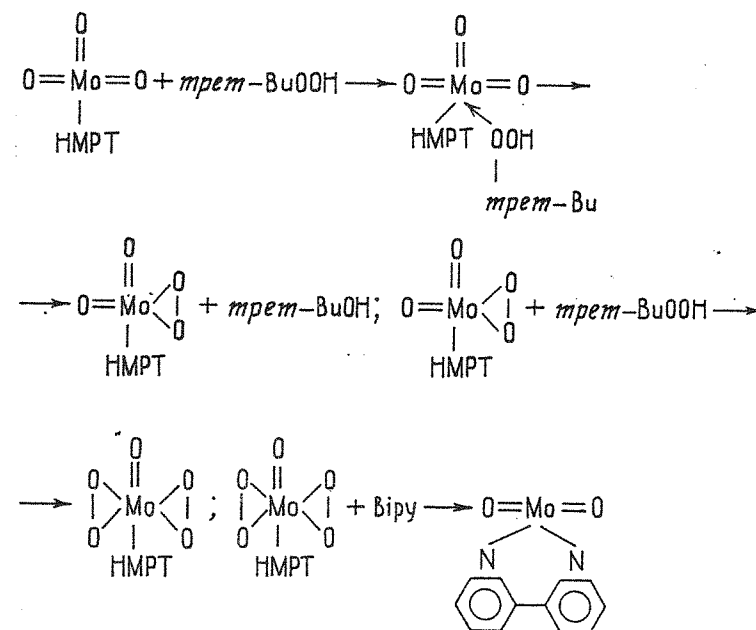
Таблица 14

Ковалентные пероксокомплексы молибдена (VI) [30в, 30г]

Тип	L_1	L_2	Соединение
I	DMA	H_2O	$\text{MoO}_5 \cdot \text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	TMU	H_2O	$\text{MoO}_5 \cdot \text{TMU} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	HMPT	H_2O	$\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	PyO	H_2O	$\text{MoO}_5 \cdot \text{PyO} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	TCPO	H_2O	$\text{MoO}_5 \cdot \text{TCPO} \cdot \text{H}_2\text{O}$
II	DMF	DMF	$\text{MoO}_5 \cdot 2 \text{DMF}$
	PiO	PiO	$\text{MoO}_5 \cdot 2 \text{PiO}$
	TRPO	TRPO	$\text{MoO}_5 \cdot 2 \text{TRPO}$
	HMPT	HMPT	$\text{MoO}_5 \cdot 2 \text{HMPT}$
III	OMPA		$\text{MoO}_5 \cdot \text{OMPA}$
	2,2'-bipy		$\text{MoO}_5 \cdot \text{bipy}$
IV	HMPT	DMF	$\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$
	HMPT	Py	$\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{Py}$
	HMPT	TCNE	$\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{TCNE}$

Примечание. DMA — диметилацетамид; TMU — тетраметилмочевина; HMPT — гексаметилфосфорамид; PyO — окись пиридина; TCPO — трициклогексилфосфин; DMF — диметилформамид; PiO — окись пиколина; TRPO — окись трифенилфосфина; OMPA — октаметилпирофосфорамид; bipy — бипиридин; Py — пиридин; TCNE — тетрациклоэтилен.

роперекиси трет-бутила, растворенными в 20 мл дихлорэтана в присутствии 1мМ гексаметилфосфортриамида при 40°C в течение 30 мин, с последующей реакцией образующегося промежуточного пероксокомплекса с бипиридилом по схеме [30д]:



Для определения их структуры [30е] желтые кристаллы оксидипероксо-бипиридилмолибдена (VI) были синтезированы по [30б] и перекристаллизованы из диметилформамида. Они принадлежат к моноклинной сингонии; параметры элементарной ячейки: $a = 6,261(3) \text{ \AA}$, $b = 12,726(1) \text{ \AA}$, $c = 13,752(3) \text{ \AA}$; $\beta = 91,84(2)^\circ$; $Z = 4$; пр. гр. $P2_1/n$; $\rho_{\text{выч}} = 2,014(1) \text{ г/см}^3$.

Если считать, как это делают авторы [30д], что пероксолиганд монодентатный, то координационная геометрия комплекса $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{bipy})]$ может быть представлена в виде деформированной тригональной бипирамиды, экваториальная плоскость которой образована пероксолигандами и бипиридилным атомом азота N(1) (рис. 40), аксиальная плоскость образована оксолигандом O(1) и вторым бипиридилным атомом азота N(2). Угол N(2)—Mo—O(1) равен $163,4(2)^\circ$. Если считать, как это делают авторы [34], что пероксолиганд бидентатный, то координационная геометрия комплекса с бипиридилом будет представлена в виде пентагональной бипирамиды с координационным числом молибдена, равным семи.

Если сравнить структуру $\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2(\text{bipy})$ со структурой $[\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{bipy})]$ (см. [39] в первой части книги), то можно заметить, что в первом комплексе расстояние O—O $1,459(6) \text{ \AA}$ больше, чем во втором — $1,40 \text{ \AA}$, и что угол N(2)—Mo—O(1) в два раза больше, чем угол N(2)—C—O(1), который равен $70,1^\circ$.

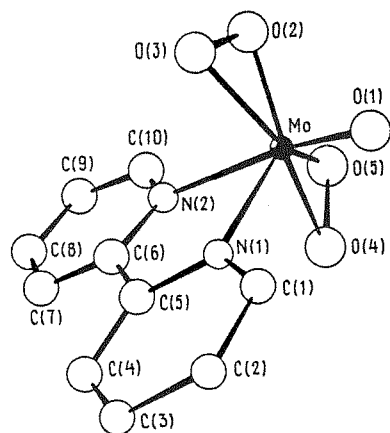


Рис. 40. Схематическое изображение молекулы $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{bipy})]$ [296]

Авторами [30ж] была определена структура соединений $[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2\text{O}] \cdot \text{HMPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2\text{O}]\text{Py} \cdot \text{HMPT}$. Первое кристаллизуется в моноклинной сингонии; параметры элементарной ячейки: $a = 10,648 \pm 0,009 \text{ \AA}$, $b = 8,299 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $c = 17,288 \pm 0,015 \text{ \AA}$; $\beta = 104^\circ 70' \pm 0,15'$; пр. гр. $P2_1/c$ (№ 14); $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,678 \text{ г/см}^3$. Второе соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии; параметры элементарной ячейки: $a = 28,65 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 13,31 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 9,73 \pm 0,01 \text{ \AA}$; пр. гр. Pca (№ 61); $M = 434$; $Z = 8$; $\rho_{\text{выч}} = 1,554 \text{ г/см}^3$. В этих соединениях молибден имеет координационное число 7. Координационный полиэдр представляет собой пентагональную бипирамиду, экваториальные вершины которой заняты атомами кислорода перекисных мостиков и кислорода молекулы НМПТ. Аксиальные вершины заняты атомом кислорода, соединенным двойной связью с молибденом, атомом кислорода воды или атомом азота пиридина. Расстояние $\text{O}-\text{O}$ в первом соединении 1,49, во втором — 1,45 \AA .

В табл. 15 приведены данные ИК-спектров неорганической части всех соединений, представленных в табл. 14. В работах [29, 30в, 30г] приведены значения частот ИК-спектров и органической части комплексов. Сняты также спектры ЯМР комплексов, растворенных в метиловом спирте.

В органическом растворителе комплексы третичных аминов менее стабильны, нежели комплексы фосфорамидов, ароматических аминов или оксидов аминов.

При определении молекулярной массы комплекса $\text{MoO}_5 \cdot 2\text{HMPT}$ криоскопическим методом в нитробензоле при 5°C или тонометрическим методом в дихлорэтаноле при 37°C установлено [29], что диссоциация комплекса при низкой температуре мала, но возрастет с ее увеличением. Определена электропроводность комплексов в воде и в ацетонитриле [30в, 30г].

О. Бортолини и сотр. [30з] синтезировали соединения $\text{MoO}_5 \cdot \text{HEPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (HEPT — гексаэтилфосфотриамид), $\text{MoO}_5 \cdot \text{TEPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (TEPT — триэтилфосфотриамид) и $\text{MoO}_5 \cdot n\text{-MePyO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Характеристические частоты в ИК-спектре первого соединения: $\nu(\text{Mo}=\text{O}) 950 \text{ см}^{-1}$, $\nu\left(\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix}\right) 542$

и 590 см^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O}) 1212 \text{ см}^{-1}$; третьего соединения: $\nu(\text{Mo}=\text{O}) 965 \text{ см}^{-1}$, $\nu\left(\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix}\right) 540$ и 583 см^{-1} .

Таблица 15

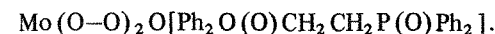
ИК-спектры (см^{-1}) пероксокомплексов молибдена [28, 29, 30в, 30г]

Формула	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{O})$	$\nu\left(\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix}\right)$	Другие частоты
$\text{MoO}_5 \cdot 2\text{DMF}$	945	—	855,872	540 580	655
$\text{MoO}_5 \cdot \text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$	965	3400	880,870	540 580	655
$\text{MoO}_5 \cdot \text{TMU} \cdot \text{H}_2\text{O}$	963	3380	880,870	540 580	655
$\text{MoO}_5 \cdot 2\text{TPPO}$	954	—	863,876	540 580	665
$\text{MoO}_5 \cdot \text{TCPO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	965	3400	865,875	540 585	665
$\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$	965	3400	865,875	540 590	645
$\text{MoO}_5 \cdot 2\text{HMPT}$	945	—	865,875	530 580	645
$\text{MoO}_5 \cdot \text{DMPA}$	965	—	870,880	540 587	660
$\text{MoO}_5 \cdot 2\text{PiO}$	930	—	860,870	540 580	645
$\text{MoO}_5 \cdot \text{PyO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	960	3360	860,875	540 580	655
$\text{MoO}_5 \cdot \text{bipy}$	940	—	880,865	540 580	645
$\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$	945	—	865,875	540 580	645
$\text{MoO}_5 \cdot \text{Py} \cdot \text{HMPT}$	945	—	865,875	540 580	645
$\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{TCNE}$	960	—	865,875	540 580	645

Кроме ковалентных комплексов, приведенных в табл. 14, авторами [31] были синтезированы комплексы $\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2\text{O}(\text{o-phen})$ и $\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2\text{O}[\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. Их состав был определен химическим анализом и подтвержден кондуктометрическими измерениями, данными ИК-спектроскопии, магнитными и рентгеновскими измерениями.

Е. Фильдсом [31а] при изучении реакций фосфоорганических соединений с трехокисью молибдена и 90%-ной перекисью водорода был получен целый ряд ковалентных пероксокомплексов молибдена, интересных тем, что они явились первыми фосфоорганическими соединениями молибдена, которые когда-либо удавалось синтезировать.

Авторам [32] были синтезированы оксидипероксо-бис(окисьтрифенилфосфин)молибден(VI) — $\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2\text{O} \cdot 2\text{Ph}_3\text{PO}$ и оксидипероксо(диокись-бис-дифенилфосфиноэтан)молибден(VI) —



Авторами [33] получены пероксокомплекс молибдена(VI) желтого цвета с бидентатным лигандом $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{S})-\text{MeCH}(\text{OH})\text{CoNMe}$. Соединение плавится с разложением при 149°C . Характеристические частоты: $\nu(\text{O}-\text{O}) 865 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{MoO}_2) 540 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{MoO}_2)_{\text{ас}} 585 \text{ см}^{-1}$. Определена его структура [34]. Оно кристаллизуется в ромбической сингонии; параметры элементарной ячейки: $a = 6,651(2) \text{ \AA}$, $b = 9,567 \text{ \AA}$, $c = 15,504 \text{ \AA}$; пр. гр. $P2_12_12_1$; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,973 \text{ г/см}^3$. С помощью этого соединения был осуществлен [34а] энантиоселективный синтез сложного диметоксикетона путем асимметричного эпоксицирования.

Все соединения, приведенные в табл. 14, желтого цвета, хорошо кристаллизуются. Их растворимость в воде и в органических растворите-

лях различная в зависимости от лиганда. Она мала в неполярных растворителях и большая в полярных, например в спиртах, ацетонитриле, хлорзамещенных углеводородах. В твердом состоянии их термическая устойчивость тоже различна в зависимости от лигандов, но она значительна по сравнению с пероксомолибдатами щелочных металлов. Все эти соединения и соединения, описанные в [33, 34], в органической среде являются хорошими селективными окислителями даже при комнатной температуре таких субстратов, как сульфиды, алифатические амины, кетоны, олефины.

Приведены примеры [35–37] применения этих пероксокомплексов в процессах эпексидирования. Например, в патенте [35] описаны условия эпексидирования циклогексена при 70 °С с помощью ковалентных пероксокомплексов молибдена, где в качестве лигандов выступают пиридин, пиперидин, хиолин, 2,2-дипиридин, гексаметилфосфорамид. Соотношение циклогексена и катализатора 10:1.

При эпексидировании циклогексена поступают следующие образом [36]. При перемешивании и нагревании до 40–50 °С вводят 70 г MoO_3 в 300 г 30%-ной перекиси водорода до образования светлого раствора, который охлаждают до 20 °С и фильтруют. Затем добавляют 88 г $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$. При этом образуется желтый осадок $\text{H}_2\text{MoO}_6 \cdot \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ с выходом 82%. Затем берут 100 г 9,52%-ного раствора 2-этил-9,10-дигидроксиантрацена и смешивают с ксилолом и ацетатом метилциклогексана. В эту смесь вводят 80 г циклогексена и 0,1 г указанного выше пероксокомплекса молибдена. При нагревании до 50 °С при перемешивании в течение 2 ч из воздуха адсорбируются 100 мл кислорода. При перегонке образующегося раствора получают 1,2-эпоксициклогексен с выходом 91,5%. В том же патенте [36] приведена пропись синтеза комплекса с хином $\text{MoO}_5 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для той же цели можно поступить несколько иначе [37]. К 2–8%-ному раствору перекиси водорода добавляют 100 мл диоксана, 80 г циклогексена и 0,1 г дипероксогексаметилфосфортриамидмолибдата. После перемешивания в течение 4 ч при 61 °С в токе азота до прекращения выделения активного кислорода смесь подвергается дистилляции, в результате чего получают 1,2-эпоксициклогексан с выходом 88%.

Кроме условий синтеза ковалентных пероксокомплексов молибдена, приведены [29, 38] также кинетические данные по реакции прямого эпексидирования этими пероксокомплексами в органических растворителях различных олефинов — циклогексена, октена-1, октена-2, метил-2-бутена-1, метил-2-бутена-2, тетраметилэтилена, триметилена, триметил-1,2,4-пентена-4, стирола. Относительная реакционная способность олефинов к пероксокомплексам молибдена увеличивается в ряду: 1-октен < стирол < 2-октен < циклогексен < 2-метилбутен-1 < 2-метилбутен-2 < тетраметилэтилен. Авторы делают вывод, что эпексидирование проходит через промежуточный ассоциат пероксокомплекса с олефином, распад которого лимитируется скоростью процесса. На рис. 41 приведена схема механизма эпексидирования олефинов [39]. Более подробные сведения об этом механизме применительно также и к пероксокомплексам других переходных металлов можно найти в обзорных статьях [39–42].

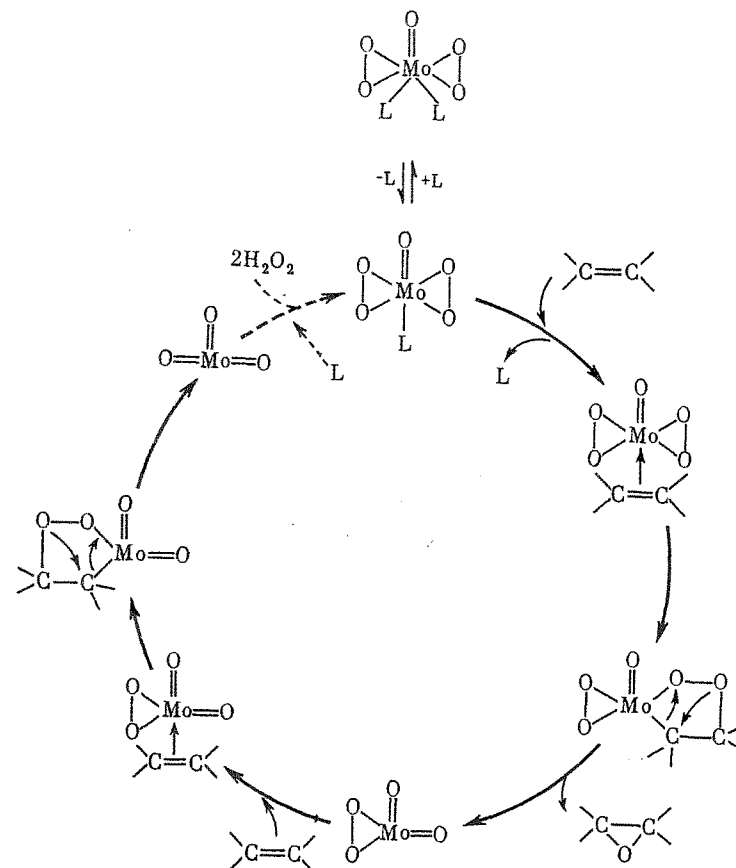
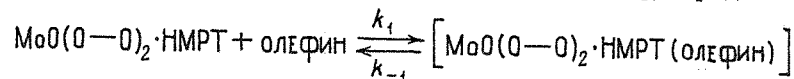
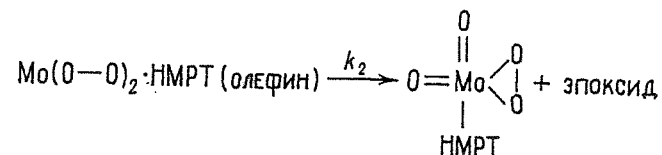


Рис. 41. Схема механизма эпексидирования олефинов по [39]

Определены [42a] константы равновесия $K = k_1/k_{-1}$ для стадий



и



для 22 моноолефинов и сделан вывод, что координационный комплекс олефина с молибденом принадлежит к типу π -комплексов с переходом нескольких электронов олефина к молибдену. Удивительно, что константа K увеличивается по мере замещения алкила на двойную связь, т.е. обратно тому, что наблюдается для комплексов элементов VIII группы.

Теоретические основы процесса эпексидирования циклогексена в ди-

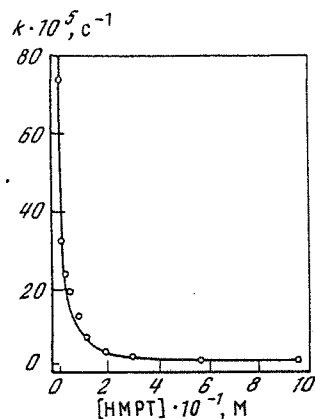


Рис. 42. Скорости окисления циклогексена комплексом $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ [426]

хлорэтано комплексом $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$, изложенные в статье [38], позже в основном были подтверждены авторами [426]. Последние на основании механизма, предусматривающего внутримолекулярное окисление координированного субстрата, дополнительно установили, что увеличение количества добавляемого HMPT ингибирует реакцию, ввиду того что гексаметилфосфорамид вытеснит циклогексен (Cy) из комплекса $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{Cy}$ с образованием комплекса $\text{MoO}_5 \cdot 2\text{HMPT}$, который яв-

ляется очень слабым электрофильным окислителем. На рис. 42 показана зависимость скорости окисления циклогексена комплексом $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$ в дихлорэтано. Кривая рассчитана по компьютерной программе.

На основании дифрактометрических исследований было показано [41], что в комплексах $\text{MoO}_5 \cdot \text{L}_1\text{L}_2$ два координационных места не эквивалентны. Это доказано, в частности, тем, что из комплекса $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно удалить воду в вакууме. Из этого можно сделать вывод, что в процессе эпексидирования олефинов при образовании пероксомолибденового цикла олефин присоединяется там, где связь слабее. Имеется также независимое доказательство того, что активный пероксокомплекс должен содержать сильный лиганд, например HMPT. На самом деле, как показано в патентах [42в], монодентатный лиганд, заменяющий HMPT, способствует переходу MoO_5 из водной в органическую фазу, сохраняя окислительную способность пероксокомплекса.

Приведены данные [42г] о синтезе и некоторых физико-химических

Таблица 16

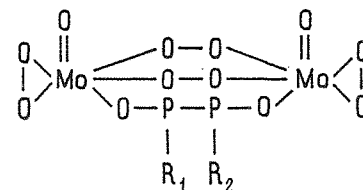
Ковалентные пероксокомплексы молибдена (VI) [42а]

Соединение	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$
$\text{MoO}_5 \cdot 2\text{ON}(\text{CH}_3)_3$	905 с.
$\text{MoO}_5 \cdot \text{ONC}_3\text{H}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	970 о. с.
$\text{MoO}_5 \cdot 2\text{ONC}_3\text{H}_7$	947 с.
$\text{MoO}_5 \cdot \text{OP}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	957 с.
$\text{MoO}_5 \cdot \text{OP}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	961 о. с.
$\text{MoO}_5 \cdot 2\text{OP}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	947 с.
$\text{MoO}_5 \cdot 2\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	950 с.
$\text{MoO}_5 \cdot \text{OAs}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	957 о. с.
$\text{MoO}_5 \cdot \text{OAs}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	955 с.
$\text{MoO}_5 \cdot 2\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	952 с.

Примечание: Э = Р или As.

свойствах оксодипероксокомплексов молибдена $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{LL}'$, где L — окись аминов, окись третичных фосфинов или третичных арсинов, а $\text{L}' = \text{L}$ или H_2O . Их перечень и характеристические частоты ИК-спектра представлены в табл. 16. Приведены также значения энергии активации термического разложения и разложения в растворе представленных выше соединений, а также данные ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C некоторых из них.

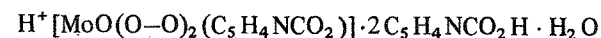
Пропиловое производное $\text{MoO}_5 \cdot \text{OP}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при нагревании в течение нескольких минут при 110°C — температуре, близкой к температуре плавления — теряет только воду и одну пропиловую группу. ЯМР и ИК-спектры соединения, нагретого при 110°C , показали наличие связи Р—Н. На этом основании автором [42а] предложено для него строение



Это единственный пример перекисного соединения с восьмичленным кольцом. К сожалению, его структура еще не определена.

Приведенные в табл. 16 пероксокомплексы стехиометрически эпексидируют олефины и катализируют их эпексидирование гидроперекисью бутила. Для получения этих пероксокомплексов была использована методика, описанная в статье [28].

Автор [27г] синтезировал соединение



— моногидрат водорода оксодипероксо (пиридин-2-карбоксилато) молибда-

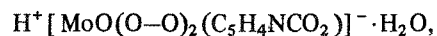
$\nu(\text{O}=\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{O})$	$\nu(\text{Mo}-\text{O})$	Другие частоты
1250 с.	880 с.	575 с.	660 сл.
1215 с.	873 с.	577 с.	640 ср.
1212 с.	859 с.	572	645 ср.
1084 о. с.	867 о. с.	577 ср.	653 ср.
1100 с.	877 о. с.	587 с.	664 ср.
	857 с.	575 с.	652 с.
1170 с.	880 с.	580 с.	663 ср.
860 о. с.	847 о. с.	583 ср.	664 ср.
853 с.	820 с.	577 сл.	643 ср.
892 ср.	836 о. с.	572	652 сл.

та (VI)-бис (пиридин-2-карбоксилловая кислота), определил его структуру и некоторые его физико-химические свойства. Комплекс был получен следующим образом. Суспензию 5 г MoO_3 в 50 мл 30%-ного раствора перекиси водорода перемешивали при 40–45 °С до образования прозрачного раствора. После охлаждения до 0 °С к этому раствору добавляли раствор 12,8 г пиридин-2-карбоксилловой кислоты в 15 мл воды. Перемешивание продолжали еще 10 мин, после чего выпадали блестящие кристаллы желтого цвета.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла показал, что кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии; пр. гр. $P2_1/c$; $Z = 4$; параметры элементарной ячейки: $a = 7,337(9) \text{ \AA}$, $b = 10,816(4) \text{ \AA}$, $c = 27,004(6) \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 35(2)$; $\rho_{\text{выч}} = 1,743 \text{ г/см}^3$. Схематическое изображение аниона комплекса приведено на рис. 43. В комплексе две перекисные группы и атом кислорода пиридин-2-карбоксилатного лиганда лежат в пентагональной плоскости. Расстояния $\text{O}(2) - \text{O}(3)$ и $\text{O}(4) - \text{O}(5)$ соответственно равны 1,462(3) и 1,467(3) Å. В статье [27г] приведены все остальные значения длин связей и углов. Методом ЯМР ^{13}C показано [27г], что в растворе комплекс обладает такой же структурой, что и в твердом состоянии. В метаноле и ацетонитриле молярная электропроводность отвечает значению двухионного проводника. ИК-спектр показал следующие полосы (см^{-1}): 3530 ср. и 3340 ср. $\nu(\text{OH})$, 1650 с., 1640 с.

$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{ас}}$, 938 с. $\nu(\text{M}=\text{O})$, 860 с. $\nu(\text{O}-\text{O})$, 580 с. $\nu\left(\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right)_{\text{ас}}$, 550 ср. $\nu\left(\text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right)_{\text{с}}$.

Автор [27г] синтезировал некоторые пероксокомплексы, подобные предыдущему:



Первый был получен аналогично предыдущему, но при других соотношениях исходных веществ; снят его ИК-спектр, определена молекулярная электропроводность. Второй получен при добавлении раствора 12,8 г пиридин-2-карбоксилловой кислоты в 20 мл воды к раствору 15 г MoO_3 в 30%-ной перекиси водорода, охлажденной до 0 °С; снят его ИК-спектр, спектр ЯМР ^{13}C раствора и определена его молекулярная электропроводность. Третий получен при растворении 1 г основного комплекса в 10 мл метилового спирта; сняты ИК-спектр, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C раствора и определена его молекулярная электропроводность. Сообщается [42д], что только пероксокомплексы молибдена, стабилизированные бидентатным пиколиновым лигандом, окисляют вторичные спирты до кетонів с хорошим выходом. Хорошо окисляют спирты и другие анионные оксопероксокомплексы молибдена, как, например, $\text{Bu}_4\text{N}[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{L}]$ (L — пиколиновая кислота или N-окись пиколиновой кислоты), растворенные в неполярных растворителях [42е].

Интерес представляет оксопероксокомплекс молибдена — моногид-

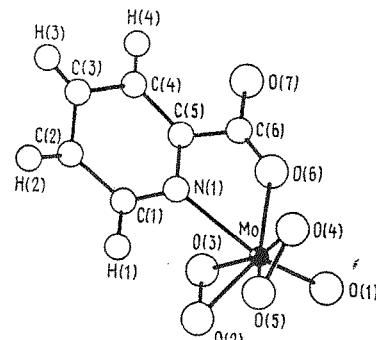


Рис. 43. Схематическое изображение аниона $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2)]^-$ [27г]

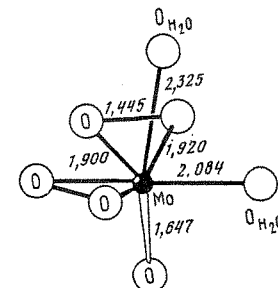


Рис. 44. Расположение атомов кислорода, окружающих молибден, в молекуле $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [42е]

рат диаквооксодипероксомолибден(VI)-1,4,7,10,13,16-гексаоксоциклооктадекан (18-краун-6) $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который был синтезирован [42ж, 42з] при действии молекулярного кислорода, а не перекиси водорода на молибденовое соединение. Обычно пероксокомплексы молибдена получают с помощью перекиси водорода или пероксокислот. Подобный пример синтеза с участием молекулярного кислорода был нами приведен в случае гетеробиметаллических пероксокомплексов молибдена и кобальта [29–30б].

Образование пероксокомплекса молибдена при адсорбции кислорода порфириновым соединением молибдена, растворенным в смеси пропилового спирта и воды, наблюдался авторами [42и].

18-Краун-6 получали при экспозиции на воздухе при комнатной температуре раствора в тетрагидрофуране продукта конденсации MoO_3 и тетрагидрофурана при –196 °С. К раствору желтого цвета добавляли небольшие количества воды и 18-краун-6-эфира. При медленном упаривании раствора выпадали желтые кристаллы. Рентгеноструктурный анализ кристаллов [42е] неожиданно показал присутствие двух пероксолигандов, соединенных с молибденом.

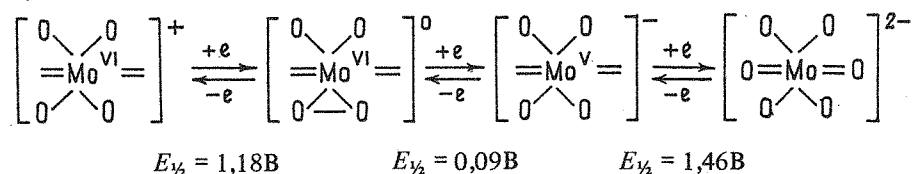
Кристаллы принадлежат к орторомбической сингонии: пр. гр. $A2_1ma$; параметры элементарной ячейки: $a = 12,882(2) \text{ \AA}$, $b = 13,683(2) \text{ \AA}$, $c = 12,020(2) \text{ \AA}$; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,550 \text{ г/см}^3$; расстояние $\text{O}-\text{O}$ равно 1,445(6) Å. Координационный полиэдр молибдена в этом соединении — искаженная пентагональная бипирамида. В экваториальной плоскости имеются две пероксогруппы и одна молекула воды. На вершинах бипирамиды расположены кислород и другая молекула воды. Расстояние атома молибдена от экваториальной плоскости равно 0,359 Å. Расположение атомов, окружающих молибден, схематически представлено на рис. 44.

Кроме оксопероксо- и оксодипероксоковалентных комплексов молибдена, получено [43] соединение $(\text{O}-\text{O})_2\text{Mo}(\text{TTP})$, т.е. транс-дипероксомолибден(VI) тетра-*n*-толилпорфирин $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4(\text{O}-\text{O})_2\text{Mo}$. Оно синтезировано при добавлении избытка перекиси водорода при 20 °С к молярному раствору $\text{O}-\text{Mo}(\text{OH})\text{TTP}$ в 150 мл дихлорметана. Определена его структура. Параметры элементарной ячейки: $a = b = 14,669(4) \text{ \AA}$,

$c = 9,571(3) \text{ \AA}$; $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,336 \text{ г/см}^3$; пр. гр. *I4*. Неожиданно было найдено [43а], что $(\text{O}-\text{O})_2\text{Mo}(\text{TTP})$ термически устойчив: не было обнаружено даже следов продуктов окисления при его реакции с циклогексеном или трифенилфосфином. Фотолиз этого соединения при помощи вольфрамовой лампы привел к образованию *цис*-диоксомолибдена (VI).

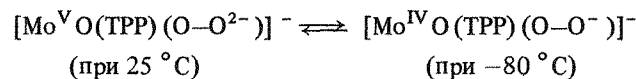
Синтезировано также соединение $(\text{O}-\text{O})_2\text{Mo}(\text{TmTP})$, т.е. дипероксо-тетра-*м*-толилпорфирилато (2-)-молибден (VI), и исследовано его электрохимическое окисление и восстановление на платиновом электроде [43б]. При этом получен новый дипероксокомплекс $[(\text{O}-\text{O})_2\text{Mo}(\text{TmTP})]^-$ с $g = 1,980$, тогда как у комплекса $[(\text{O}-\text{O})_2\text{Mo}(\text{TmTP})]^+$ $g = 2,002$. В первом комплексе молибден находится в пятивалентном состоянии.

На основании кулонометрических, вольтамперных и спектральных данных предложена следующая схема окисления-восстановления $(\text{O}-\text{O})_2\text{Mo}(\text{TmTP})$ в дихлорметане:



Согласно схеме, соединение $(\text{O}-\text{O})_2\text{Mo}(\text{TmTP})$ не теряет свой перекисный кислород ни при окислении, ни при восстановлении; его одноэлектронное окисление приводит к образованию радикал-катиона, а восстановление — к образованию нового дипероксокомплекса уже пятивалентного молибдена [43в].

Другие пероксокомплексы пяти- и четырехвалентного молибдена



были получены в качестве промежуточных продуктов при реакции оксомолибден(VI) тетрафенилпорфирина с надперекисным анионом O_2^- в апротонном растворителе [43г]. Механизм этой реакции и состав комплекса были уточнены [43д]. При действии аниона O_2^- в апротонном растворителе без доступа воздуха на комплекс $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{TPP})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{NCS}$) при 25 °С образуется промежуточный пероксокомплекс $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{TPP})(\text{O}-\text{O}^{2-})]^-$, который устойчив только при -80 °С, а при комнатной температуре восстанавливается до $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{TPP})$.

Пероксокомплекс $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{TPP})(\text{O}-\text{O}^{2-})]^-$ был выделен в виде [18-кроун-6-К][$\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{TPP})(\text{O}-\text{O}^{2-})]$ следующим образом. В атмосфере сухого кислорода при -72 °С добавляли 200 мг порошкообразной надперекиси калия KO_2 и 50 мл дихлорметана, в которых были предварительно растворены 480 мг $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{TPP})\text{Br}$ и 360 мг 18-кроун-6-эфира. При перемешивании раствор медленно нагревали до 0 °С. Когда цвет раствора из коричневого полностью переходил в зеленый, снова охлаждали до -72 °С и отделяли непрореагировавшую KO_2 фильтрованием

при низкой температуре. К прозрачному фильтрату добавляли 150 мл гексана при -72 °С. При этом выпадала пероксокомплексная соль указанного выше состава. Ее собирали на фильтре при -20 °С, четырежды перекристаллизовали из смеси дихлорметана и гексана при -72 °С, сушили в вакууме и хранили в атмосфере аргона.

Для идентификации соединение подвергалось химическому анализу и изучалось методами электронной и ИК-спектроскопии, ЯМР ^1H и ЭПР. В электронном спектре комплекса, растворенного при -72 °С в дихлорметане, наблюдались четыре пика при 565, 586, 604 и 635 нм. Спектр подобен спектру комплексов $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{O}-\text{O}^{2-})]^-$ и $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{TPP})(\text{O}-\text{O}^{2-})$.

В ИК-спектре (таблетки KBr) наблюдали следующие полосы (см^{-1}): полоса 876 см^{-1} , отвечает валентным колебаниям связи $\text{O}-\text{O}$, 521 и 490 — симметричным и антисимметричным колебаниям связи $\text{Mo}-\text{O}$ и 903 — валентным колебаниям связи $\text{Mo}=\text{O}$. Спектр ЭПР дал следующие значения: $g_1 = 1,953$, $g_2 = 1,969$, $g_3 = 2,004$.

При действии четырех эквивалентов кислорода на комплекс *бис*[*бис*-3,5-ди-*трет*-бутилкateхолоатоксомолибдена (VI)] образуется дианионный оксосупероксоаддукт формулы $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\text{O}-\text{O}^-)(\text{DTBC})_2]^{2-}$ [43е]. Этот дианионный супероксоаддукт восстанавливается другим супероксидным анионом с образованием аниона оксомонопероксо-*бис*(3,5-ди-*трет*-бутилкateхолоат(молибдато) (VI). Это было показано авторами [43ж] при синтезе соли *бис*(тетраметиламмония) последнего аниона — $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{DTBC})_2\text{O}(\text{O}-\text{O})_2]_2$.

Синтез осуществляли двумя путями. В первом варианте 1,28 г *бис*[*бис*(3,5-ди-*трет*-бутилкateхолоат)оксомолибден (VI)] суспендировали в 100 мл сухого ацетонитрила и к суспензии добавляли 0,42 г надперекиси тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{NO}_2$. Смесь перемешивали магнитной мешалкой до прекращения выделения кислорода. Образующийся красный раствор фильтровали и упаривали досуха. Осадок растворяли в горячем диметилсульфоксиде, раствор фильтровали. При стоянии последнего в течение ночи выпадали игольчатые кристаллы указанного соединения. В атмосфере азота их отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали маленькими порциями диметилсульфоксида и просушивали также в атмосфере азота.

Во втором варианте синтеза суспендировали 3,22 г $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2] \cdot 2\text{ДМФ}$ в 100 мл сухого ацетонитрила и к суспензии добавляли раствор 4,44 г 3,5-ди-*трет*-бутилкateхолола в 40 мл ацетонитрила. Во время перемешивания смеси к ней добавляли 5,43 г пентагидрата тетраметиламмония. Образующийся красный раствор фильтровали и дальше поступали, как в случае первого варианта.

Химический анализ, данные ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии, а также вольтамперометрии подтвердили идентичность соединений, полученных разными путями.

Авторами [43з] при реакции оксо-5,10,15,20-тетракис(4-*N*-метилпиридил(порфирилато)молибден (V) $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{tmpyr})(\text{OH}_2)]^{5+}$ с перекисью водорода в разных условиях были получены пероксокомплексы молибдена $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}-\text{O})(\text{tmpyr})]^{3+}$, $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O}-\text{O})(\text{tmpyr})(\text{OH}_2)]^{6+}$ и

$[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O}-\text{O})_2(\text{tmpyr})]^{4+}$. Последние три соединения были обнаружены методом ЭПР при изучении равновесий и кинетики реакции водорастворимых порфиринов пентавалентного молибдена с перекисью водорода в водной среде [43и].

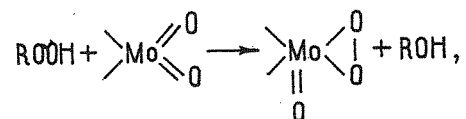
Описанные выше пероксокомплексы молибдена с порфиринами и катехолами в последние годы являются предметом глубокого изучения, так как играют существенную роль в биологических системах транспортировки, хранения и активации кислорода гемо- и миоглобином.

Биологически важными являются и оксодипероксокомплексы молибдена (VI), содержащие в качестве лигандов α -аминокислоты. В 1985 г. К. Джорджевич и Н. Вулечич [43к] синтезировали оксодипероксокомплекс $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{HAA})$, где HAA — глицин, пролин, α -аланин, валин, серин или лейцин. Для их получения добавляли 1 моль соответствующих α -аминокислот к водному раствору перекиси водорода, содержащему 1 моль MoO_3 . Глициновое и пролиновое производные были получены при комнатной температуре. ИК-спектр этих двух соединений показал полосы, отвечающие координированной карбоксильной группе при 1660 см^{-1} , координированной воде при 3400 см^{-1} , полосы $978-970 \text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям связи $\text{Mo}=\text{O}$, и $880-870 \text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям связи $\text{O}-\text{O}$.

Авторы [43к] определили кристаллическую структуру этих двух соединений. Для $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})$ пр. гр. $P2_1/c$; $Z = 4$; $a = 8,517(1) \text{ \AA}$, $b = 8,360(1) \text{ \AA}$, $c = 10,460(2) \text{ \AA}$; $\beta = 99,84^\circ$. Для $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{Pro})(\text{H}_2\text{O})$ пр. гр. $P2_12_12_1$; $Z = 4$; $a = 6,788(3) \text{ \AA}$, $b = 8,738(2) \text{ \AA}$, $c = 16,508(7) \text{ \AA}$. Координационный полиэдр обоих соединений — деформированная пентагональная бипирамида, на вершинах которой расположены кислороды $\text{Mo}=\text{O}$ -группы и воды. Экваториальная плоскость образована кислородами двух пероксогрупп и кислородом карбоксильной группы. В обоих комплексах расстояния $\text{O}-\text{O}$ находятся в пределах $1,464(3)-1,481(1) \text{ \AA}$, а молибден находится на расстоянии $0,36 \text{ \AA}$ от экваториальной плоскости.

Применение пероксокомплексов молибдена

О возможности применения ковалентных пероксокомплексов молибдена в реакциях эпексидирования свидетельствует тот факт, что уже в 1977 г. производилось около 450 тыс. т окиси пропилена при каталитическом эпексидировании пропилена гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии молибдена по так называемому процессу "Хелкон". Авторы [30г, 41, 41а] считают, что в данном случае реакция может протекать через промежуточное образование пероксокомплекса молибдена по схеме



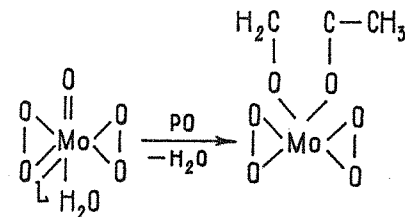
но в работах [43л, 43м] с помощью ^{18}O было показано, что гидроперекись алкила входит без изменения в состав активированного комплекса. Такого же мнения придерживается автор [44], однако изолировать этот активированный комплекс не удалось [42].

Дополнительное доказательство различия механизма эпексидирования посредством пероксокомплексов молибдена и катализированного эпексидирования гидроперекисями в присутствии солей молибдена приведено в работе [44а]. Ее авторы провели сравнительное исследование стереохимии эпексидирования стероидов Δ^4 и Δ^5 пероксибензойной кислотой, гидроперекиси *трет*-амила в присутствии MoCl_5 , циклогексаметилбората и комплекса $\text{MoO}_5 \cdot \text{ГМФТА}$ и предложили уточненную схему механизма гидроперекисного эпексидирования олефинов.

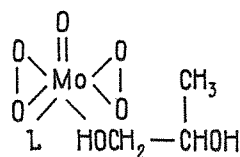
Показано [30в, 38, 43], что окисление олефинов пероксокомплексами $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{L}$ (L — ГМФТА или другие азотсодержащие лиганды) селективно приводит к образованию эпексида в мягких условиях. Согласно [30в], эпексидирование олефинов комплексами указанного типа проходит в две стадии: обратимая координация олефина с образованием аддукта 1:1 и необратимое разложение этого аддукта с выделением эпексида. А.П. Филипповым [44б] установлено, что прямое эпексидирование циклогексана дипероксокомплексом $\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2(\text{оксин})_2$ или каталитическое эпексидирование его гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии комплекса $\text{MoO}_2(\text{оксин})_2$ осуществляется при сохранении лиганда оксина во внутренней координационной сфере молибдена. Сопоставление начальных скоростей реакции в условиях сохранения лигандов в составе комплексов показало, что скорость прямого эпексидирования дипероксокомплексами, содержащими указанные лиганды, почти на два порядка меньше скорости каталитического эпексидирования циклогексана гидроперекисью *трет*-бутила в присутствии этих же комплексов.

Следует подчеркнуть [44в], что не все пероксокомплексы молибдена являются эпексидирующими агентами олефинов. Комплексы $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{NO}_2\text{L}$ [28а] $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{ON}]^- \text{H}^+$ [28а] и $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{NOCl}$ [28б] не эпексидируют их, так как экваториальное место, смежное с пероксогруппой, занято анионным лигандом или комплексирующими бидентатным или тридентатным лигандами, которые не могут быть замещены олефинами, а комплексы $\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2\text{N}_4$ [42в] не имеют свободных мест для комплексирования олефинов.

Автору [44г] удалось изолировать два промежуточных комплекса молибдена, образующихся в процессе эпексидирования пропилена, которые являются более реакционноспособными, нежели исходные пероксокомплексы. Например, при действии окиси пропилена при комнатной температуре в дихлорэтано на пероксокомплекс молибдена $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{LH}_2\text{O}$ (L — гексаметилфосфорамид) по приведенной ниже схеме удалось получить (пропан-1,2-диолато)дипероксомолибден(VI):



(PO — окись пропилена), а с пропандиолом — комплекс



Эпоксидирование алкенов и циклоалкенов осуществляется с хорошим выходом при окислении их растворов монопероксисольватом мочевины $\text{CO}(\text{NH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{MoO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 40°C . Выход конверсии циклоалкена в циклогександиол равен 63% [44д].

В присутствии Fe- и Co-порфиринов молибденовые комплексы гасят эпоксидирование олефинов молекулярным кислородом [44е]. Кроме процессов эпоксидирования, пероксокомплексы молибдена используются и в других процессах органического синтеза. Ряд примеров как эпоксидирования, так и окисления обстоятельно описан в книге [44ж].

Оксодипероксо (пиридин-2-карбоксилато) молибдат (VI) цетилтриметиламмония является [44з] эффективным окислителем вторичных спиртов (2-бутанола, гексанола и 2-октанола) в водной среде, а также эффективным катализатором окисления тех же субстратов перекисью водорода. В обоих случаях выходы соответствующих кетонов хорошие.

Окисление этилового и пропилового спиртов пероксокомплексом молибдена, образующегося *in situ* при добавлении перекиси водорода к $\text{MoO}(\text{асас})_2$, приводит в определенных условиях к образованию диэтоксизтана $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2 \cdot \text{CHCH}_3$ и диметилкетона CH_3COCH_3 [44и]. Еноляты кетонов, эфиров, лактонов окисляются [45, 46] комплексом $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{PyHMPA}$ с образованием гидрокарбонильных соединений.

Целый класс металлооксоазиринов синтезирован из N-замещенных гидроксиламинов при использовании $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_4\text{L}$, где $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, Py или HMPA [46а]. При реакции $\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2\text{HMPA}$ с бутиллитием образуется литий-*n*-бутоксид [46б].

Селективное самоокисление циклогексанона $\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ усиливается при совместном присутствии других катализаторов, как, например, $\text{Fe}(\text{асас})_2$, $\text{Pt}(\text{асас})_2$, $\text{Ni}(\text{асас})_2$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ [46в].

Авторами [49] разработан прямой способ синтеза фенолов из арилбромидов с использованием смеси перекись молибдена + пиридин + гексаметилфосфорамид. Тетрапероксомолибдаты окисляют *n*-алкилфенолы с образованием перекиси диенона.

Третичные спирты в присутствии $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ не только дегидратируются [47], но и переходят в кетоны и насыщенные углеводороды по радикальному механизму. Окисление спиртов пероксокомплексами молибдена проходит весьма эффективно в среде ДМСО [47а]. Кинетика эпоксидирования аллилового спирта пероксокомплексами $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{L}_x]$ изучена в 1,2-дихлорэтаноле в интервале температур $30-60^\circ$.

Пероксокомплексы молибдена, стабилизированные лигандами 2,6-пиридиндикарбоксилатом или пиколилатом, катализируют [48] окисление циклических кетонов перекисью водорода до лактонов и их производных. Этот процесс является каталитическим аналогом реакции Байера-Филлигера. Для селективного окисления *n*-алкилфенолов и синтеза гид-

роокиси диенона с успехом могут быть применены тетрапероксомолибдаты. Показано [50], что при окислении тиодигликоля перекисью водорода наивысшую каталитическую активность проявляет молибдат натрия, что обусловлено образованием в качестве промежуточного продукта Na_2MoO_8 . Рекомендовано [51] использовать раствор MoO_3 в перекиси водорода для извлечения протеинов из шерсти. По мнению автора [52], пероксомолибдат калия может применяться в качестве инициатора процесса прививки к белку мономеров винилового ряда и модифицирующего агента поверхности синтетических волокон для увеличения их адгезионных свойств.

Сведения о роли соединений молибдена в реакциях окисления перекисью водорода обобщены в работе [40].

Авторы [52а] изучили каталитическое поведение двух пероксокомплексов $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{HMPT}$ и $\text{WO}(\text{O}-\text{O})_2\text{HMPT}$ в процессе окисления перекисью водорода органических сульфидов до сульфоксидов в среде этилового спирта. Ими было показано, что система, содержащая молибденовое соединение, более эффективна, чем система с вольфрамовым соединением. Подобные системы, но с оксосоединениями $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ и $\text{VO}(\text{асас})_2$ изучены авторами [52б]. Окислению сульфидов пероксокомплексом $\text{MoO}_5(\text{EtOH})_2$ посвящена работа [52в].

Реакции $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPT}$, $(\text{HMPT})_2\text{MoO}_5$ и $(\text{HMPT})(\text{H}_2\text{O})\text{MoO}_5$ с окисью тиантрена (SS) изучены авторами [52г]. Обнаружено образование SSO_2 и SO_2SO . Подобным образом с окисью тиантрена реагируют пероксокомплексы других переходных металлов: $\text{CrO}_5 \cdot \text{HMPT}$, $\text{WO}_5 \cdot \text{HMPT}$ и $(\text{HMPT})(\text{H}_2\text{O})\text{WO}_5$.

В аналитической химии образование пероксокомплексов молибдена используется для его качественного обнаружения [53] и количественного определения в присутствии некоторых других переходных металлов, например для отделения его от железа [54].

Впервые количественное колориметрическое определение молибдена через его пероксокомплексы было предложено А. Функом [54а]. А. Вейссер [54б] использовал явление образования пероксокомплексов молибдена в кислой среде для совместного определения молибдена, титана и ванадия (рис. 45). Для определения очень малых количеств молибдена (менее 150 ч. на млн) автором [54в] был предложен спектрофотометрический метод в УФ-области, где обнаруживается характерный пик при 330 мкм.

Реакция окисления иодида перекисью водорода, катализируемая молибденом (VI), одной из первых была исследована К.Б. Яцимирским при разработке основ кинетических методов анализа [55].

Растворы, образующиеся при растворении порошка металлического молибдена в перекиси водорода, могут быть переработаны на парамолибдат аммония, являющийся исходной солью для производства молибдена методом порошковой металлургии [56].

Вопросам экстракции молибдена из растворов через пероксокомплексы и отделения его от вольфрама посвящена диссертация Г.М. Вольдмана [11а, 11б].

Глубокая очистка вольфрама от молибдена является сложной задачей. Важность ее решения определяется двумя обстоятельствами: с од-

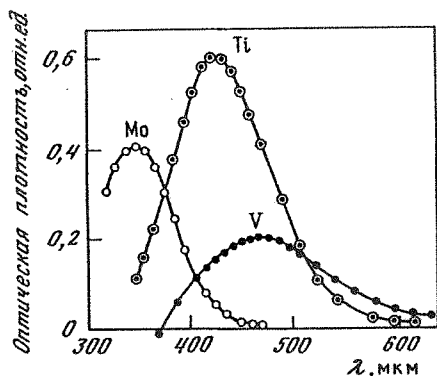


Рис. 45. Сравнение спектров пероксокомплексов молибдена, титана и ванадия [54б]

ной стороны, вольфрамовые концентраты и вторичное сырье в большинстве случаев содержит заметные количества молибдена, а с другой — содержание последнего в вольфрамовом ангидриде, предназначенном для производства металлов, не должно превышать 0,02% [57].

В отечественной и зарубежной практике используется лишь один метод очистки вольфрамовых растворов от молибдена — осаждение его трисульфида [58]. Этот метод позволяет отделять основное количество молибдена, но не обеспечивает глубокую очистку. В связи с этим для отделения молибдена от вольфрама неоднократно делались попытки использовать экстракцию. Однако во всех случаях была достигнута лишь частичная очистка вольфрамовых растворов. Причина этого состоит, как показано в работах [11а, 11б], в образовании в нейтральных и слабокислых растворах смешанных полианионов молибдена с вольфрамом. Вследствие этого молибден и вольфрам в смешанных растворах теряют индивидуальные экстракционные свойства и полное разделение их становится невозможным.

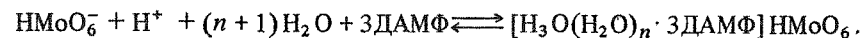
Образование смешанных полианионов можно предотвратить, связывая вольфрам и молибден в комплексные соединения. С этой целью, как показано в статье [59], можно с успехом использовать перекись водорода, не вносящую в раствор каких-либо примесей.

В перекисноводородных растворах молибдена и вольфрама отсутствуют полимерные и даже димерные молекулы, которые могли бы содержать одновременно оба элемента, т.е. выполняется главное условие разделения. Перекись водорода образует с обоими металлами хорошо растворимые пероксокомплексы, благодаря чему обеспечивается возможность экстракционного разделения молибдена и вольфрама с использованием различных экстрагентов.

Доминирующие формы молибдена и вольфрама в слабокислых перекисноводородных растворах — мономерные анионы MoO_6^{2-} , находящиеся, по данным [11а, 11б], в длительном неравновесном состоянии, и анионы WO_3^{2-} — различаются числом пероксогрупп (соответственно две и одна), а следовательно, величиной энергии гидратации, что неизбежно должно привести к заметному различию в экстрагируемости.

При использовании в качестве экстрагента, как в работе [59], трибутилфосфата авторами [60] было установлено, что экстракция перекисного комплекса молибдена протекает по гидратно-сольватному механизму с образованием соединения $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{ТБФ}]_2\text{HMoO}_6$ [60а]. Экстракционное разделение молибдена и вольфрама можно осуществить из перекисных сред также с помощью диэноктилметилфосфоната [11а, 11б]. Экстракция молибдена из этих сред диалкилметилфосфонатом

описывается уравнением [61]



Экстракционное разделение можно осуществить и триэноамилфосфиноксидом [11а, 11б], солями четвертичных оснований из сернокислых [62] и азотнокислых [63] перекисных сред. В первом случае в органической фазе в зависимости от кислотности и концентрации молибдена образуется соединение $[\text{NR}_4\text{HMoO}_6]$ (R — тетраэноктиламмоний) [62а], во втором — $[\text{NR}_4\text{HMo}_2\text{O}_{11}]$ (R — триалкилбензиламмоний) [63]. Из растворов, содержащих перекисные соединения, молибден может быть экстрагирован триэноктиламином [64]. В этом случае в органическую фазу переходит комплекс $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]_2\text{MoO}_6$.

Исследованы [64а] закономерности экстракции пероксомолибдатов нитратом триалкиламмония. Установлено, что в интервале pH 2–6 и при низких концентрациях молибдена ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) экстракция протекает по уравнению простого анионного обмена с образованием в органической фазе соединения NR_4HMoO_6 . При высоких концентрациях молибдена экстрагируемое соединение имеет состав $(\text{NR}_4\text{HMoO}_6)_2\text{H}_2\text{MoO}_6$.

Ранее для разделения молибдена и вольфрама в растворах, получающихся при их растворении в перекиси водорода, был применен [56] метод осаждения вольфрама в виде вольфрамовой кислоты в присутствии продуктов нитрования лигнина. Данным методом вольфрам из кислых растворов осаждается на 96–99% (остальное молибден). Основное количество молибдена остается в маточном растворе.

Для трибутилфосфата, диэноктилфосфата, сульфата триалкиламмония и сульфата триалкилметиламмония найдены [11а, 11б] оптимальные сочетания операций экстракции, промывки органической фазы, реэкстракции и переработки реэкстрактанта и режим, обеспечивающий глубокую очистку вольфраматных растворов от молибдена при высоком извлечении вольфрама в очищенный раствор. Во всех случаях молибден извлекается в 20 и более раз лучше, чем вольфрам, а при экстракции сульфатом триалкилметиламмония различаются даже образующиеся в органической фазе соединения. Приведены технологические схемы разделения молибдена и вольфрама экстракцией из перекисных растворов трибутилфосфатом, диэноктилметилфосфонатом и сульфатом триалкилметиламмония, обеспечивающие отделение вольфрама от молибдена до содержания последнего менее 0,02% (по отношению к WO_3) при извлечении вольфрама на 99,5–99,9%. Этот способ экстракционного разделения молибдена и вольфрама в перекисных средах защищен авторскими свидетельствами и патентами [65–69].

Например, в патенте [67] для этой цели рекомендуется подкислять раствор, содержащий молибден и вольфрам, до pH 0,5–1,8 и добавлять 1,5–2,0 молей перекиси водорода на 1 моль суммы молибдена и вольфрама. Затем экстрагируют молибден трибутилфосфатом. В этих условиях раствор, содержащий 200 г/л WO_3 и 5–10 г/л молибдена, после экстракции содержит меньше 0,003 г/л молибдена. Это отвечает содержанию 0,003% молибдена в металлическом вольфраме. Потери вольфрама порядка 5–10%.

Авторы [70] считают, что этот процесс затруднен тем, что при высо-

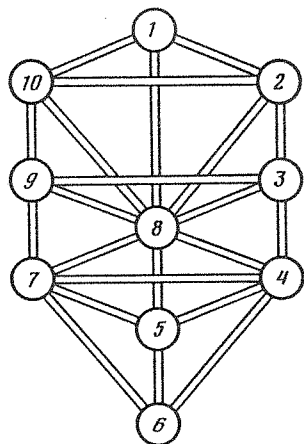


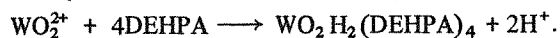
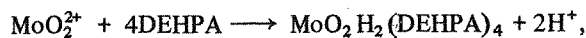
Рис. 46. Схема взаимосвязи между различными видами кислорода и участия их в процессах жизнедеятельности

1 — "жизнь"; 2 — энзимы; 3 — пероксо-радикалы; 4 — озон; 5 — синглетный кислород; 6 — перекиси; 7 — атомарный кислород; 8 — молекулярный кислород; 9 — надперекисный кислород; 10 — металло-кислородные комплексы

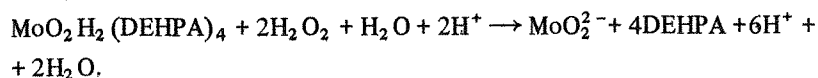
ких концентрациях и в отсутствие разбавителя трибутилфосфат образует эмульсию, а при его разбавлении процесс становится менее эффективным. Более эффективным, по мнению тех же авторов, является процесс разделения, описанный в патенте [71], по которому предлагается использовать в качестве экстрагента органический фосфат. Раствор доводят до pH 1,2–1,6, а соотношение перекиси водорода к сумме молибдена и вольфрама равно 0,6–0,85.

В другом патенте [72] рекомендуют проводить экстракцию раствором диэтилгексилфосфорной кислоты (ДЕНПА).

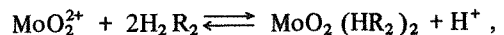
Американская фирма "Фуд машинери корп." осуществляет [70] отделение молибдена от вольфрама через перекисные комплексы. Оба металла экстрагируются в виде катионов по схеме



Молибден селективно отделяют по схеме

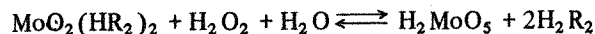


По мнению Г.М. Вольдмана [11а, 11б], сведения, опубликованные американской фирмой, неточны. Молибден экстрагируется диэтилгексилфосфорной кислотой по реакции

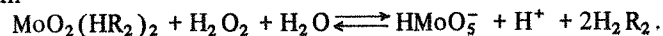


где H_2R_2 — димер ДЕНПА; вольфрам, не образующий в слабых растворах катионов, экстрагируется в очень малой степени.

Применение перекиси водорода позволяет дополнительно очищать молибден от вольфрама на стадии реэкстракции, протекающей по реакции



или



Участие различных видов кислорода (атомарного, синглетного, перекисного, надперекисного, озона), перекисных радикалов и пероксокомплексов переходных металлов, главным образом молибдена, схематически представлено на рис. 46 в виде дерева, предложенного И. Розенталем [73]. Из рисунка видно, что пероксокомплексы играют в жизненных процессах такую же роль, что и ферменты.

Одним из недостатков ряда полимерных материалов является незначительная адгезионная способность к различным связующим веществам и красителям. С целью увеличения поверхностной активности авторы [74] предложили использовать пероксомолибдаты s-элементов.

Одним из наиболее перспективных методов борьбы с непарным шелкопрядом является применение аттрактанта самки *Portheria dispar* диметил-Z-7,8-эпоксиктадекана. При использовании в качестве исходных соединений 2-метил-7Z- и -7E-октадецен и пероксокомплексов молибдена (MoO_5L — хиральный лиганд, производное аспарагиновой, молочной, винной или пропионовой кислоты) разработан новый оригинальный метод синтеза (+)- и (–)-энантиомеров 2-метил-7,8-эпоксиктадеканов [75].

ЛИТЕРАТУРА

1. Piccini A. Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride // Ztschr. anorg. Chem. 1892. Bd. 1. S. 51–64.
2. Grandjean D., Weiss R. Etude structurale de complexes oxofluorés et peroxofluorés du molybdène V et VI // Bull. Soc. chim. France. 1967. N 8. P. 3040–3043.
- 2a. Гранжан Д. Кристаллические структуры оксифтор- и диоксифтормолибдатов (V, VI) моногидратов калия // Тез. докл. на VII Междунар. конгр. по росту кристаллов. М.: Наука, 1966. С. 51.
3. Grandjean D., Weiss R. Structure cristalline de l'oxoperoxotetrafluormolybdate de potassium a une molecule d'eau // Bull. Soc. chim. France. 1967. N 8. P. 3044–3049.
4. Grandjean D., Weiss R. Etude comparative de l'oxoperoxotetrafluormolybdate de potassium $\text{K}_2\text{MoO}_5\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Ibid. P. 3058–3061.
- 4a. Mazzucchelli A., Barbero C. Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossido // Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur. Sez. 5. 1906. Vol. 15. P. 39–42.
5. Larking I., Stomberg R. Studies on peroxomolybdates. VII. The crystal structure of (tri)ammoniumfluoride oxoperoxotetrafluormolybdate(VI) // Acta chem. scand. 1970. 24. P. 2043–2054.
6. Goetz F., Nakamoto K. An IR study of the monoperoxomolybdate complexes $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$ and $(\text{NH}_4)_3\text{F}[\text{MoO}_4(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$ // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1977. Vol. 39. P. 423–426.
7. Griffith W. P. Studies on transition-metal peroxocomplexes. Part III. Peroxocomplexes of group IVa, Va, VIa // J. Chem. Soc. 1964. P. 5248–5253.
8. Griffith W. P., Wickins T. D. Studies on transition-metal peroxocomplexes. Pt VI // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 397–400.
9. Казанецкий П. В. Фторомолибденовые соединения // Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. 1902. Т. 34 (1). С. 384–387.
10. Evans D. F., Griffith W. P. Studies on transition-metals peroxocomplexes. Pt IV. Peroxyfluorocomplexes // J. Chem. Soc. 1965. P. 2182–2184.
11. Буслаев Ю. А., Петросянц С. Л., Тарасов В. П. ЯМР водных растворов фторкомплексов. V. Оксопероксофтормолибдаты // Журн. структур. химии. 1970. т. 11. С. 616–622.
- 11a. Вольдман Г. М. Научные основы экстракционных процессов глубокого разделения молибдена и вольфрама: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1983. 35 с.

116. Вольдман Г.М. Научные основы экстракционных процессов глубокого разделения молибдена и вольфрама: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1983.
12. Kergeat R., Guerschais J.E. μ -Fluoro complexes peroxydes du molybdene(VI) // J. Fluor. Chem. 1975. Vol. 6. P. 67-75.
13. Westlake D., Guerschais J.E. Oxomonomerocomplexes du molybdene et du tungstene(VI) avec un coordinat tridentate // C. r. Acad. sci. C. 1975. T. 280. P. 113-115.
14. Edwards A.J., Guerschais J.E., Kergeat R. Ammoniumfluoroperoxo(pyridine-2,6-dicarboxylato)molybdate(VI) // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 1966-1968.
- 14a. Edwards A.J., Guerschais J.E. Fluoride crystal structures. Pt 33. Tetraethylammonium μ -fluoro-bis[oxoperoxo(pyridine-2,6-dicarboxylato)molybdate(VI)] // Ibid. 1980. P. 289-291.
15. Wendling E., Rohmer R., Weiss R. Chloroperomolybdates // Bull. Soc. chim. France. 1963. P. 1140-1142.
16. Wendling E., Rohmer R., Weiss R. Chloroperoxomolybdates d'ammonium, de rubidium et de cesium // Rev. chim. miner. 1964. Vol. 1. P. 255-274.
17. Wendling E. Donnees radiocristallographiques sur les chlorocomplexes // Bull. Soc. chim. France. 1967. P. 5-8.
18. Wendling E. Etude de chloroperoxyderives de molybdene, niobium, tantale et titane par spectrographie infrarouge entre 4000 et 33 cm^{-1} // Ibid. P. 15-23.
19. Griffith W.P. Studies on transition-metals peroxycompounds. Pt VI. Vibrational spectra and structure // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 397-400.
20. Wendling E. Contribution à l'étude en solution des complexes chlorés des degres d'oxydation "VI-peroxyde" et VI du molybdene // Bull. Soc. chim. France. 1965. P. 427-437.
- 20a. Филупнов А.П. Взаимодействие Mo^{VI} с перекисью водорода в кислых водных средах // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. С. 331-337.
- 20b. Dengel A.C., Griffith W.P. Studies on transition-metal peroxocomplexes. Pt 7. Molybdenum(VI) and tungsten(VI) carboxylato peroxy complexes and X-ray crystal structure of $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{glyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 991-995.
21. Mazzucchelli A. Su un nuovo derivato del perossido di molibdeno // Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur. Sez. 5. 1907. Vol. 16. P. 963-974.
- 21a. Mazzucchelli A., Zangrilli C. Su un nuovo derivato del perossido di molibdeno // Gazz. chim. ital. 1907. Vol. 37(2). P. 326-350.
22. Mazzucchelli A. Persali di molibdeno // Ibid. 1910. Vol. 40. P. 49-73.
- 22a. Martin Rodriguez M. Sobre algunos peroxisales // An. real. sos. esp. fis. y quim. B. 1944. Vol. 40. P. 1270-1284.
23. Griffith W.P., Wickins T.D. Studies on transition-metals peroxycompounds. Pt V. Peroxyoxalates // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 590-592.
24. Rosenheim A. Zur Kenntnis der Permolybdate und Perwolframate und Struktur der Perchromate // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1932. Bd. 209. S. 175-203.
25. Stomberg R. Studies on peroxomolybdates. VI. The crystal structure of potassium oxodiperoxoalatomolybdate(VI) $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ // Acta chem. scand. 1970. Vol. 24. P. 2024-2036.
26. Slijkic M., Vuletic N. Crystal data for $\text{K}_2\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ and $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ // Croat. chim. acta. 1970. Vol. 40. P. 499-500.
27. Slijkic M., Vuletic N. Preparation and characterization of some sodium-, rubidium-, cesium- and ammoniumoxodiperoxoalatomolybdates(VI) and tungstates(VI) // Ibid. 1971. Vol. 43. P. 133-137.
- 27a. Djordjevic C., Covert K. Conversion of malonate and malate to oxalate in aqueous peroxomolybdate(VI) solutions. Synthesis and structure of potassium oxodiperoxoalatomolybdate(VI) // Inorg. chim. acta. 1985. Vol. 101. P. L37-L39.
- 27b. Rius A., Martin M. Sobre el grado de hidrolisis de las peroxisales // An. fis. y quim. 1944. Vol. 40. P. 1034-1056.
- 27в. Rius A., Martin M. Estudio potenciométrico de la velocidad de hidrolisis de las peroxisales // Ibid. P. 1057-1113.
- 27г. Dengel A.C., Griffith W.P., Skapski A.C. X-ray structure of $\text{K}_4[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A novel peroxocomplex containing a single tetradentate, bridging tartrate // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 555-556.
28. Flanagan J., Griffith W.P. The X-ray crystal structure of $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})(\text{O}_7\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The first isolated peroxocitrate complex // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24. P. L23-L24.
- 28a. Jacobson S.A. Group 6 transition metal peroxocomplexes stabilized by polydentate pyridinecarboxylate ligands // Ibid. 1978. Vol. 17. P. 3055-3063.
- 28b. Chaumette P., Mimoun H., Saussine L. Peroxo and alkylperoxidic molybdenum(VI) complexes as intermediate in the epoxidation of olefins by alkyl hydroperoxides // J. Organometal. Chem. 1983. Vol. 250. P. 291-310.
- 28в. Chaumette P. Epoxidation of olefins with hydroperoxides catalyzed by molybdenum and vanadium complexes. Synthesis, characterization and reactivity of peroxy and alkylperoxy intermediates: Inst. Français Petrole. Rept 1983. IFP-30-664. 97 p.; Chem. Abstr. 1984. Vol. 101. 6370.
- 28г. Chaumette P. Epoxidation des olefines par les hydroperoxydes catalysée par les complexes du molybdene et du vanadium. Synthese, caracterization et reactivite des intermediaires peroxy et alkylperoxy: These. P.: Ecole nationale du petrole et des moteurs, 1983. 91 p.
- 28д. Tomioka H. Oxidation of alcohols with oxoperoxo-bis(N-phenylbenzohydroxamate)molybdenum(VI) // Tetrahedron Lett. 1980. Vol. 21. P. 4843-4846.
- 28e. Reisenhofer E., Costa G. Electrochemical investigation of some cis-dioxo and oxoperoxo-molybdenum(VI) complexes with different organic ligands // Gazz. chim. ital. 1984. Vol. 114. P. 69-75.
- 28ж. Shum W. Synthesis and crystal structure determination of a propylene glycol bridged molybdenum(VI) peroxy dimer, $[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)(\text{CH}_3\text{OH})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25. P. 4329-4330.
29. Arzoumanian H. A bimetallic dioxygen adduct // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. P. 5174-5176.
- 29a. Arzoumanian H. Dioxygen ligand transfer in heterobimetallic systems // J. Mol. Catal. 1980. Vol. 7. P. 43-49.
- 29b. Hyde M.R. Cr^{2+} reduction of μ -superoxo and μ -peroxocomplexes // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. P. 1340-1341.
- 29в. Arzoumanian H., Lopez Alvarez R. Synthesis and characterization of heterobimetallic (cobalt/molybdenum)dioxygen adducts // Acta cient. venez. 1981. Vol. 32. P. 383-385.
- 29г. Haim A., Wilmarth W. Binuclear complexes ions. III. Formation of peroxy and cyano bridged complexes by oxidation of pentacyanocomplexes of Co(III) // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. P. 509-516.
30. Arzoumanian H. Synthesis and rearrangement of a heterobimetallic dioxygen adduct // Ibid. 1980. Vol. 102. P. 845-847.
- 30a. Arzoumanian H. Homogenous bimetallic catalysis. Selective autoxidation of cyclohexene // Tetrahedron Lett. 1974. Vol. 12. P. 1011-1014.
- 30b. Postel M., Arzoumanian H. ^{17}O NMR as a tool for studying oxygenated transition-metal derivative: first direct ^{17}O NMR observations of transition-metal-bonded peroxidic oxygen atoms. Evidence for the absence of oxo-peroxy oxygen exchange in molybdenum(VI) compounds // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 4922-4929.
- 30в. Mimoun H., Sajus L. Nouveaux complexes peroxydiques covalents du molybdene et du tungstene avec les bases organiques // Bull. Soc. chim. France. 1969. N 5. P. 1481-1491.
- 30г. Mimoun H. Synthese, etude structurale et proprietes de nouveaux complexes peroxydiques covalents du molybdene et du tungstene avec les bases organiques. Application a la reaction d'epoxydation des olefines: These. P., 1969. 57 p.
- 30д. Arakawa H., Ozaki A. Isolation of reaction intermediate of olefine epoxidation catalyzed by molybdic anhydride-hexamethylphosphorotriamide catalyst // Chem. Lett. 1975. N 12. P. 1245-1248.
- 30e. Schlepper E.O. Crystal structure of oxo(diperoxo-bipyridyl)molybdenum(VI) // Polyhedron. 1984. Vol. 3. P. 377-380.
- 30ж. Le Carpentier J.M., Weiss R. Structures cristallines de l'oxodiperoxo-hexamethylphosphoroamido-aquo-molybdate(VI) et de l'oxodiperoxo-hexamethylphosphoroamido-pyridino-molybdate(VI) // Acta crystallogr. 1972. Vol. 28, pt 4. P. 1278-1288.
- 30з. Bortolini O. Metal catalysis by peroxydes. Pt 24. Extraction of aqueous peroxo-

- lybdenum species into organic media and their reactivity // *Canad. J. Chem.* 1986. Vol. 64. P. 1189–1195.
31. *Kergoat R., Guerschais J.E.* Peroxocomplexes moléculaires du molybdène(VI) et du tungstène(VI) avec de coordonnées monodentates et bidentates // *C. r. Acad. sci.* 1969. T. 268. P. 2304–2307.
 - 31a. *Fields E.K.* Complexes of organic phosphorous compounds with peroxomolybdenic acid // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. P. 2358–2362.
 32. *Lewis J.* Some molybdenum(VI) diperoxycomplexes // *J. Chem. Soc. A.* 1966. P. 211–212.
 33. *Kagan H.B., Mimoun H., Mark C.* Asymmetrische Epoxidierung einfacher Olefine mit einem optisch aktiver Molybdaen(VI) Peroxocomplexen // *Angew. Chem.* 1979. Bd. 91. S. 511–512. – Idem // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1979. Vol. 18. P. 485–486.
 34. *Winter W., Mark C.* Molecular structure of a molybdenum(VI) oxodiperoxo complex containing a chiral bidentate lactamide ligand // *Inorg. Chem.* 1980. Vol. 19. P. 2045–2048.
 - 34a. *Broser E.* Enantioselective synthesis of 3-dimethoxyarancymicinone via asymmetric epoxidation // *Tetrahedron Lett.* 1984. Vol. 25. P. 2463–2466.
 35. Пат. 154184 Франция. Olefin epoxidation with a N-heterocyclic peroxymolibdate-, tungstate-, vanadate / H. Mimoun.
 36. Выложенная заявка 1815998 ФРГ. Organometallic peroxocompounds of molybdenum et tungstene as epoxidation catalyst / H. Mimoun. 90640.
 37. Выложенная заявка 1817717 ФРГ. Peroxymolibdate-catalyzed olefin epoxidation / H. Mimoun.
 38. *Mimoun H.* Epoxidation des olefines par le complexes peroxidiques covalents du molybdène(VI) // *Tetrahedron.* 1970. Vol. 26. P. 37–50.
 39. *Mimoun H.* Activation et transfer de l'oxygene moleculaire catalyses par le complexes de metaux de transition // *Rev. Inst. Franç. petrole.* 1970. Vol. 33. P. 259–296.
 40. *Филиппов А.Н., Конашевская Г.А.* Пероксокомплексы молибдена в катализе // *Проблемы координационной химии* / Под ред. К.Б. Яцимирского. Киев: Наук. думка, 1977. С. 145–178.
 41. *Mimoun H.* The role of peroxymetallation in selective oxidative processes // *J. Mol. Catal.* 1980. Vol. 7. P. 1–29.
 - 41a. *Хчелн Х.Е.* Изучение механизма реакции эпексидирования олефинов органическими гидроперекисями в присутствии молибденовых катализаторов // *Нефтехимия.* 1975. Т. 15. С. 415–419.
 42. *Mimoun H.* Sauerstoff-Übertragung von anorganischen und organischen Peroxyden auf organische Substanzen. Ein gemeinsamer Mechanismus? // *Angew. Chem.* 1982. Bd. 84. S. 750–766.
 - 42a. *Arakawa H.* Kinetic studies on olefin epoxidation by peroxomolybdenum complexes $\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2$ HPMT // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1974. Vol. 47. P. 2958–2961.
 - 42b. *Di Furia F., Modena G.* Mechanism of oxygen transfer from peroxo species // *Pure and Appl. Chem.* 1982. Vol. 54. P. 1853–1866.
 - 42в. Пат. Appl. 25720A, 25721A Italia / O. Bortolini, F. Di Furia, G. Modena.
 - 42г. *Westland A.D.* Peroxocomplexes of molybdenum and tungsten stabilized by oxide of amines, phosphines and arsines. Stability studies // *Inorg. Chem.* 1980. Vol. 19. P. 2255–2259.
 - 42д. *Jacobson S.E.* Oxidation of alcohols by molybdenum and tungsten peroxocomplexes // *J. Org. Chem.* 1979. Vol. 49. P. 921–924.
 - 42e. *Bortolini O., Bragante L.* Metal catalysis in oxidation by peroxides, Pt 26. Alcohols oxidation by anionic molybdenum(VI) peroxo complexes in nonpolar solvents // *Chim. Oggi.* 1986. N 6. P. 69–70.
 - 42ж. *Shoemaker C.B.* Structure of diaqua-oxodiperoxomolybdenum(VI)-1,4,7,10,13,16-hexa-oxacyclooctadecane(18-crown-6) monohydrate, $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Acta crystallogr.* 1985. Vol. 41. P. 347–350.
 - 42з. *De Kock C.W., McAfee L.V.* Condensation products of molybdenum trioxide vapor with methanol, water and tetrahydrofuran // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 25. P. 4293–4298.
 - 42и. *Ledon H., Varescon F.* Reduction of cis-dioxo(tetraphenylporphinato)molybdenum(VI): One- or two-electron-transfer pathway // *Ibid.* 1984. Vol. 23. P. 261–263.
 43. *Chevier B.* A trans-diperoxomolybdenum(VI) porphyrin. Synthesis and crystal structure // *Inorg. chim. acta.* 1976. Vol. 19. P. L57–58.
 - 43a. *Ledon H.* Photoejection of dioxygen ligand during the photolysis of bisperoxomolybdenum(VI) porphyrin // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979. P. 702–704.
 - 43b. *Kadish K.M.* Electrochemical and spectrochemical studies of bis(peroxo)-molybdenum(VI) // *Inorg. Chem.* 1983. Vol. 22. P. 3490–3492.
 - 43в. *Malinski T., Kadish K.* Electrochemistry and spectrochemistry of oxo- and peroxomolybdenum porphyrin complexes // *Ibid.* 1986. Vol. 25. P. 3229–3235.
 - 43г. *Inamura I.* Intermediate in the reaction of oxomolybden(V)tetraphenylporphyrin complex with superoxide ion in aprotic solvent // *Chem. Lett.* 1983. P. 704–708.
 - 43д. *Hasegawa K., Inamura I.* Reactions of molybdenum(V)tetraphenylporphyrin with superoxide. Mechanism of the reaction and the characterization of an isolated dioxygen complex // *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 26. P. 2154–2160.
 - 43e. *Sawyer D.T.* Nucleophilic addition of superoxide ion and related anion to bis(3,5-di-tert-butylcatecholato)oxomolybdenum(VI) // *Chemical uses of molybdenum: Proc. IV Intern. Conf. S.I.,* 1982. P. 107–111; *Chem. Abstr.* 1983. Vol. 99. 201165.
 - 43ж. *Lim M., Sawyer D.* Formation and characterization of bis(tetramethylammonium)bis(3,5-di-tert-butylcatecholate)oxoperoxomolybdate(VI) // *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21. P. 2839–2841.
 - 43з. *Inamo M.* Three species of peroxomolybdenum porphyrin found in the reaction of oxo-5,10,15,20-tetrakis(4-*n*-methylpyridyl) porphinato molybdenum(VI) with hydrogen peroxide // *Chem. Lett.* 1985. P. 19–22.
 - 43и. *Inamo M.* Equilibria and kinetics of the reactions of watersoluble molybdenum(VI)-porphyrins with hydrogen peroxide in aqueous solutions // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24. P. 2468–2474.
 - 43к. *Djordjevic C., Vuletic N.* Synthesis and properties of peroxo- α -amino acid complexes of molybdenum(VI). The structure of $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ (HAA)(H_2O), HAA = Glycine, Proline // *Inorg. chim. acta.* 1985. Vol. 104. P. L7–L9.
 - 43л. *Sharpless K.B.* On the mechanism of epoxidation of olefins by covalent peroxide of molybdenum(VI) // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. Vol. 94. P. 295–296.
 - 43м. *Chong A.O., Sharpless K.B.* On the mechanism of molybdenum and vanadium catalyzed epoxidation of olefins by alkylperoxides // *J. Org. Chem.* 1977. Vol. 42. P. 1587–1590.
 44. *Sapunov B.N.* Die metallkatalysierte Epoxidation mit Hydroperoxyden // *J. Mol. Catal.* 1980. Vol. 7. P. 149–158.
 - 44a. *Толстиков Г.А.* Стереохимия катализированного эпексидирования стероидов гидроперекисью трет-амила // *Журн. общ. химии.* 1974. Т. 44. С. 215–220. – То же // *Реакции гидроперекисного окисления.* М.: Наука, 1976. 200 с.
 - 44b. *Филиппов А.П.* Комплексы молибдена(VI) с азотосодержащими лигандами в реакциях прямого и каталитического эпексидирования олефинов // *Кинетика и катализ.* 1982. Т. 23. С. 346–351.
 - 44в. *Mimoun H.* Heterolytic and homolytic oxygen transfer reactions from d^0 metal peroxides to hydrocarbons // *Israel J. Chem.* 1983. Vol. 23. P. 451–456.
 - 44г. *Gimandi L.J.* Epoxidation of propylene by diperoxomolybden(VI) complexes // *Inorg. chim. acta. Lett.* 1982. Vol. 65. P. L181–L183.
 - 44д. Пат. 122379 ГДР. Epoxide / K. Franz.
 - 44e. *Baccouche M., Arzoumanian H.* Metalloporphyrin catalyzed epoxidation with molecular oxygen // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977. P. 821–822.
 - 44ж. *Sheldon R., Kochi J.* Metal-catalyzed oxidation of organic compounds. N.Y.: Acad. press, 1981. 424 p.
 - 44з. *Di Furia F.* Catalytic oxydation by a Mo(VI)diperoxo complex as counter-ion of cationic surfactants in dilute H_2O_2 aqueous solutions // *J. Mol. Catal.* 1983. Vol. 19. P. 81–84.
 - 44и. *Bortolini O.* Vanadium and molybdenum catalyzed oxidation of alcohols by hydrogen peroxide // *Nouv. j. chim.* 1985. Vol. 9. P. 147–150.
 45. *Vedejs E.* A method for direct hydroxylation of enolate // *J. Amer. Chem. Soc.* 1974. Vol. 96. P. 5944–5946.
 46. *Vedejs E.* Transition-metal peroxide reactions. Synthesis of hydroxycarbonyl compounds from enolates // *J. Org. Chem.* 1978. Vol. 43. P. 188–196.
 - 46a. *Mucigrosso D.A.* Group 6 metallaaziridines // *J. Amer. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100. P. 7061–7065.

466. *Regen S.L.* Reactions of transition metal peroxide with *n*-butyllithium // *J. Organometal. Chem.* 1973. Vol. 59. P. 293–297.
- 46в. *Arzoumanian H.* Homogenous bimetallic catalysis. The selective autooxidation of cyclohexane // *Tetrahedron Lett.* 1971. Vol. 12. P. 1011–1014.
47. *Mastagli P.* Etude de la decomposition des alcools tertiaires en presence de peroxyhydrate de molybdene // *C. r. Acad. sci. C.* 1969. T. 269. P. 434–436.
- 47а. *Mauyama J.* Dimethyl sulfoxide-catalytic molybdenum peroxide. A new system for facile oxidation of alcohols // *Tetrahedron Lett.* 1981. Vol. 22. P. 3973–3976.
48. *Jacobson S.* Oxidation of cyclic ketones by hydrogen peroxide catalyzed by group 6 metaperoxocomplexes // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978. P. 888–889.
49. *Hayashi Y.* Selective oxydation of *p*-alkylphenols with tetraperoxomolybdate $[\text{Mo}(\text{O}-\text{O})_4]^{2-}$ // *Chem. Lett.* 1973. Vol. 7. P. 651–654.
50. *Ogata Y.* Kinetics of the catalytic hydrogen peroxide oxidation of thiodiglycol in aqueous solutions // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1963. Vol. 36. P. 1453–1459.
51. *Egriand C.* The oxidation of wool. by inorganic peracids // *Text. Res. J.* 1955. Vol. 25. P. 963–965.
52. *Сморгонская Г.Л.* Синтез и исследование пероксомолибдатов калия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 1975. 16 с.
- 52а. *Arcoria A.* The relevance of acid-base equilibria in the catalytic oxidations by tungsten and molybdenum peroxocomplexes // *J. Mol. Catal.* 1984. Vol. 24. P. 189–196.
- 52б. *Bortolini O.* Metal catalysis in oxidation by peroxides. Pt 15. Steric effect in the oxidation of organic sulfides with V(V) and Mo(VI) peroxo complexes // *Ibid.* 1982. Vol. 16. P. 61–68.
- 52в. *Bortolini O., di Furia F.* Metal catalysis in oxidation of peroxides. Pt II. Kinetics and mechanism of molybdenum catalyzed oxidation of sulfides and alkenes with H_2O_2 // *Ibid.* 1981. Vol. 11. P. 107–118.
- 52г. *Adam W., Lohray B.* Thianthren-5-oxid als mechanistische Sonde bei Sauerstofftransferreaktionen: Komplexierung des Substrat bei Oxidationen mit Uebergangmetall-peroxiden // *Angew. Chem.* 1986. Bd. 98. S. 185–186.
53. *Меликов П.* Чувствительная реакция на молибденовую кислоту // *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва.* 1912. Т. 44. С. 608–609.
54. *Алимарин И.П.* Разделение молибдена и железа методом ионообменной хроматографии // *Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР.* 1965. Т. 6 (9). С. 351–364.
- 54а. *Funk A.* Colorimetrische Molybdaenbestimmung // *Ztschr. anal. Chem.* 1926. Bd. 68. S. 283–286.
- 54б. *Weissler A.* Simoultaneous spectrophotometric determination of titanium, vanadium, and molybdenum // *Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed.* 1945. Vol. 17. P. 695–698.
- 54в. *Telep G.* Ultraviolet spectrometric determination of molybdenum // *Anal. Chem.* 1950. Vol. 22. P. 1030–1031.
55. *Яцимирский К.Б.* Определение малых количеств молибдена // *Журн. аналит. химии.* 1956. Т. 11. С. 313–318.
56. *Ганиев Ш.У.* Исследование процесса растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1972. 29 с.
57. *Вольдман Г.М., Зеликман А.Н.* Исследование экстракции молибдена и вольфрама из растворов, содержащих перекись водорода, и разработка технологии разделения // *Химия и металлургия редких металлов.* М.: Металлургия, 1979. С. 11–22. (Тр. Моск. ин-та стали и сплавов; № 117).
58. *Зеликман А.Н.* Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1973. 607 с.
59. *Kiss A.* Fosforsav-butanol. erzeterek alkamazasa a molibden kemia-jabar // *Magy. kem. folyoirat.* 1963. Kot. 63. Old. 524–528.
60. *Зеликман А.Н., Вольдман Г.М.* Исследование экстракции молибдена три-*n*-бутилфосфатом из перекисных растворов // *Журн. неорганической химии.* 1972. Т. 17. С. 783–789.
- 60а. *Вольдман Г.М.* Разделение молибдена и вольфрама трибутилфосфатом в присутствии перекиси водорода // *Цв. металлы.* 1978. № 3. С. 46–49.
61. *Зеликман А.Н., Вольдман Г.М.* Закономерности экстракции молибдена диалкилметилфосфонатом из перекисных сред // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* 1981. № 5. С. 54–57.
62. *Вольдман Г.М.* Разделение молибдена и вольфрама экстракцией в присутствии перекиси водорода // *Докл. АН СССР.* 1977. Т. 232. С. 660–662.
- 62а. *Вольдман Г.М.* Экстракция пероксомолибдатов солью тетраоктиламмония из сульфатных растворов // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* 1978. № 2. С. 74–77.
63. *Иванов И.М.* Экстракция пероксомолибдатов солями четвертичных аммониевых оснований // *Изв. СО АН СССР.* 1972. № 7, вып. 3. С. 90–94.
64. *Зеликман А.Н.* Химия экстракции молибдена триоктиламином из растворов, содержащих перекисные соединения // *Журн. неорганической химии.* 1974. Т. 19. С. 1040–1045.
- 64а. *Вольдман Г.М.* Экстракция молибдена из нитратно-пероксидных растворов нитратом триалкилметиламмония // *Там же.* 1984. Т. 29. С. 2057–2061.
65. А.с. 273932 СССР. Способ экстракционного разделения вольфрама от молибдена / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман.
66. А.с. 507074 СССР. Способ экстракционного разделения молибдена и вольфрама / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман.
67. Пат. 3969478 США. Process for separation of tungsten and molybdenum by extraction / A.N. Zelikman, G.M. Voldman.
68. Пат. 1483315 Англия. Separation of tungsten and molybdenum by extraction / A.N. Zelikman, G.M. Voldman.
69. Пат. 1043572 Канада. Process for separation of tungsten and molybdenum by extraction / A.N. Zelikman, G.M. Voldman.
70. *Norris D., Brown R.A.* Separation and recovery of by-product and secondary metals with peroxygen chemicals // *III Annu. Meet. AIME, Dallas (Tex.).* 1983; *Chem. Abstr.* 1984. Vol. 100. 3753.
71. Пат. 4275039 США. Separation of tungsten and molybdenum by solvent extraction / E. Ozensoy, A. Burkin.
72. Пат. 16975/80 Япония. Isolation and recovery of molybdenum and tungsten / A. Hashiue.
73. *Rosenthal I.* [Preface] // *Israel J. Chem.* 1983. Vol. 23.
74. *Савина М.В., Богданов Г.А.* Взаимодействие пероксомолибдатов с поверхностью полимерных материалов // *Журн. прикл. химии.* 1979. Т. 52. С. 1700–1704.
75. *Джемилов У.М., Толстиков Г.А.* Новый подход к синтезу оптически активных диспарлуров – аттрактантов *Portheria dispar* // *Химия природ. соединений.* 1981. № 5. С. 650–657. – То же // *Докл. АН СССР.* 1983. Т. 271. С. 361–365.

В литературе приводятся формулы пероксокомплексов вольфрама, производных следующих пероксовольфрамовых кислот: H_2WO_5 , H_2WO_6 , H_2WO_7 , H_2WO_8 , $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$, $\text{H}_6\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Однако, как и в случае пероксокомплексов молибдена, число производных, для которых можно привести достоверные сведения, ограничено и фактически сводится к двум рядам наиболее четко охарактеризованных солей, содержащих группировки WO_8^{2-} и $\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}$. Они образуются при взаимодействии водных растворов вольфраматов с водными растворами перекиси водорода в зависимости от pH раствора и концентрации перекиси водорода. Первые окрашены в желтый цвет, их получают при добавлении избытка перекиси водорода к нейтральным или слабощелочным растворам вольфраматов (pH 7–8), вторые бесцветны и образуются при добавлении избытка перекиси водорода к слабокислым растворам (pH 4,5–6) вольфраматов. Во всех этих соединениях вольфрам находится в шестивалентном состоянии.

Глава первая

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОЛЬФРАМА И ВОЛЬФРАМОВОГО АНГИДРИДА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

В начале прошлого века Л. Тенар [1] наблюдал, что растворы перекиси водорода окисляют вольфрам. В мелкодисперсном состоянии металлический вольфрам разлагает растворы перекиси водорода [2], а в коллоидном состоянии он растворяется с образованием $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ [3,4]. Чистый вольфрам без пленки окиси, по данным [5], выдерживает в течение двух суток действие на него смеси натриевой щелочи и перекиси водорода.

Процесс растворения металлического вольфрама в 10–30%-ных растворах перекиси водорода изучен [6] более подробно. При комнатной температуре проволока вольфрама весом 0,2 г, длиной 0,6 мм и диаметром 0,127 мм полностью растворяется в 10 мл 30%-ной перекиси водорода по истечении 8 ч. Скорость растворения растет с температурой при нагревании до 60°C, а при более высокой температуре она падает из-за каталити-

ческого разложения перекиси водорода. Ниже приводятся некоторые сравнительные данные этого процесса:

Диаметр проволоки, мм	0,127	0,254	0,381	0,635
Время растворения (ч) при 60°C	1,5	2,5	2,75	3
20°C	8	23	28	31

Как видно из приведенных данных, вольфрам растворяется значительно медленнее, чем молибден.

Растворение 0,2 г порошкообразного вольфрама в 5 мл 10–30%-ного раствора перекиси водорода протекает очень бурно. Скорость растворения зависит как от концентрации перекиси водорода, так и от размера гранул металла. Время, необходимое для растворения 0,2 г порошка с диаметром частиц 3–6 мк в 5 мл 10%-ной перекиси водорода, равно 20 мин, в 2 мл 20%-ной H_2O_2 — 5 мин. Время, необходимое для растворения такой же массы порошка вольфрама с диаметром частиц 40–60 мк в 5 мл 20%-ной H_2O_2 , равно 30 мин, а в 5 мл 30%-ной H_2O_2 — 10 мин. При добавлении к этим растворам азотной, фтористоводородной, серной или фосфорной кислот скорость растворения не увеличивается.

Авторы [7, 8] из результатов опытов по растворению порошкообразного вольфрама в растворах перекиси водорода различной концентрации установили, что содержание металла пропорционально растет с увеличением концентрации исходной перекиси, а при концентрации 305 г/л H_2O_2 оно составляет 127,1 г/л.

В процессе растворения наблюдается понижение значения pH раствора и тем в большей степени, чем выше концентрация вольфрама в растворе. Это, по мнению авторов [7, 8], может служить указанием на образование изополипероксиокислоты состава $\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. На возможность получения натриевой и калиевой солей этой кислоты указывают авторы [9].

Уточнен состав изополипероксиокислоты, образующейся при растворении металлического вольфрама в растворе перекиси водорода, и получена новая гетерополипероксиокислота при растворении в том же растворе перекиси водорода карбида вольфрама [10]. Изополивольфрамовую кислоту валового состава $12\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 20 \div 25$) авторы получили при растворении в 25 мл 15%-ной перекиси водорода 4 г порошкообразного вольфрама с диаметром частиц 1 мкм. После 3–10-минутного индукционного периода наступала бурная реакция с мгновенным растворением всего вольфрама. Раствор был бесцветным и проявлял кислую реакцию. После удаления небольшого количества нерастворимых примесей и разложения остаточной перекиси водорода проволокой платинированной платины раствор упаривали в токе воздуха при комнатной температуре. Осадок представлял собой желтоватое стеклообразное аморфное вещество. Оно подвергалось химическому анализу, были сняты его ИК-, КР- и ^{183}W ЯМР-спектры, а также дифференциально-термическая и дифференциально-гравиметрическая кривые нагревания.

Вольфрам определяли гравиметрическим методом в виде WO_3 после нагревания на воздухе при 700°C, активный кислород определяли иодометрически. На основании данных химического анализа веществу была приписана указанная выше формула. При нагревании до 280°C вещество отдавало всю воду и активный кислород. Рамановская линия при 880 см^{-1}

отнесена к частоте колебания O=O-связи. Растворимость в воде этой кислоты равна 2 г/мл, и при добавлении к ее водному раствору натрата бария выпадает соответствующая бариевая соль.

Кислота $\text{WO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($0,05 \leq y \leq 1,0$ и $3 \leq z \leq 4$) получена [11] при растворении 8 г порошкообразного вольфрама в смеси 25 мл 30%-ной перекиси водорода и 25 мл воды, охлажденной льдом. При этом вольфрамовый порошок добавляли к смеси маленькими порциями и медленно. Осадок подвергался химическому, ИК- и КР-анализам.

Подобным же образом при растворении в 15%-ной перекиси водорода карбида вольфрама получена [10] гетерополипероксокислота валового состава $\text{CO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m = 20 \div 25$). Она анализировалась так же, как изополипероксокислота вольфрама; кроме того, для определения мольного отношения C/W она подвергалась газохроматографическому анализу.

Кислота $\text{WO}_3 \cdot x\text{CO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, ($0,08 \leq x \leq 0,25$; $0,05 \leq y \leq 1,0$ и $3 \leq z \leq 4$) получена [11] при растворении 8 г карбида вольфрама в смеси 25 мл 30%-ной перекиси водорода и 25 мл воды, охлажденной льдом; раствор выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких дней. Осадок подвергали химическому, ИК- и КР-анализам. С помощью этих поликислот [12] можно нанести на поверхность металлов тонкую пленку окиси вольфрама, которая обладает протонной проводимостью и электрохромизмом и может быть применена [11] для дисплейных устройств и в качестве защитного покрытия, чувствительного к радиациям [13].

Т. Файрли [14] первый наблюдал, что вольфрамовый ангидрид растворяется в перекиси водорода. Автор [4] установил, что в 30%-ном растворе перекиси водорода образуется аддукт $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thenard L. Nouveaux resultats sur la combination de l'oxygene avec l'eau // Ann. chim. et phys. Ser. 2. 1819. T. 10. P. 335.
2. Van Liempt J.A.M. Bemerkung zum Arbeit von A. Lottermoser // Kolloid. Ztschr. 1923. Bd. 32. S. 118–119.
3. Lottermoser A. Ueber Herstellung und einige Eigenschaften von Wolfram- und Chromhydrosolen // Ibid. 1930. Bd. 52. S. 136.
4. Lottermoser A. Die Katalyse des Hydroperoxyd durch Wolfram // Ztschr. Electrochem. 1923. Bd. 35. S. 610–612.
5. Guestler W. Chemische Beständigkeit einer Anzahl Metalle und Legierung // Ztschr. Metallk. 1925. Bd. 17. S. 310.
6. Muerau P.C. Dissolution of tungsten by hydrogen peroxide // Anal. Chem. 1961. Vol. 33. P. 1125–1126.
7. Ганиев Ш.У., Артыкбаев Т.А. О кинетике и продуктах растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода // Журн. неорганической химии. 1973. Т. 18. С. 709–711.
8. Ганиев Ш.У. Исследование процесса растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1972. 29 с.
9. Артыкбаев Т., Ганиев Ш.У. Об изополипероксовольфраматах натрия и калия // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по химии неорганических перекисных соединений. Рига: РИИ, 1973. С. 81.
10. Kudo T., Matsumoto K. Peroxopolytungstic acids synthesized by direct reaction of tungsten or tungsten carbide with hydrogen peroxide // Inorg. chim. acta. 1986. Vol. 111. P. L 27–L 28.

11. Yamanaka K., Kudo T. Peroxotungstic acid coated film for electrochromic display devices // Jap. J. Appl. Phys. 1986. Vol. 25. P. 1420–1426.
12. Okamoto H., Kudo T. Protonic conduction and electrochromism of amorphous peroxopolytungstic acids // Mat. Res. Bul. 1986. Vol. 21. P. 551–557.
13. Выложенная заявка 3617945 A1BRD. Polywolframsäure mit Peroxogruppen. Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung / T. Kudo.
14. Fayrley T. Study of hydrogen dioxide and certain peroxides. IX. On higher oxides of tungsten and molybdenum // J. Chem. Soc. 1877. Vol. 31. P. 141–142.

Глава вторая

ПЕРЕКСОКОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА С ОТНОШЕНИЕМ

$\text{O}_2 : \text{W} = 4, 3, 2, 1, 5, 1 \text{ и } < 1$.

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ $\text{M}_2[\text{W}(\text{O}-\text{O})_4]$

Тетрапероксовольфрамат натрия

Тетрапероксовольфраматы щелочных металлов, как и тетрапероксомолибдаты, были впервые получены в конце прошлого века П.Г. Маликовым и Л.В. Писаржевским [1, 2]. Они нестойки при хранении при комнатной температуре и опасны в обращении; при трении или нагревании взрываются, и поэтому, по-видимому, никто пока не определил их кристаллическую структуру.

Натриевое соединение было синтезировано [1, 2] при добавлении перекиси водорода к смеси растворов вольфрамата натрия и натриевой щелочи, охлажденных до -2°C . Исходные вещества брались в мольном отношении $\text{Na}_2\text{WO}_4 : \text{NaOH} = 1 : 1,5$, а перекись водорода — в небольшом избытке. При высаливании образующегося желтого раствора этиловым спиртом, охлажденным до $-10 \div -12^\circ\text{C}$, выпадала желтая густая масса, которая при растирании под этиловым спиртом превращалась в желтый порошок; последний отсасывали с помощью вакуума на фильтре, охлажденном смесью льда и поваренной соли, промывали холодным этиловым спиртом и этиловым эфиром и переносили на охлажденную пластинку. Воздушно-сухая соль отвечала валовой формуле $\text{Na}_2\text{H}_2\text{WO}_9$. При действии на нее воды выделялся кислород и образовывалась перекись водорода. При действии разбавленной серной кислоты образовывалась перекись водорода, а при действии крепкой серной кислоты — озон.

Авторы [3] установили, что при использовании в качестве исходного вещества вольфрамата натрия при взаимодействии его с 30%-ной охлажденной перекисью водорода и последующим высаливанием этиловым спиртом образуется мелкокристаллический желтый осадок состава $\text{Na}_2\text{WO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Г.А. Богданов [3а] приписывает этому соединению формулу $\text{Na}_2\text{WO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, исправленную на $\text{Na}_2\text{WO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в работе [4]. Было установлено [3а], что тетрапероксовольфрамат натрия хорошо растворяется в воде (2 г в 10 мл воды) при комнатной температуре. В этиловом спирте и этиловом эфире он нерастворим. При температуре выше комнатной окисляет спирты и альдегиды. При действии на него концентрированной серной кислоты выделяется озон. При -10°C тетрапероксовольфрамат натрия может сохраняться относительно долгое время. Распад его в

условно нейтральной среде идет по уравнению 1-го порядка, в кислой среде — по уравнению 2-го порядка. Изучено влияние на кинетику распада водного раствора тетрапероксвольфрамата разбавления, температуры (в интервале 15–35°C), pH и присутствия перекиси водорода. Определена электропроводность его растворов.

Взаимодействие перекиси водорода с вольфрамом изучено [4] методом потенциометрического титрования. Изменение окислительно-восстановительных свойств системы $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ фиксировалось с помощью платинового электрода, потенциал которого измерялся по отношению к насыщенному каломельному электроду с помощью потенциометра. Титрование определенного (10–15 мл) объема 30–50%-ной перекиси водорода насыщенным раствором вольфрамата натрия проводилось при температуре 20–23°C при постоянном перемешивании реакционной смеси. Дифференциальные кривые титрования характеризовались ярко выраженным максимумом $\Delta E/\Delta V$ (V — объем раствора вольфрамата), свидетельствующим о наличии в системе перекисного соединения. Для установления его состава в точке эквивалентности проводилось выделение твердой фазы с помощью этилового спирта или ацетона, охлажденных до 0°C. При этом образовался осадок желтого цвета. После отделения осадка от маточного раствора фильтрованием при помощи вакуума и промывания этиловым спиртом или ацетоном его сушили. Результаты химического анализа показали, что полученному осадку отвечала формула $\text{Na}_2\text{WO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При титровании меньших объемов (до 5 мл) 2–15%-ного раствора перекиси водорода тем же раствором вольфрамата натрия в эквивалентной точке выпадал осадок "кремового" цвета, которому была приписана формула $\text{Na}_2\text{WO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Достоверность последнего состава обсуждается ниже в отдельном разделе книги.

Соединение $\text{Na}_2\text{WO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ начинает разлагаться при 65°C. Другие физико-химические свойства $\text{Na}_2\text{WO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучены мало. Предварительное исследование его строения методом ИК-спектроскопии было проведено авторами [5]. При сравнении спектров тетрапероксвольфрамата натрия с кислородом природного изотопного состава и с перекисной группой, меченой ^{18}O , наблюдалось следующее: полосе 837 см^{-1} , отнесенной к связи $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ для "легкой" соли, в спектре "меченой" соли соответствует интенсивная полоса с максимумом около 820 см^{-1} и две менее интенсивные полосы с максимумами 782 и 803 см^{-1} . Эти последние полосы интерпретируются как проявление колебаний связей $^{18}\text{O}-^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$. Для колебаний $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}-^{18}\text{O}$ авторы [5] получили расчетные значения частот 781 и 813 см^{-1} , согласующиеся с экспериментальными данными. В таком случае полосы около 820 и 920 см^{-1} для меченой соли, сопоставимые по интенсивности с соответствующими полосами около 837 и 910 см^{-1} в спектре соли природного изотопного состава и, следовательно, мало чувствительные к замещению ^{16}O на ^{18}O , можно приписать колебаниям связи вольфрам—перекисная группа.

Изотопным методом изучены реакции разложения твердого тетрапероксвольфрамата натрия Na_2WO_8 и его водного раствора при pH от 7 до 12 [6]. В кислороде, выделяющемся при термическом разложении твердой соли, половина атомов сохраняет перекисную связь. При разложении

раствора тетрапероксвольфрамата доля сохранения перекисной связи возрастает от 60 до 100% с повышением pH среды, хотя количество свободной перекиси водорода, образующейся в результате гидролиза по реакции $\text{Na}_2\text{WO}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2$, уменьшается.

Чтобы понять, что происходит при разложении водного раствора тетрапероксвольфрамата, следует отметить, что наличие в водном растворе кислоты H_2WO_8 было установлено Е. Ричардсоном [7] кондуктометрическим, потенциометрическим и спектрофотометрическими методами. По данным А. Дедмана [8], в смеси воды и перекиси водорода в зависимости от pH раствора при добавлении вольфрамата натрия образуются анионы WO_8^{2-} и HWO_8^- . Это было подтверждено им спектрофотометрическим и газовольнометрическим измерениями. Концентрация WO_8^{2-} возрастает с ростом щелочности раствора вследствие реакции $\text{HWO}_8^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{WO}_8^{2-}$ и уменьшается с увеличением количества перекиси водорода в растворе из-за реакции $\text{WO}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HWO}_8^{2-} + \text{HO}_2^-$.

Следовательно, доля разложения тетрапероксвольфрамата при его взаимодействии с перекисью водорода зависит не только от концентрации свободной перекиси водорода, но и от наличия в растворе полностью ионизированной формы WO_8^{2-} . Разложение перекиси водорода происходит, по-видимому, при взаимодействии ее с WO_8^{2-} , например, по уравнению $\text{WO}_8^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{O}_2$. Замедление разложения тетрапероксвольфрамата в присутствии свободной щелочи (при pH > 12), наблюдаемое авторами [6], связано, по-видимому, с диссоциацией перекиси водорода на пергидроксильные ионы, взаимодействие которых с анионами тетрапероксвольфрамата по сравнению с недиссоциированной перекисью водорода должно быть затруднено.

Тетрапероксвольфрамат калия

Для приготовления этой соли авторы [1, 2] добавляли к охлажденному до –2°C водному раствору вольфрамата калия охлажденный раствор едкого кали (из расчета 3 моля KOH на 1 моль K_2WO_4) и перекись водорода в избытке. Из полученного желтого раствора этиловым спиртом, охлажденным до –10°C, высаливался желтый осадок. Осадок отсасывали на воронке, охлажденной смесью льда и поваренной соли, промывали охлажденными этиловым спиртом и этиловым эфиром и переносили на охлажденную пластинку. Воздушно-сухая соль при анализе показала состав, близкий к формуле $\text{K}_2\text{WO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Получена соль состава $\text{K}_2\text{WO}_8 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при насыщении охлажденного льдом 30%-ного раствора перекиси водорода вольфрамом калия [3]. При этом выпадали светло-желтые микрокристаллы. После отделения их на нутч-фильтре и промывки этиловым спиртом они подвергались анализу. О получении тетрапероксвольфрамата калия по методике [3] сообщил позже автор [9, 10], который исследовал каталитическое разложение растворов перекиси водорода вольфрамом калия. Он не указал, однако, на наличие в нем кристаллизационной воды.

Авторами [11] тетрапероксвольфрамат калия был получен с содержанием 0,2 молей воды при взаимодействии при комнатной температуре одного объема насыщенного раствора вольфрамата калия с равным объемом 30%-ного раствора перекиси водорода.

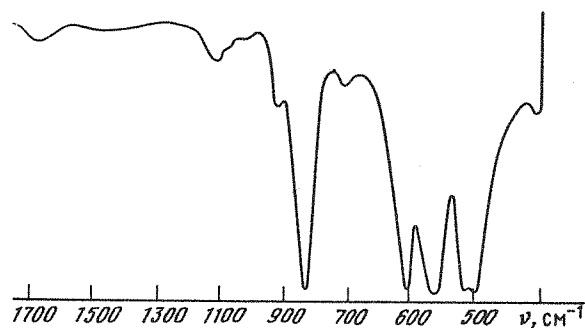


Рис. 47. ИК-спектр $K_2WO_8 \cdot 0,2 H_2O$ [13]

$K_2WO_8 \cdot 0,2 H_2O$ термически устойчив до $68^\circ C$. В его ИК-спектре автор [12] наблюдал очень интенсивную полосу с максимумом при 818 см^{-1} . ИК-спектр был позднее снят авторами [13, 14]. Его изображение представлено на рис. 47. Точное отнесение обнаруженных полос (см^{-1}): 415 сл., 520 с., 565 с., 607 с., 730 сл., 840 о.с. (отвечающие колебаниям O—O-связи), 920 о.сл., 1100 сл., 1400 сл., 1670 ср. (отвечающие деформационным колебаниям связи OH молекул воды) — авторами [13, 14], к сожалению, не проведено.

По нашей просьбе О.Н. Евстафьева пересмотрела эти данные. По ее заключению, найденные в ИК-спектре $K_2WO_8 \cdot 0,2 H_2O$ частоты (см^{-1}) 840 о.с., 607 с., 520 с., 500 с., очевидно, относятся к колебаниям цикличес-

ких группировок $W \begin{smallmatrix} O \\ < \end{smallmatrix}$ с повышенной кратностью связей O—O. Высоко-частотная полоса 840 о.с. отвечает колебаниям с преимущественным вкладом растяжения связи O—O, так как эта полоса наиболее значительно сдвигается, по данным [14], в низкочастотную область при изотопном замещении кислорода (^{16}O на ^{18}O). Слабая полоса 1670 см^{-1} и широкая малоинтенсивная полоса $\sim 3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связей OH молекул воды. Полосы малой интенсивности $\sim 920, 1100$ и 730 см^{-1} , возможно, указывают на наличие в структуре небольшого количества связей $W=O$.

Авторами [11] были определены также константы равновесия гидролиза тетрапероксовольфрамата калия при различных значениях pH среды и константы распада. Изотопным методом с применением ^{18}O исследовались [15] реакции термического разложения твердого тетрапероксовольфрамата калия и его водных растворов при различных pH среды. Установлено, что при нагревании кристаллов меченного по кислороду K_2WO_8 выделяется кислород с 50%-ным сохранением перекисной связи. Это означает, что если в данном соединении все четыре перекисные группы имеют равноценные связи с вольфрамом, то половинное сохранение связи O—O в выделяющемся при нагревании кислороде можно объяснить равновероятным образованием кислорода из атомов каждой перекисной группы, изотопное распределение в которых отвечает сохранению перекисной связи, и из атомов разных перекисных групп, изотопное распределение в которых будет отвечать разрыву перекисной связи.

Доля сохранения перекисной связи в выделяющемся кислороде при разложении K_2WO_8 в растворе возрастает до 100% с увеличением pH среды, что объясняется различным характером превращения аниона WO_8^{2-} в растворах кислоты или щелочи.

Кривая нагревания $K_2WO_8 \cdot 0,2 H_2O$ характеризуется наличием [16] острого экзотермического эффекта, начинающегося при $68^\circ C$, и сглаженным экзотермическим эффектом в интервале температур $76\text{--}110^\circ C$. Первый отвечает удалению основной массы активного кислорода, второй — удалению воды и остатков активного кислорода. Авторы [16] предполагают, что при нагревании до $87^\circ C$ образуется монопероксовольфрабат K_2WO_5 . Значение теплового эффекта разложения $K_2WO_8 \cdot 0,2 H_2O$ оценено в 90 ккал/моль.

Тетрапероксовольфрабат рубидия

Соединение впервые было получено А. Розенгеймом и М. Хакки [3] при добавлении порошкообразного вольфрамата рубидия к раствору перекиси водорода, охлажденному льдом. По данным анализа образующемуся соединению была приписана формула $Rb_2WO_8 \cdot 3H_2O$. С целью более точного выбора условий его синтеза автором [17, 18] исследовалось взаимодействие перекиси водорода различной концентрации с растворами вольфрамата рубидия методом потенциометрического титрования при $0^\circ C$. В интервале $9,0 < pH < 10$ добавление 5 или 10%-ных растворов перекиси водорода приводило к осаждению из титруемых растворов в эквивалентной точке малорастворимого тетрапероксовольфрамата с тремя или одной молекулой кристаллизационной воды. В интервале $10 < pH < 11$ и $11,5 < pH < 12,5$ образуются другие пероксовольфраматы с отношением $O_a : W = 3, 2$ или 1. Их состав Rb_2WO_6 , Rb_2WO_5 не подкреплен изучением их физико-химических свойств дополнительными надежными методами, и поэтому в этой книге эти соединения не рассматриваются.

Термический распад тетрапероксовольфрамата состава $Rb_2WO_8 \cdot H_2O$ протекает с выделением перекисного кислорода и воды при $60^\circ C$, а для частично обезвоженного соединения $Rb_2WO_8 \cdot 0,2 H_2O$ — при $100^\circ C$.

В ИК-спектре тетрапероксовольфрамата рубидия наблюдаются интенсивная полоса поглощения в области $840\text{--}830\text{ см}^{-1}$, принадлежащая к ва-

лентным колебаниям O—O-связи в цикле $W \begin{smallmatrix} O \\ < \end{smallmatrix}$, и три полосы поглощения при 600, 560–550, 490–480 см^{-1} , связанные с антисимметричными, симметричными и деформационными колебаниями связи W—O.

Тепловой эффект разложения $Rb_2WO_8 \cdot aq$ определялся [17] по его взаимодействию с раствором перманганата калия в кислой среде. Теплота разложения рассчитывалась по закону Гесса и равнялась 406 кДж/моль.

Исследование температурной зависимости разложения тетрапероксовольфрамата рубидия в бидистилляте при 25, 35 и $45^\circ C$ показало [17, 18], что с повышением температуры скорость реакции возрастает в соответствии с правилом Вант-Гоффа. Константы скорости при этих температурах соответственно равны 0,068, 0,226 и $0,410\text{ мин}^{-1}$. Кинетика разложения тетрапероксовольфрамата рубидия, а также цезия в разных средах при $45^\circ C$ резко тормозится не только в растворах кислот, но и щелочей. При

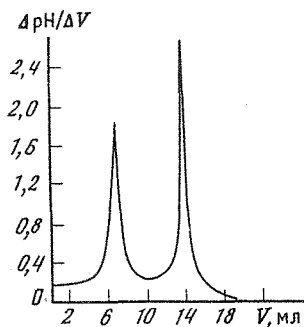


Рис. 48. Дифференциальная кривая титрования раствором $5 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 раствора Rb_2WO_8 [29]

$C_{\text{H}^+} \geq 0,5 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л и $C_{\text{OH}^-} = 2 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л распад совсем прекращается и отмечается исчезновение желтой окраски, принадлежащей аниону WO_8^{2-} . При добавлении кислоты к водному раствору Rb_2WO_8 происходит ступенчатое формирование двухъядерного комплекса $[\text{W}_2\text{O}_{11}]^{2-}$.

Для дифференциальных кривых кислотного титрования тетрапероксовольфрамата рубидия (рис. 48) и, очевидно, других щелочных металлов [19] характерно наличие двух максимумов. Среднее отношение H^+/W в первой точке эквивалентности составляет $0,54 \pm 0,09$ при $\text{pH} \sim 8$, во второй $1,06 \pm 0,02$ при $\text{pH} \sim 5$. Эти значения подтверждаются результатами обратного титрования.

Так как отношения водорода к вольфраму в эквивалентных точках отличаются вдвое, превращения тетрапероксовольфрамат-аниона в кислоте должны происходить последовательно в две стадии, но вариантов, описывающих двухступенчатое связывание анионов WO_8^{2-} водородными ионами, может быть несколько. При выборе доминирующего варианта автор [19] руководствовался результатами определения процентного содержания свободной перекиси водорода, образующейся при гидролитическом расщеплении тетрапероксовольфрамат-аниона при 0°C при различных значениях pH среды.

Если в бидистилляте Rb_2WO_8 гидролизует на 20%, согласно схеме $\text{WO}_8^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2$, то при $\text{pH} 5$ он гидролизует примерно на 50%. Совокупность полученных автором [19] данных позволила ему предложить следующую схему, объясняющую результаты кислотного титрования: $2[\text{W}(\text{O}-\text{O})_4]^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{HW}_2(\text{O}-\text{O})_8]^{3-}$ при $\text{pH} 8$ (1-я стадия) и $[\text{HW}_2(\text{O}-\text{O})_8]^{3-} + \text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{W}_2(\text{O}-\text{O})_4(\text{O})_3]^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2$ при $\text{pH} \sim 5$ (2-я стадия).

При термическом разложении тетрапероксовольфрамата рубидия, синтезированного из изотопно-неравновесной смеси H_2^{18}O и H_2^{16}O , выделяется кислород с нестатическим распределением изотопных разновидностей. Это наблюдается в том случае, если перекисная группа частично или полностью переходит в выделяющийся кислород без разрыва связи $\text{O}-\text{O}$. В случае Rb_2WO_8 доля сохранения перекисной связи близка к 50%.

Тетрапероксовольфрамат цезия

Соединение впервые было получено Г.А. Богдановым [20]. Л.И. Козлова [18, 21] получила его в безводном состоянии. При добавлении 5- или 10%-ного водного раствора перекиси водорода к раствору вольфрамата цезия при 0°C в интервале $9,5 < \text{pH} < 11,0$ в эквивалентной точке осаждается малорастворимый тетрапероксовольфрамат. Безводный тетрапероксовольфрамат цезия термически разлагается при 75°C .

В ИК-спектре $\text{Cs}_2\text{WO}_8 \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются [21] интенсивные по-

лосы поглощения в тех же областях, что и для тетрапероксовольфрамата рубидия: полоса 830 см^{-1} , обусловленная колебаниями связи $\text{O}-\text{O}$, и полосы $600, 580, 550, 520$ и 485 см^{-1} , относящиеся к симметрическим, антисимметрическим и деформационным колебаниям связи $\text{W}-\text{O}$. Тепловой эффект разложения, определенный по той же методике, что и для пероксовольфрамата рубидия, равняется 341 кДж/моль [18]. Константа скорости разложения тетрапероксовольфрамата цезия в бидистилляте при $25, 35$ и 45°C соответственно равна $0,071, 0,178$ и $0,345 \text{ мин}^{-1}$ [18].

При термическом разложении тетрапероксовольфрамата цезия, синтезированного из изотопно-равновесной смеси H_2^{18}O и H_2^{16}O , выделяется кислород с половинным сохранением перекисной связи [22, 22а].

Тетрапероксовольфрамат лития

Соединение впервые было получено автором [18, 23] тем же, описанным выше, способом, что и для получения тетрапероксовольфрамата рубидия и цезия в интервале $8,5 < \text{pH} < 10,0$ при более глубоком охлаждении (-10°C) и при высаливании в эквивалентной точке смесью этилового спирта и этилового эфира. Для получения тетрапероксовольфрамата лития в виде тетрагидрата в заметном количестве потребовались 60%-ный раствор перекиси водорода и 2 М раствор вольфрамата лития.

Тетрапероксовольфрамат аммония

Соединение было получено [23а] при растворении $0,0005 \text{ М}$ паравольфрамата аммония $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ в 3 мл 30%-ного раствора перекиси водорода при быстром нагревании с последующим добавлением концентрированного аммиака и высаливанием этиловым спиртом.

Тетрапероксовольфраматы бария и стронция

Тетрапероксовольфрамат бария впервые был получен А. Розенгеймом и М. Хакки [3] при добавлении тонкодисперсного вольфрамата бария к теплому раствору 30%-ной перекиси водорода. $\text{BaWO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ выпадает в виде желтых ромбоэдрических кристаллов. По мнению автора настоящей книги, эта соль могла бы быть предметом исследования структуры тетрапероксовольфрамов, которая пока неизвестна. С двумя молекулами кристаллизационной воды тетрапероксовольфрамат бария был получен авторами [24].

Тетрапероксовольфрамат стронция был получен авторами [24, 25] при добавлении небольшими порциями 10 мл насыщенного раствора вольфрамата натрия и 10 мл насыщенного раствора хлорида стронция к 10 мл охлажденного до -20°C 80%-ного раствора перекиси водорода с последующим высаливанием 15 мл этилового спирта или ацетона. Светло-желтый осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали этиловым спиртом и сушили над фосфорным ангидридом. Если на этот осадок действовать на холоду 80%-ным раствором перекиси водорода, то получается желтый осадок состава $\text{SrWO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Удельный вес этого гидрата равен $3,080 \text{ г/см}^3$. Ранее этими же авторами [25а] были исследова-

ны кинетика катализа перекиси водорода в присутствии смеси солей $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrCl}_2$ и электропроводность этих смесей и высказано предположение об образовании не менее трех промежуточных перекисных комплексов.

Тетрапероксвольфрамат кальция

Исследование кинетики каталитического разложения перекиси водорода смесью солей $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ показало, что каталитическое разложение H_2O_2 осуществляется посредством образования промежуточных соединений перекисного типа [26].

В указанной выше системе скорость реакции разложения перекиси водорода в каждый момент процесса определяется только ее наличной концентрацией и не зависит от первоначальной концентрации субстрата. Следовательно, промежуточные продукты возникают быстро и обратимо. В то же время опыты с частичной заменой воды на бензол по методу Николаева—Баксендала показали, что исключена возможность возникновения радикально-цепных процессов [26]. Отдельно взятый нитрат кальция не катализирует распад перекиси водорода, а добавление его к реакционной смеси, состоящей из растворов перекиси водорода и вольфрамовокислого натрия, вызывает замедление реакции.

Отрицательное влияние ионов кальция на скорость катализа перекиси водорода вольфрамом натрия обусловлено тем, что они, вступая во взаимодействие с анионами WO_4^{2-} и перекисью водорода, образуют пероксвольфраматы кальция, обладающие более низким значением константы распада, чем пероксвольфрамат натрия.

Все сказанное выше относится в равной мере и к нитрату бария, стронция, магния и бериллия [26] и другим солям этих элементов, не взаимодействующим с перекисью водорода.

Тетрапероксвольфрамат кальция является не только промежуточным продуктом каталитического разложения растворов перекиси водорода вольфрамом натрия в паре с солями кальция, но он непосредственно может быть синтезирован при добавлении небольшими порциями при перемешивании вольфрамата кальция к охлажденному сухим льдом 55%-ному раствору перекиси водорода с последующим высаливанием его охлажденным этиловым спиртом. После отделения осадка фильтрованием и промывки холодным этиловым спиртом химический анализ показал, что его состав близок к формуле $\text{CaWO}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [26, 27]. Изучена кинетика разложения этой соли и электропроводность ее водных растворов. Определен тепловой эффект разложения при реакции с перманганатом калия в кислой среде: он равен 59,44 ккал/моль [26, 27]. На кривой нагревания $\text{CaWO}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются два эффекта: экзотермический, отвечающий выделению активного кислорода при 46°C, и эндотермический при 102°C, отвечающий обезвоживанию вольфрамата [27].

При дегидратации в глубоком вакууме осадка состава $\text{CaWO}_8 \cdot 5,6\text{H}_2\text{O}$ при 15°C удаляется сначала вода свыше трех молей, которая является адсорбированной [10]. Затем наступают дегидратация и распад $\text{CaWO}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Эти процессы протекают на межфазовой поверхности и являются топохимическими.

Тетрапероксвольфрамат магния

Каталитическое разложение водных растворов перекиси водорода смесью солей $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, как и в случае соединения кальция, осуществляется гомогенно через образование промежуточных соединений — пероксвольфраматов [27, 28]. Ионы магния снижают скорость каталитического разложения перекиси водорода вольфрамом натрия. Тормозящее действие ионов магния мало зависит от их концентрации.

Тетрапероксвольфрамат магния может быть синтезирован не только в качестве промежуточного продукта в указанном выше процессе в виде гидрата $\text{MgWO}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, но и непосредственно внесением небольшими порциями свежеприготовленного вольфрамата магния в раствор концентрированной перекиси водорода до полного растворения каждой порции. Для осаждения тетрапероксвольфрамата в реакционную смесь добавляется избыток этилового спирта. При энергичном перемешивании выпадают кристаллы желтого цвета. Если вести осаждение при 40–50°C, то образуется крупнокристаллический осадок, который отмывают от следов перекиси водорода этиловым спиртом и сушат в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Тепловой эффект разложения $\text{MgWO}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, определенный по реакции с перманганатом калия в кислой среде, равен 108,9 ккал/моль [29].

Кинетическая кривая дегидратации кристаллов $\text{MgWO}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 15°C в высоком вакууме показывает [28], что соль очень прочно удерживает в своем составе все пять молекул воды. При длительном действии вакуума соль начинает терять активный кислород, но воду практически не теряет.

Разложение гидрата тетрапероксвольфрамата магния [22] при нагревании протекает со взрывом при 100°C по уравнению реакции $\text{MgWO}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgWO}_4 + 2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. При нагревании до 465°C на термogramме наблюдается экзотермический эффект без убыли массы, что связано с полиморфным превращением вольфрамата магния [30].

Двойные тетрапероксвольфраматы магния и калия, магния и рубидия, магния и цезия

Соединения были получены впервые автором [22]. Синтезу этих соединений предшествовало изучение взаимодействия между вольфрамом магния и вольфраматами калия, рубидия и цезия методом потенциометрического титрования растворами перекиси водорода различной концентрации при 0°C. При этом было установлено образование двойных солей $\text{M}_2\text{Mg}(\text{WO}_4)_2$.

Синтез тетрапероксвольфрамата магния и калия состава $\text{K}_2\text{Mg}(\text{WO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ лимонного цвета осуществлялся [22, 31] насыщением при температуре тающего льда 20 мл 30–50%-ного раствора перекиси водорода твердым $\text{K}_2\text{Mg}(\text{WO}_4)_2$ с последующим осаждением этиловым спиртом или ацетоном. При хранении он устойчив в течение 3–4 мес. при 3–4°C, а при комнатной температуре в течение одной недели. Примерно такой же срок хранения других двойных пероксвольфрамов магния.

У всех двойных пероксвольфрамов область валентных колебаний

связи вольфрама с кислородом в ИК-спектре представлена полосами поглощения при 830–850 см⁻¹, которые обусловлены колебаниями пероксо-группы, непосредственно связанной с вольфрамом. Область деформационных колебаний связи вольфрам–кислород у K₂Mg(WO₈)₂ · 7H₂O представлена четырьмя интенсивными полосами с частотами 420, 510, 560 и 615 см⁻¹.

K₂Mg(WO₈)₂ · 7H₂O разлагается термически при 100°C [31] с одновременной потерей всего активного кислорода и воды. При термическом разложении этой соли, синтезированной из изотопно-неравновесной смеси H₂¹⁸O₂ + H₂¹⁶O₂, методом масс-спектрометрии установлено, что доля сохранения перекисной связи в выделяющемся кислороде равна не 50%, как в случае тетрапероксовольфрамов большинства щелочных металлов, а 30%; как в случае тетрапероксовольфрамата калия, что обусловлено наличием в этих соединениях значительного количества кристаллизационной воды [22].

Константы скорости разложения водных растворов K₂Mg(WO₈)₂ · 7H₂O при 25, 35 и 45°C равны соответственно 0,042, 0,098 и 0,255 мин⁻¹. Это значит, что растворы двойного тетрапероксовольфрамата магния и калия более устойчивы, чем растворы тетрапероксовольфрамата калия и тетрапероксовольфрамата магния, для которых эти значения равны соответственно 0,087, 0,164 и 0,410 и 0,050, 0,130 и 320 мин⁻¹.

Двойные тетрапероксовольфраматы магния с рубидием и цезием такого же лимонного цвета, как и калиевое соединение, синтезированы [22] путем растворения в 50%-ной перекиси водорода осадков дипероксовольфрамов, которым автор [22] приписал эмпирический состав Rb₂(Cs₂)Mg(WO₆)₂ · 5(2,5)H₂O. Последние были получены при взаимодействии с 10–15%-ными растворами перекиси водорода при 0°C двойных вольфрамов магния с рубидием и цезием.

Относительно двойных дипероксовольфрамов такого состава (с любым катионом: Li, K, Rb, Cs) следует отметить, что изотопным методом [22, 32] и методом ПМР [22, 33] было показано, что, во-первых, они обладают димерным строением, а во-вторых, они содержат в своем составе гидроксильные группы, и, следовательно, их состав не может быть представлен приведенной выше формулой. Возможно, это новые пероксокомплексы с формулой K₂Mg[(OH)(O–O)₂OWO(O–O)₂(OH)] · aq, а возможно, — смеси K₂W₂O₁₁ + Mg(OH)₂.

Тетрапероксовольфраматы бериллия, цинка, кадмия, ртути, иттрия и свинца

Авторами [28] впервые был получен тетрапероксовольфрагат бериллия состава BeWO₈ · 1,5H₂O при растворении в 80%-ной перекиси водорода при –5°C осадка, полученного при взаимодействии растворов вольфрамата натрия и нитрата бериллия, с последующим высаливанием этиловым спиртом.

Процесс дегидратации тетрапероксовольфрамата бериллия в вакууме при 15°C подчиняется законам топохимических реакций. Практически при полном обезвоживании содержание перекисного кислорода остается неиз-

менным. Процесс дегидратации и кинетика его распада описываются уравнением Колмогорова–Ерофеева [28].

При исследовании каталитического разложения растворов перекиси водорода при совместном присутствии вольфрамата натрия и нитратов цинка или кадмия автором [34] были выделены тетрапероксовольфраматы цинка и кадмия в виде гидратов, а в случае нитрата ртути — тетрапероксовольфрагат валового состава HgWO₈ · nH₂O [35].

При растворении при –10°C 1 г YCl₃ в смеси 6 мл 50%-ной перекиси водорода и 6 мл вольфрамата натрия был получен тетрапероксовольфрагат иттрия Y₂(WO₈)₃ · 6 ÷ 10H₂O лимонного цвета [35a].

Тетрапероксовольфрагат свинца PbWO₈ · aq был получен автором [36] при добавлении 20 мл насыщенного раствора вольфрамата натрия и 15 мл нитрата свинца к 10 мл 80%-ного раствора перекиси водорода с последующим высаливанием желтого осадка.

Оксотрипероксокомплексы вольфрама M₂[WO(O–O)₃]

Во многих работах сотрудников кафедры общей и неорганической химии Московского текстильного института, опубликованных в последние 20 лет, утверждается, что наряду с тетрапероксовольфраматами щелочных и щелочноземельных металлов могут существовать и их оксотрипероксовольфраматы валового состава M₂WO₇ · aq.

Что касается работ, опубликованных до 1964 г. [3а, 24, 25, 27], то авторы обзора [37] полагают, что принятые за оксотрипероксовольфраматы продукты являются смесями вольфрамов M₂WO₄ и дипероксовольфрамов M₂W₂O₁₁. Автор настоящей книги придерживается такого же мнения и относительно более поздних работ этих же авторов [16–18, 32, 34, 36], так как никакими надежными физико-химическими методами не доказана индивидуальность этих соединений. По утверждению авторов этих работ, соединения валового состава M₂WO₇ · aq образуются в основном при разложении на воздухе свежеприготовленных M₂WO₈ · aq, что неубедительно.

Пероксокомплексы вольфрама с отношением O₈ : W = 2 : 1

В литературе приводятся сведения о двух типах пероксокомплексов вольфрама, в которых отношение активного кислорода к металлу равно 2 : 1. Это дипероксовольфраматы валового состава M₂WO₆ · aq и M₂W₂O₁₁ · aq. Первым должна отвечать более правильная формула диоксодипероксовольфрамов M₂[WO₂(O–O)₂], а вторым — M₂[(H₂O)(O–O)₂OWOWO(O–O)₂(H₂O)]. Состав последних, как показано в следующем разделе, подтвержден рентгеноструктурными и спектральными данными. Состав первых [37а, 37б] сомнителен, несмотря на то что был снят их ИК-спектр [14], исследован их гидролиз [37в, 37г] и показано [37д] наличие в растворе аниона HWO₆[–], образующегося как при реакции WO₄[–] + 2H₂O₂ ⇌ HWO₆[–] + OH[–] + H₂O, так по реакции [HW₆O₂₁]⁵⁺ + 12H₂O₂ ⇌ 6HWO₆[–] + 9H₂O + H⁺. Эти комплексы, по-видимому, являются димерами валового состава M₂W₂O₁₁ · aq, содержащими примеси.

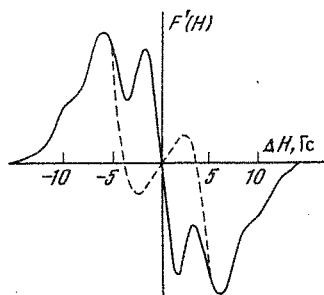


Рис. 49. Первая производная линии поглощения ПМР при 80 К для тригидрата дипероксовольфрамата магния [33]

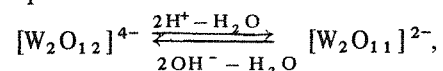
По утверждению авторов [29, 30], например, соль состава $\text{MgWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1$ или 2) бледно-лимонного цвета образуется при разложении на воздухе соединения $\text{MgWO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ так же, как и соединения этого же состава с другими катионами.

Изотопным методом было показано [22, 32], что $\text{MgWO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ должен обладать димерным строением и что в своем составе он содержит гидроксильные группы.

Методом ПМР было доказано [22, 33], что спектр соли $\text{MgWO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является суммой двух компонент — широкой и узкой (рис. 49). Разложение на составляющие показано на рисунке пунктиром. Для широкой компоненты $\delta H = 11,5$ Гс и $\Delta H^2 = 22,0$ Гс², что типично для протонов молекулы воды. Ширина узкой линии поглощения (3,0 Гс) и величина второго момента (2,6 Гс²) позволяют считать, что она обусловлена присутствием гидроксильных ионов.

На основании данных [22, 32, 33] формулу магниевой соли можно представить в виде $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{W}_2\text{O}_{11}$, т.е. это или новый вид пероксокомплекса $\text{Mg}_2[\text{OH}(\text{O}-\text{O})_2\text{OWOWO}(\text{O}-\text{O})_2\text{OH}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, что мало вероятно, или смесь $\text{MgW}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Если это так для магниевое соединения, нет основания считать, что может быть иначе для "диоксидипероксовольфрамов" кальция, стронция, бериллия, цинка, кадмия, ртути и свинца [24–26, 28, 34–36].

Что касается диоксидипероксовольфрамов щелочных металлов, которым был приписан состав $\text{M}_2\text{WO}_6 \cdot aq$ [3а, 9, 37а], то вызывает удивление следующее обстоятельство: в случае натриевой [6] и литиевой солей [22а] изотопным методом было показано, что доля сохранения перекисной связи в выделяющемся при термическом разложении кислороде составляет 50%, а доля сохранения перекисной связи в случае калиевой [38] и рубидиевой [38а] солей — 25%, цезиевой соли [22а] — 30%. На этом основании для последних солей предполагается димерное строение, что подтверждается для рубидиевого соединения данными ЭПР фотооблученных образцов [18]. По-видимому, все диоксидипероксовольфраматы щелочных металлов обладают одним и тем же димерным строением. Димерное строение этих соединений подразумевает, по мнению авторов [14, 18, 38], существование аниона $[\text{W}_2\text{O}_{12}]^{4-}$. Они же полагают, что в растворе имеется подвижное равновесие



которое осуществляется через промежуточное протонирование формы. Эта точка зрения является дискуссионной. Вопрос об истинном составе и строении этих соединений останется открытым, пока не будет определена кристаллическая структура хотя бы одного из них.

Дикалий-μ-оксо-бис (оксодипероксоаквовольфрам (IV)) дигидрат

Для пероксокомплексов вольфрама, в которых отношение $\text{O}_a : \text{W} = 2 : 1$, известна и хорошо изучена калиевая соль μ-оксо-бис (оксодипероксоаквовольфрам (VI)) дигидрат $\text{K}_2[(\text{H}_2\text{O})(\text{O}-\text{O})_2\text{OWOWO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или, короче, $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. До определения его структуры авторами [39] формулу этого соединения писали $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3, 40, 42], или в виде мономера $\text{KHWO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [42]. Он был впервые получен автором [40]. Подробнее методика его получения описана в работах [3, 41]. По данным [3], растворяют чистый паравольфрамат калия $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в теплом растворе перекиси водорода до насыщения. При охлаждении в вакууме из слабо-желтого раствора выпадают длинные игольчатые бесцветные кристаллы валового состава $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При сушке они не разлагаются. Они хорошо растворимы в воде; при этом выделяется кислород. Если добавить к раствору соляную кислоту, то после выделения всего активного кислорода выпадает WO_3 .

Авторы [41] синтезировали это соединение следующим образом: 10 г K_2WO_4 растворяли в 50 мл воды и добавляли 19,3 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и азотную кислоту. Мольное отношение $\text{K}_2\text{WO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$ равнялось 6 : 6,92 : 24,2. При этом выпадали длинные блестящие игольчатые бесцветные кристаллы. Их отделяли от маточного раствора фильтрованием через фильтр со стеклянной пористой перегородкой, промывали холодной водой, подкисленной азотной кислотой, уксусной и сушили над серной кислотой. Содержание WO_3 в кристаллах определяли осаждением в виде меркуровольфрамата, K_2O — в фильтрате от осадка меркуровольфрамата после удаления избытка нитрата ртути сероводородом, активный кислород — иодометрически или перманганатометрически. Следует отметить, что точка перехода при использовании того или иного метода достигается очень медленно, что может привести к заниженным результатам.

Для получения кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, авторы [39] подкисляли раствор 2 г вольфрамата калия в 20 мл воды, к которому было добавлено 4 мл 30%-ной перекиси водорода, 1–2 мл 8N азотной кислоты до исчезновения желтой окраски.

В.П. Гриффит [12], по способу авторов [41], получил соединение не с четырьмя, а с тремя молекулами воды, которое обезвоживал в вакууме над фосфорным ангидридом. Прямое определение его молярности в эвтектической смеси лед–вода–нитрат калия показало [42], что анион биядерный.

Данные ИК- и КР-спектроскопии безводного, твердого и растворенного в окиси дейтерия соединения представлены в табл. 17.

Если принять, что перекисная группа присоединена "сбоку" к вольфраму, то на основании этих данных наиболее вероятно то строение, в котором две группы WO_5 соединены одним атомом кислорода. Если считать, что каждая перекисная группа соединена двумя связями с атомом вольфрама, то получится октаэдрическая конфигурация. В $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ все 5d-орбитали могут образовывать гибридную орбиталь между O–O и σ-связью W. Связь O–O должна быть под углом. Эти выводы автора [12] были подтверждены рентгеноструктурными исследованиями авторов [39]. Пред-

Таблица 17
Колебательный спектр $K_2W_2O_{11}$ (cm^{-1}) [12]

ИК-спектр		КР-спектр	Отнесение
твёрдого	растворенного в D_2O	твёрдого	
963 с.	957 о.с.	961 о.с.	$\nu(W=O)$
960 с.			
946 с.			
860 с.	841 о.с.	854 о.с.	$\nu(O-O)$
836 с.			
750 с.	750	750 сл.	$\nu(W-O-W)_{as}$
		620 ср.	
530 ср.		556 с.	$\nu(W-O-W)_s$
357 с.		326 о.с.	Деформ.
330 с.			
294 о.с.			
250 о.с.			

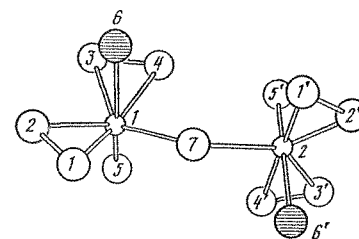
Таблица 18
КР-спектры пероксвольфрамовых комплексов калия и пиридиния (cm^{-1}) [47]

$K_2[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]$	$(pyH_2)_2[W_2O_3 \cdot (O_2)_4(H_2O)_2]$	$(pyH_2)[W_2O_3(O_2)_4 \cdot (H_2O)_2] \cdot H_2O_2$	Отнесение
850 (3)	848 (4)	848 (4)	$\nu_1(O-O)$
563 (5)	557 (6)	557 (6)	$\nu_2(WO_2)_s$
530 (2)	523 (1)	523 (1)	$\nu_3(WO_2)_{as}$
958 (10)	957 (10)	957 (10)	$\nu(W=O)$
330 (3)	324 (3)	324 (3)	$\delta(W=)$
610 (1)	287 (1)	640 (1)	

варительные данные о структуре этого соединения, приведенные в работе [43], согласно которым соединению можно было приписать формулу $KHW_6 \cdot 2H_2O$, были исправлены теми же авторами в работе [39].

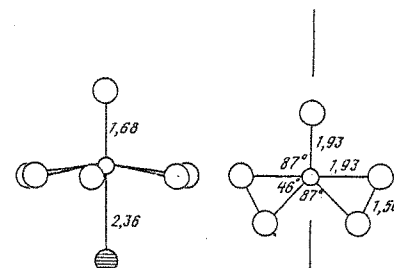
$K_2W_2O_{11} \cdot 4H_2O$ кристаллизуется в триклинной сингонии; пр. гр. $P1$; $Z = 2$; параметры элементарной ячейки: $a = 9,3 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $b = 11,31 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $c = 6,33 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $\alpha = 100,0 \pm 0,2^\circ$, $\beta = 111,0 \pm 0,2^\circ$, $\gamma = 94,8 \pm 0,2^\circ$; $\rho_{\text{выч}} = 3,56 \text{ г/см}^3$; расстояние $O-O$ равно $1,50 \text{ \AA}$.

В кристаллах $K_2W_2O_{11} \cdot 4H_2O$ два атома вольфрама соединены одним атомом кислорода под углом 139° . Каждый атом вольфрама окружен пентагональной бипирамидой из атомов кислорода. Каждая экваториальная плоскость бипирамиды содержит две пероксогруппы, координированные "сбоку". Вершины бипирамид заняты молекулой воды, двумя перекисными группами и атомом кислорода группы $W=O$. Схематическое изображение аниона $[W_2O_{11} \cdot (H_2O)_2]^{2-}$ представлено на рис. 50, а коорди-



○ W ○ кислород

● H₂O ○ пероксогруппа



○ W ○ кислород

● H₂O ○ пероксогруппа

Рис. 50. Схематическое изображение аниона $[W_2O_{11}(H_2O)_2]^{2-}$ [39]

Рис. 51. Координация вокруг атома вольфрама и межатомные расстояния (Å) в анионе $[W_2O_{11}(H_2O)_2]^{2-}$ [39]

нация вокруг вольфрама и межатомные расстояния показаны на рис. 51. Анион $[W_2O_{11}(H_2O)_2]^{2-}$ изоморфен с анионом $[Mo_2O_{11}(H_2O)_2]^{2-}$ (см. рис. 27), но отличается от аниона $[V_2O_{11}]^{4-}$ не только стехиометрически и не изоморфен с ним [43a].

Магнитный момент $K_2W_2O_{11} \cdot 4H_2O$ равен $0,25 \mu_B$, и, следовательно, соединение диамагнитно и содержит вольфрам в шестивалентном состоянии [44]. Электропроводность водного раствора этого соединения при $25^\circ C$ равна $129 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ [44]. Раствор этой соли (или подобной молибденовой) и восстановителя можно использовать при проявлении фотопленки для интенсификации изображения [44a].

По наблюдениям автора [3], из растворов паравольфрамата натрия и перекиси водорода не удалось выделить в кристаллическом состоянии пероксвольфрама натрия, аналогичный по составу $K_2WO_{11} \cdot aq$, но его существование в растворе было доказано криоскопическими измерениями [44a]. Из растворов свежеприготовленного паравольфрамата аммония и перекиси водорода при реакции двойного обмена с ацетатом бария и ацетатом гуанидиния были получены два кристаллических соединения состава $BaW_2O_{11} \cdot 8H_2O$ и $(CN_3H_6)_2W_2O_{11} \cdot 4H_2O$. Первое было ранее обнаружено автором [40], а его состав был позже подтвержден автором [24].

О получении соединения PuH_2WO_7 с отношением $O_a : W = 3$ было заявлено в работах [45, 46]. Автор [12] установил, что часть активного кислорода этого соединения можно удалить в вакууме и что при этом образуется соединение $(PuH_2)_2W_2O_{11}$, где отношение $O_a : W = 2$. ИК- и УФ-спектры последнего идентичны со спектрами соединения, которое авторы [45] изображали формулой PuH_2WO_6 . В действительности по методике [45] автором [12] было получено соединение $(PuH_2)_2W_2O_{11} \cdot 3H_2O$, характеризующееся следующими частотами в ИК-спектре (cm^{-1}): 1650 ср., 1623 с., 1547 с., 1260 ср., 1214 ср., 965 о.с., 885 ср., 833 о.с., 770 о.с., 760 о.с. и максимумом в УФ-области при 311 мкм. Как видно (см. табл. 17), частоты 965, 855, 833, 760 cm^{-1} , относящиеся к связям $W=O$, $O-O$, $W-O-W$, совпадают с таковыми для $K_2W_2O_{11}$, а значение

311 ммк близко к значению 260 ммк, найденному для калиевого соединения [12].

Из $(\text{pyH}_2)_2(\text{W}_2\text{O}_{11}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при добавлении перекиси водорода образуется $(\text{pyH}_2)(\text{W}_2\text{O}_{11}) \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Линия КР-спектра этого соединения и соединений $(\text{pyH}_2)(\text{W}_2\text{O}_{11}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по данным [47], приведены в табл. 18.

Пероксокомплексы вольфрама с отношением $\text{O}_a : \text{W} = 1,5 : 1$

В 1985 г. Р. Стомберг [47а] синтезировал новый тип поливольфрамов — гексагидрат μ -карбонатооктаоксогексапероксотетравольфрамата калия $\text{K}_6[\text{W}_4\text{O}_8(\text{O}_2)_6(\text{CO}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — и определил структуру его кристаллов.

Соединение было получено при смешении при 5°C растворов 0,82 г KWO_4 в 20 мл воды и 0,35 г K_2CO_3 в 10 мл воды с последующим добавлением 2,5 мл 30%-ной перекиси водорода. Смесь выдерживали при указанной температуре. При достижении pH 10 появлялись первые кристаллы. Они имели вид иголок и были бесцветными.

Структуру определяли на монокристалле; пр. гр. $P2_1/n$; параметры элементарной ячейки: $a = 18,904(10) \text{ \AA}$, $b = 13,193(3) \text{ \AA}$, $c = 10,538(4) \text{ \AA}$; $\beta = 94,92(4)^\circ$; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 3,699 \text{ г/см}^3$.

Анион — тетравольфрамат, в котором четыре атома вольфрама образуют слегка деформированный параллелограмм. Анион стабилизирован бидентатным карбонатным лигандом, служащим мостиком между двумя атомами вольфрама в *транс*-положении, и многочисленными водородными связями. Все четыре атома вольфрама координированы в пентагональной бипирамиде, имеющей на вершине атомы кислорода, связанные с вольфрамом двойной связью. Два атома вольфрама координированы одной пероксогруппой, а каждый из двух других атомов вольфрама координирован двумя пероксогруппами. Пероксогруппы входят в пентагональную экваториальную плоскость. Атомы вольфрама удалены от нее на расстоянии 0,27–0,31 Å в направлении атомов кислорода, связанных с атомами вольфрама двойной связью. Анион имеет симметрию, близкую к типу C_2 . Длина связи O—O равна 1,48(2) Å.

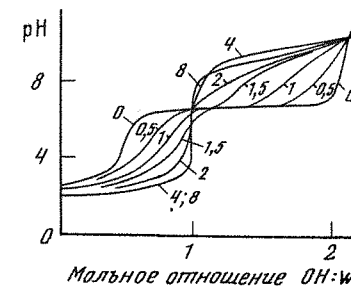
Одновременное наличие пероксо- и дипероксогрупп в кристаллической решетке пероксокомплексов переходных элементов наблюдалось у соединения $(\text{NH}_4)_8[\text{MoO}_{10}\text{O}_{22}(\text{O—O})_{12}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [47б].

Пероксокомплексы вольфрама с отношением $\text{O}_a : \text{W} = 1 : 1$

В литературе приведены сведения о существовании в растворе кислоты H_2WO_5 , ее солей $\text{M}_2[\text{WO}_3(\text{O—O})]$ и ковалентных комплексов органических соединений с перекисью вольфрама WO_5 со строением $\text{WO}(\text{O—O})_2$, которая, как видно, является оксидипероксокомплексом, а не триоксопероксокомплексом, как производные кислоты H_2WO_5 . Пероксокомплексы вольфрама с органическими соединениями будут рассмотрены в следующей главе. Ниже приводятся литературные сведения о триоксопероксовольфрамовой кислоте и ее солях.

О возможности существования кислоты H_2WO_5 и ее кислой соли $\text{NaHWO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ предположительно высказался впервые Л.В. Писаржев-

Рис. 52. Кривые потенциметрического титрования раствора вольфрамовой кислоты (0,02 г-ат/л W) при различных мольных отношениях $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{W}$ (цифры на кривых) [50]



ский [48]. Автор [49] при исследовании реакции между вольфраматом натрия и перекисью водорода потенциметрическим и спектрофотометрическим методами в разбавленных эквимольных растворах в области $1,8 \leq \text{pH} \leq 7,2$ предположил, что при 25°C и $\text{pH} \geq 6,2$ имеет место реакция $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaHWO}_5 + \text{NaOH}$.

Сопоставление кривых потенциметрического титрования щелочью (рис. 52) растворов вольфрамовой кислоты, содержащих от 0 до 200 молей H_2O_2 на 1 г-ат W, показало [50, 51], что увеличение концентрации перекиси водорода сопровождается изменением характера кривых лишь при $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} : \text{C}_\text{W} \leq 4$. Это означает, по мнению автора [50, 51], что свойства пероксовольфамовых кислот, присутствующих в растворах с сильно отличающимися концентрациями перекиси водорода, очень близки и что во всем изученном интервале концентраций H_2O_2 в растворе доминирует одна и та же пероксокислота.

Положение первой точки эквивалентности на кривых потенциметрического титрования (см. рис. 52), полученных автором [50, 51], отвечающее нейтрализации одного иона H^+ на атом W, а также баланс по ионам H^+ при взаимодействии перекиси водорода с паравольфраматом аммония и с растворами вольфрамата натрия с различными исходными значениями pH показывают, что в слабокислых растворах в отличие от случая с молибденом основным соединением является комплекс с одной пероксогруппой WO_5^- . С учетом двух молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу, состав монопероксо-аниона вольфрама описывается формулой $[\text{WO}_3(\text{O—O})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Сопряженная кислота имеет первую константу диссоциации, равную $\sim 5 \cdot 10^{-3}$. При $\text{pH} \leq 1,3$ в растворе преобладает недиссоциированная пероксовольфрамовая кислота, при $\text{pH} \geq 3,3$ — одноядерный анион HWO_5^- .

При изучении кинетики эпоксидирования акриловой кислоты перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия предложен [51а] механизм, объясняющий этот процесс, допускающий участие HWO_5^- .

Что касается многочисленных статей, где приводятся сведения о выделении солей этой кислоты, автор этой книги предпочитает до появления работ, посвященных их структуре, привести здесь только литературные ссылки, оставляя за авторами публикаций ответственность за достоверность приведенных данных.

Автор [37а] сообщил о получении соли NaHWO_5 при неполной нейтрализации H_2WO_5 уксуснокислым натрием с последующим высаливанием этиловым спиртом. Среднюю соль $\text{Na}_2\text{WO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ они получили при

нейтрализации H_2WO_5 щелочью. Определялась степень и скорость гидролиза этой соли [376, 37в]. Автор [52] получил ее, растворяя при комнатной температуре вольфрамат натрия в избытке 12%-ного раствора перекиси водорода с последующим высаливанием этиловым спиртом.

Сообщено о получении соли $\text{Na}_2\text{WO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [53] при комнатной температуре с применением насыщенного раствора вольфрамата натрия и 7,5%-ного раствора перекиси водорода при соотношении объемов реагирующих веществ 1 : 1. Соль белого цвета выделена из раствора при высаливании этиловым спиртом. Методика и данные химического анализа отсутствуют.

Соль $\text{K}_2\text{WO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ была якобы получена [16] при разложении свежеприготовленного тетрапероксовольфрамата калия. Условия, при которых она образовывалась, и данные химического анализа не приведены [16].

Соль Rb_2WO_5 обнаружена [17, 18] при потенциометрическом титровании при 0°C растворов вольфрамата рубидия перекисью водорода при мольном отношении $\text{WO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$, pH 12,2–11,5 и при исходной концентрации растворов перекиси водорода, равной 2–5%. Данные о химическом анализе этой соли отсутствуют.

Соль Cs_2WO_5 обнаружена [18] при потенциометрическом титровании при 0°C растворов вольфрамата цезия перекисью водорода при отношении $\text{W} : \text{O}_2 = 1 : 1$ в интервале $12,6 < \text{pH} < 13$.

Соли $\text{CaWO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgWO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeWO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были получены [26а, 28–30] при разложении соответствующих тетрапероксовольфраматов; подробные условия синтеза и анализа соединений не описаны. Предположение об образовании PbWO_5 сделано в работе [36а] только на основании термографических данных.

Изучена [50] зависимость коэффициента распределения вольфрама от pH при экстракции раствором сульфата тетраалкиламмония, содержащего перекись водорода. Полученная зависимость имеет максимум при pH 2; установлено, что экстракция вольфрама протекает по реакции $\text{HWO}_5^- + 0,5(\text{R}_4\text{N})_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons (\text{R}_4\text{N})\text{WO}_5^+ + \text{H}^+ + 0,5\text{SO}_4^{2-}$. В работе [54] это уравнение представлено в другом виде:

$\text{HWO}_6^- + 0,5(\text{R}_4\text{N})_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons (\text{R}_4\text{N})\text{WO}_6 + 0,5\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$, что менее вероятно.

Пероксокомплексы вольфрама с отношением $\text{O}_a : \text{W} < 1$ и пероксовольфрамовые гетерополиоксиды

Сведения о пероксокомплексах вольфрама с отношением $\text{O}_a : \text{W} < 1$ ограничиваются данными работ [55–59]. Авторы [55, 56] заявили о возможности существования изополипероксокислоты $\text{H}_2\text{WO}_3\text{O}_{12}$, образующейся при растворении порошкообразного вольфрама в перекиси водорода. Упоминается [57, 58] о пероксометавольфрамате с анионом $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{O}-\text{O})]^{6-}$, где один оксо-ион метавольфрамата замещен одним пероксо-ионом. Выделена [57] соль тетраалкиламмония состава $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_6[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{O}-\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Показано [59], что при исследовании взаимодействия неорганического электронообменника — метавольфрамата циркония — с 6%-ным раствором перекиси водорода в результа-

те хемосорбции образуется продукт, названный автором перекисным метавольфраматом циркония.

Среди пероксокомплексов вольфрама с отношением $\text{O}_a : \text{W} < 1$ следует упомянуть единственный пероксокомплекс пентавалентного вольфрама и единственный пероксокомплекс переходных металлов со связью $\text{O}-\text{O}$ между атомами металла — $\text{Cd}_3[(\text{CN})_7(\text{W}-\text{O}-\text{O}-\text{W})(\text{CN})_7] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Соединение было получено [59а] при фотолизе раствора, содержащего анион $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ и хлористый кадмий.

Впервые соль пероксовольфрамовой гетерополиоксидной кислоты состава $\text{Cs}_4[\text{Nb}_4\text{W}_4\text{O}_{19}(\text{O}-\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ была получена авторами [60]. 200 мл 0,5 М раствора вольфрамата лития подкисляли до достижения pH 5,5 раствором хлористоводородной кислоты. Затем добавляли до полного растворения 11 г пероксонобата лития при нагревании. Раствор выдерживали в сушильном шкафу при 70°C в течение 48 ч. Избыток пероксонобата лития при этом выпадает в виде гелеобразного осадка, от которого освобождались центрифугированием. При добавлении к раствору хлорида цезия или тетраметиламмония выпадал пероксовольфрамат того же состава, что и в работе [57]. При добавлении к фильтрату этилового спирта выпадал осадок желтого цвета, который собирали на стеклянном фильтре с пористой перегородкой, промывали смесью этилового спирта и воды и сушили промыванием этиловым спиртом и этиловым эфиром. Данные химического анализа привели к указанному выше составу.

При взаимодействии фосфорно- и кремневольфрамовой кислот с перекисью водорода образуются [61] пероксовольфрамовые гетерополиоксиды, состав которых, по-видимому, может быть выражен формулами $\text{H}_3\{\text{P}[\text{W}_3\text{O}_4(\text{O}-\text{O})_6]_4\}$ и $\text{H}_4\{\text{Si}[\text{W}_3\text{O}_4(\text{O}-\text{O})_6]_4\}$, а при недостатке перекиси водорода, возможно, $\text{H}_3\{\text{P}[\text{W}_3\text{O}_7(\text{O}-\text{O})_3]_4\}$ и $\text{H}_4\{\text{Si}[\text{W}_3\text{O}_7(\text{O}-\text{O})_3]_4\}$. В более поздней публикации [51] тот же автор приводит для пероксовольфрамфосфорной кислоты формулу $12\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{P}_2\text{O}_5 (3,2 \div 7,6) \text{O}_a \cdot (21 \div 29) \text{H}_2\text{O}$.

При изучении комплексообразования фосфорновольфрамовой гетерополиоксидной кислоты с перекисью водорода [62] спектрофотометрическим методом и методом ЯМР ^{31}P идентифицированы комплексы, содержащие от одного до четырех перекисных групп. Наиболее устойчив комплекс, содержащий четыре перекисные группы, расположенные симметрично по одной в каждом триплете W_3O_{14} в структуре гетерополи-аниона. На основании спектров ЯМР, а также зависимости скорости комплексообразования $\{\text{P}[\text{W}_{12}\text{O}_4\text{O}]\}^{3-}$ с H_2O_2 от pH раствора сделаны предположения о строении комплексов. Комплексообразование, по-видимому, связано с замещением концевых атомов кислорода в $\text{W}=\text{O}$ перекисными группами, так как сохраняется структура гетерополи-аниона, о чем свидетельствуют данные спектров ЯМР ^{17}O и КР.

Получали [63] твердые образцы пероксовольфрамфосфорной кислоты, выдерживая растворы 12-вольфрамовой кислоты, содержащие различное количество перекиси водорода, над осушителями при температуре $18-20^\circ\text{C}$ в течение 15–20 сут. Сухой остаток представлял собой стекловидную пористую массу желто-оранжевого цвета, поглощающую влагу на воздухе. Методами химического анализа и термогравиметрии установ-

лено, что относительное содержание активного кислорода и кристаллизационной воды в остатках изменяется соответственно от 1,56 до 3,48 и от 11,51 до 14,92%. Методами ПМР- и ИК-спектроскопии установлено, что в составе образующегося соединения активной кислород входит в виде перекисных групп O_2^{2-} , а не молекул H_2O_2 .

При изучении закономерностей экстракции гетерополисоединений кремния и фосфора с молибденом и вольфрамом трибутилфосфатом из перекисных растворов, содержащих ионы фтора, показано [64], что последние разрушают гетерополисоединения молибдена, а на гетерополисоединения вольфрама не влияют.

К. Вентурелло [65] в 1985 г. синтезировал новый гетерополи-анион $[PW_4O_{24}]^{3-}$, обладающий превосходными эпоксилирующими свойствами. В развитие прежних работ этого автора [66, 67] по эпоксидированию олефинов перекисью водорода, катализированной ионами вольфрамата, фосфата или арсената, был выделен анионный комплекс тетра (дипероксвольфрамо) фосфаттетрагексиламмония $[(C_6H_{13})_4N^+]_3[PO_4[WO(O-O)_2]_4]^{3-}$ и определена его структура.

Синтез осуществляли следующим образом: к 30 мл водного раствора, содержащего 0,62 мл (2,5 моля) 40%-ной фосфорной кислоты и пероксвольфрамовой кислоты, полученной растворением 2,50 г (или 10 ммоль) вольфрамовой кислоты в 7 мл 30%-ной перекиси водорода при 60°C, добавляли по каплям при 20°C в течение 2 мин при перемешивании 1,56 г (или 4 ммоль) хлористого тетрагексиламмония, растворенного в 40 мл бензола. Перемешивание продолжалось еще 15 мин, при этом из двухфазной смеси выпадали белые кристаллы, которые отделяли фильтрованием и промывали маленькими порциями воды, бензола и диэтилового эфира. Кристаллы сушили на воздухе на пористой пластинке. Выход по отношению к четвертичному основанию равнялся 80%. При перекристаллизации из смеси дихлорэтана и диэтилового эфира при -25°C были получены монокристаллы, удобные для рентгеноструктурного анализа.

Кристаллы анализировались на активный кислород, проводился их элементный анализ, определялись их молекулярная масса и точка плавления (140–142°C). Они подвергались также спектральному анализу как в твердом виде, так и в растворе дихлорэтана.

Соединение кристаллизуется в моноклинной системе с параметрами: $a = 20,394(5) \text{ \AA}$, $b = 16,220(5) \text{ \AA}$, $c = 14,784(4) \text{ \AA}$; $\beta = 91,75(2)^\circ$; пр.гр. $C2_1$; $Z = 2$.

Кристаллы состоят из упакованных анионов $[PW_4O_{24}]^{3-}$ и катионов тетрагексиламмония. Анион $[PW_4O_{24}]^{3-}$ состоит из четырех деформированных пентагональных бипирамид $W(O-O)_2O_3$, соединенных с центральной тетраэдрической группой PO_4 . Каждый атом кислорода PO_4 -группы соединен с семикоординированным атомом вольфрама связями $W-O$ длиной 1,96 Å и лежит в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды. Симметрия аниона C_2 . Экваториальная плоскость образована половинами бидентатной пероксогруппы и атомами кислорода PO_4 -группы. Вершины бипирамид заняты оксогруппой с длиной связи $W-O$, равной 1,64(2) Å и одним кислородом пероксогруппы. Длины связи $O-O$ равны 1,43(2); 1,51(3); 1,56(3); 1,63(4) Å. Комплекс является первым примером аниона вольфрамофосфата с отношением $P : W = 1 : 4$ и первым хорошо охарактеризованным пероксоединением гетерополиокислоты.

ЛИТЕРАТУРА

- Melikoff P., Pisarjewski L. Die Salze der Ueberwolframs und Uebermolybdensauerer // Berichte. 1898. Bd. 31. S. 632–636.
- Меликов П., Писаржевский Л. Исследования над перекисями // Зап. Импер. академии наук по физ.-мат. отд-нию. Сер. 8. СПб., 1900. Т. 9, № 8. С. 22–26.
- Rosenheim A., Hakki M. Zur Kenntnis der Permolymbdate und Perwolframate und zur Struktur der Perchromate // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1932. Bd. 209. S. 188–203.
- Богданов Г.А. Новые материалы к теории промежуточных продуктов. II. Кинетика распада первовольфрамов натрия в растворе // Журн. физ. химии. 1951. Т. 25. С. 40–60.
- Красникова Л.Я., Богданов Г.А. Применение метода потенциометрического титрования к исследованию условий синтеза пероксвольфрамата натрия // Производство химических волокон: Темат. сб. науч. тр. Моск. текстил. ин-та. М., 1974. Вып. 1 (4). С. 197–200.
- Алеева Г.П. Изучение строения пероксоединений вольфрама и молибдена методом ИК-спектроскопии // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. С. 632–636.
- Луненок-Бурмакина В.А., Алеева Г.П. Исследование пероксвольфрамов натрия изотопным методом // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2723–2726.
- Richardson E. Some studies on inorganic peroxy-acids. I. Peroxymolybdic and peroxytungstic acids // J. Less-Common Metals. 1960. Vol. 2. P. 360–371.
- Dedman A.J. Peroxy-complexes of inorganic ions in hydrogen peroxide-water mixtures. Pt IV. Decomposition by tungstate ions // J. Chem. Soc. 1963. P. 5020–5024.
- Богданов Г.А. Новые материалы к теории промежуточных продуктов в гомогенном катализе // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. С. 1430–1458.
- Богданов Г.А. Кинетика и механизм каталитических процессов в растворе // Катализ в высшей школе: Тр. I Межвуз. совещ. по катализу. М.: Изд-во МГУ, 1962. Вып. 1, ч. 1. С. 299–304.
- Коротченко Н.А., Богданов Г.А. Исследование тетрапероксвольфрамата калия // Учен. зап. МОПИ им. Н.К. Крупской. М., 1971. Т. 291, вып. 4. С. 106–114.
- Griffith W.P. Studies on transition-metal peroxy-complexes. Pt II. Permolymbdates and pertungstates // J. Chem. Soc. 1963. P. 5345–5350.
- Фомичева К.К. Инфракрасные спектры пероксвольфрамов калия // Производство химических волокон: Темат. сб. науч. тр. Моск. текстил. ин-та. М., 1974. Вып. 1 (4). С. 127–133.
- Богданов Г.А., Коротченко Н.А. Физико-химические исследования пероксвольфрамов s-элементов // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 1881–1893.
- Коротченко Н.А., Богданов Г.А. Исследование реакции разложения тетрапероксвольфрамата изотопным методом // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. С. 1778–1881.
- Коротченко Н.А. Дифференциально-термические и термохимические исследования пероксвольфрамов калия // Там же. 1973. Т. 18. С. 1224–1227.
- Козлова Л.И. Взаимодействие вольфрамата рубидия с перекисью водорода // Там же. 1974. Т. 19. С. 3040–3044.
- Козлова Л.И. Пероксвольфраматы рубидия, цезия, лития: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1975. 24 с.
- Коротченко Н.А. Взаимодействие растворов пероксвольфрамов рубидия с серной кислотой // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 1266–1267.
- Богданов Г.А. Новые материалы к теории гомогенного катализа в растворе: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1948. 436 с.
- Козлова Л.И. Пероксвольфраматы цезия // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. С. 1413–1415.
- Захаркина Л.И. Исследование двойных пероксвольфрамов магния и s-элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1980. 16 с.
- Захаркина Л.И. Термическое разложение пероксвольфрамов лития и цезия // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 2677.
- Козлова Л.И. Пероксвольфраматы лития // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. С. 1411–1412.
- Yoinou M., Guerchais J.E. Nouveaux derives du tungstene hexavalent: les oxoperoxo-

- chlorotungstates $M_2 [W(O-O)OCl_4]$ avec $M = K, NH_4, Rb, Cs$ // Bull. Soc. chim. France. 1968. N 1. P. 40–44.
24. Прохорова И.К. Кинетика разложения перекисей в растворе и исследование промежуточных продуктов катализа: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1960. 16 с.
 25. Прохорова И.К., Богданов Г.А. Исследование пероксвольфраматов стронция. II // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 2177–2180.
 - 25а. Прохорова И.К., Богданов Г.А. Исследование кинетики катализа H_2O_2 в присутствии $Na_2WO_4 + SrCl_2$. I // Там же. 1951. Т. 25. С. 1313–1317.
 26. Коротченко Н.А. Исследование пероксвольфраматов кальция, магний и бериллия как промежуточных продуктов катализа: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1963. 13 с.
 27. Богданов Г.А., Коротченко Н.А. Исследование пероксвольфраматов кальция. I; II // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. С. 2812–2816, 2817–2819.
 28. Богданов Г.А., Коротченко Н.А. Исследование процессов дегидратации и термического разложения пероксвольфраматов некоторых элементов второй группы // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 1444–1449.
 29. Богданов Г.А., Коротченко Н.А. Каталитическое разложение перекиси водорода под действием $Na_2WO_3 + Mg(NO_3)_2$. Пероксвольфраматы магния // Там же. 1966. Т. 40. С. 1009–1004.
 30. Захаркина Л.И. Изучение термического разложения пероксвольфраматов магния методом ДТА // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. С. 2299–2301.
 31. Захаркина Л.И. Синтез и термостойкость двойного тетрапероксвольфрамата калия и магния // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. С. 1128–1129.
 32. Захаркина Л.И., Луненок-Бурмакина В.А. Термическое разложение пероксвольфрамата магния и двойных пероксвольфраматов магния и щелочных металлов // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. 484 с.
 33. Захаркина Л.И., Чуваев В.Ф. Исследование пероксвольфраматов магния, калия и двойных пероксвольфраматов магния и щелочных металлов методом протонного магнитного резонанса // Там же. 1979. Т. 53. С. 2964–2965.
 34. Колобова Р.В. Исследование пероксвольфраматов элементов подгруппы цинка как промежуточных продуктов катализа перекиси водорода // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 681–687.
 35. Колобова Р.В. Каталитическое разложение перекиси водорода под влиянием вольфрамата натрия совместно с солями элементов подгруппы цинка и исследование свойств полученных продуктов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МОПИ им. Н.К. Крупской, 1966. 12 с.
 - 35а. Богданов Г.А., Гаркушенко Т.Л. Новые перекисные соединения на основе вольфрамата иттрия // Учен. зап. МОПИ им. Н.К. Крупской. 1971. Т. 291. Вып. 4. С. 119–123.
 36. Курохтина Т.М. Каталитическое разложение перекиси водорода при совместном присутствии $Na_2WO_4 + Pb(NO_3)_2$ и пероксвольфраматы свинца // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 2826–2830.
 37. Connor J.A., Ebsworth E.A.V. Peroxycompounds of transition metals // Advances in inorganic chemistry and radiochemistry. N.Y.; L.: Acad. press, 1964. Vol. 6. P. 316–317.
 - 37а. Rumpf-Nordmann M.E. Contribution a l'etude des pertungstates // C.r. Acad. sci. 1941. Т. 212. P. 485–486.
 - 37б. Beltran M.J. Peroxiwolfamatos // An. real. soc. esp. fis. y quim. 1944. Vol. 40 B. P. 358–364.
 - 37в. Rius A., Martin M. Sobre el grado de hidrolisis de las peroxisales // Ibid. P. 1034–1056.
 - 37г. Rius A., Martin M. Estudio potenciométrico de la velocidad de hidrolisis de las peroxisales // Ibid. P. 1057–1113.
 - 37д. Jahr K.F., Lothar E. Ueber die Loesungszustand der Peroxywolfamate // Berichte. 1938 B. Bd. 71. S. 1127–1142.
 38. Коротченко Н.А. Исследование реакции разложения дипероксвольфрамата калия изотопным методом // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. С. 2070–2074.
 - 38а. Козлова Л.И. Исследование реакции термического разложения тетра- и дипероксвольфраматов рубидия // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 1267–1269.
 39. Einstein F.W., Penfold B.R. The crystal structure of hydrated tetra-peroxy-ditungstate (VI) $K_2W_2O_{11} \cdot 4H_2O$ // Acta crystallogr. A. 1964. Vol. 17. P. 1127–1133.
 40. Kellner B. Untersuchungen ueber Perwolfamate: Dissertation. B., 1909.
 41. Jahr K.F., Lothar E. Zur Chemie der Peroxyverbindungen. I. Mitt. Ueber kristallisierte Peroxywolfamate // Berichte. 1938. Bd. 71. S. 894–903.
 42. Griffith W.P. Studies on transition-metal peroxy-complexes. Pt III. Peroxycomplexes of group IVa, Va, VIa // J. Chem. Soc. 1964. P. 5248–5253.
 43. Einstein F.W., Penfold B.R. The crystal structure of hydrated peroxotungstate $KHWO_6 \cdot 2H_2O$ // Acta crystallogr. A. 1963. Vol. 16, pt 13. P. 35.
 - 43а. Svensson I.B., Stomberg R. Studies on peroxovanadates. I. The crystal structure of ammonium μ -oxo-bis(oxodiperoxovanadate)(V), $(NH_4)_4[O(VO(O-O)_2)_2]$ // Acta chem. scand. A. 1971. Vol. 25. P. 898–910.
 44. Fergusson J.E. The constitution of peroxy-compounds of the vanadium and chromium group // J. Chem. Soc. 1962. P. 2136–2141.
 - 44а. Пат. 8146,144 Япония. Photografic image intensification / Fuji Foto Film co.
 - 44б. Jahr K.F., Blanke M. Kryoskopische Ionengewichtbestimmungen in Loesungen des farblosen Natrium-Peroxywolfamats $Na_2O \cdot 2WO_3 \cdot 4O_{akt} \cdot aq$ // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1953. Bd. 272. S. 45–52.
 45. Бейлес Р.Г. Пиридиновые производные пероксомолибденовых и пероксвольфраматовых кислот // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. С. 1612–1615.
 46. Бейлес Р.Г. Пероксомолибденовые и пероксвольфраматные производные некоторых N-содержащих гетероциклов // Тез. докл. II совещ. по перекисным соединениям. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 24.
 47. Griffith W.P. Studies on transition-metal peroxy-complexes. Pt VI. Vibrational spectra and structure // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 397–400.
 - 47а. Stomberg R. The crystal structure of potassium μ -carbonatooctaoxohexaperoxytetra-tungstate(VI)-6-water, $K_6[W_6O_{18}(O_2)_6(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$, a new type of polytungstate // Acta chem. scand. A. 1985. Vol. 39. P. 507–514.
 - 47б. Persdotter I., Stomberg R. Studies on peroxomolybdates. XII. The crystal structure of ammonium dodecaperoxododecamolybdate(VI)-water (1/16), $(NH_4)_8[Mo_{10}O_{22}(O_2)_2] \cdot 16H_2O$ // Ibid. 1986. Vol. 40. P. 83–90.
 48. Писаржевский Л.В. Перекиси и надкислоты // Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей. 1902. Т. 24, вып. 2. — То же // Избр. тр. Киев: Изд-во АН УССР, 1936. С. 219–221.
 49. Katkowski S. Einfluss des pH auf den Reaktionsverlauf zwischen Na_2WO_4 und H_2O_2 in verdunnten Loesungen // Rocn. Chem. 1968. Bd. 42. S. 527–531.
 50. Вольдман Г.М. Соединения вольфрама в перекиси водорода // Химия и технология молибдена и вольфрама: Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. Секц. I–IV. Ташкент, 1980. С. 40.
 51. Вольдман Г.М. Научные основы экстракционных процессов глубокого разделения молибдена от вольфрама: Автореферат дис. ... д-ра хим. наук. М., 1983. 35 с.
 - 51а. Khare P. Kinetics and mechanism of epoxidation of acrylic acid with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by sodium tungstate // Сообщ. по кинетике и катализу АН СССР и АН Венгрии. 1982. Т. 23. С. 207–212.
 52. Martin R.M. Sobre algunos peroxisales // An. Real. esp. fis. y quim. B. 1944. Vol. 40. P. 1270–1284.
 53. Богданов Г.А., Курохтина Т.М. Исследование монопероксвольфрамата натрия // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 1212–1217.
 54. Вольдман Г.М. Исследование экстракции пероксвольфраматов сульфатом тетраалкиламмония из сернокислых растворов // Химия и технология молибдена и вольфрама: Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. Сек. V–VIII. Ташкент, 1980. С. 147.
 55. Ганиев Ш.У. Исследование процесса растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1972. 29 с.
 56. Артыкбаев Т., Ганиев Ш.У. Об изополипероксвольфраматах натрия и калия // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по химии неорган. перекисных соединений. Рига: РПИ, 1973. С. 81.
 57. Chaveau F. Un peroxytungstate d'un type nouveau // C. r. Acad. sci. 1972. Т. 274. P. 168.
 58. Launay J.P. High resolution PMR of several isopolytungstates and related compounds // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 243–247.
 59. Бойчинова Е.С. Электрообменные свойства перекисного вольфрамата циркония // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. С. 745–748.

- 59a. Siaklucka B. A photochemical route to tungsten(V) dioxygen cyanocomplexes // Inorg. chim. acta. 1984. Vol. 86. P. L51–L54.
60. Dabbadi M., Souchai P. Formation de polyanions mixtes entre le tungstene et le niobium // C. r. Acad. sci. C. 1974. T. 278. P. 1047–1050.
61. Вольдман Г.М. Взаимодействие гетерополисоединений вольфрама и молибдена с перекисью водорода // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. С. 2498–2502.
62. Кузнецова Л.И. Пероксокомплексы фосфорновольфрамовой гетерополиоксидной кислоты // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 733–737.
63. Вольдман Г.М., Чуваев В.Ф. Исследование пероксвольфрамофосфатов // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. С. 2166–2167.
64. Вольдман Г.М. Исследование экстракции трибутилфосфатом кремне- и фосфорномолибденовых и вольфрамовых гетерополиоксидов из фторсодержащих перекисных растворов // Арм. хим. журн. 1977. Т. 30. С. 224–227.
65. Venturello C. A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)posphate(3-) // J. Mol. Catal. 1985. Vol. 32. P. 107–110.
66. Venturello C. A new effective catalyst system for epoxidation of olefins by peroxide under phase-transfer conditions // J. Org. Chem. 1983. Vol. 48. P. 3831–3883.
67. Пат. 146374 EP. Vicinal diols solubles in water / C. Venturello.

Глава третья

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА СО СМЕШАНЫМИ ЛИГАНДАМИ. ОКСОПЕРОКСОФТОРОВОЛЬФРАМАТЫ

Оксопероксотетрафторовольфрамат калия валовой формулы $\text{WO}_3 \cdot \text{F}_2 \cdot 2 \text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ желтого цвета был открыт, как и аналогичное соединение молибдена, А. Пиччини [1] при растворении $\text{WO}_2 \cdot \text{F}_2 \cdot 2 \text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в горячем растворе перекиси водорода и последующем охлаждении раствора. Соль отдает воду при 100°C и разлагается при 150°C . Авторы [2] измерили его электролитический потенциал. В.П. Гриффит [3,4] воспроизвел синтез калиевого соединения по [1], синтезировал аналогичную аммонийную соль и снял ИК- и КР-спектры. Эти данные приведены в табл. 19. На их основании автор [3, 4] пришел к выводу, что безводным солям отвечают формулы $\text{K}_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$.

Спектр ЯМР ^{19}F соли $\text{Na}_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$ подтвердил существование в растворе комплексного аниона $[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]^{2-}$ в виде пентагональной бипирамиды [5]. Наличие в этом анионе трех неэквивалентных положений лигандов навело авторов [6] на мысль о возможности получения оксопероксофторовольфрамов с разным числом атомов фтора. В растворе они обнаружили восемь форм оксопероксофторовольфрамов, состав, химический сдвиг и относительная концентрация которых приводятся в табл. 20. В отличие от оксопероксофторомолибдатов изменение концентрации перекиси водорода в растворе мало влияет на содержание и состав оксопероксвольфрамов.

В работе [7–76] приведены расчеты констант образования оксопероксофторокомплексов вольфрама с различным числом атомов фтора. Сопоставление констант образования показывает, что сродство вольфрама к фтору в оксопероксокомплексах значительно выше, чем сродство молиб-

Таблица 19

Колебательные спектры $\text{K}_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$ (cm^{-1})

$\text{K}_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$		Отнесение	$(\text{NH}_4)_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$	Отнесение
ИК	КР		КР	
905 о.с.	911 (2)	$\nu_1(\text{O}-\text{O})$		
601 о.с.	598 (5)	$\nu_2(\text{W} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix})$	591(2)	$\nu(\text{W} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix})$
505 о.с.	555 (1)	$\nu_3(\text{W} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix})$		
976 о.с.	984 (10)	$\nu(\text{W}=\text{O})$	968(10)	$\nu(\text{W}=\text{O})$
954 о.с.	961 (3)			
281 о.с.		$\delta(\text{W}=\text{O})$		
516 о.с.		$\nu(\text{W}-\text{x})$		
328		$\delta(\text{W}-\text{x})$		
303 с.				

дена; у обоих металлов более прочные комплексы с нечетным числом атомов фтора.

Добавление хлорида тетраметиламмония в отношении 2:1 к раствору H_2WO_4 в перекиси водорода приводит к образованию не $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$, а соединения $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})]$ [8, 9]. Однако при добавлении в том же отношении 2:1 к тому же раствору катиона дипропиламина $[(n\text{-pr})_2\text{NH}_2]^+$ было синтезировано соединение $[(n\text{-pr})_2\text{NH}_2]_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4]$ [9]. Спектр ЯМР ^{19}F этого соединения приведен в работе [9].

Характеристические частоты [8] соединения $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})]$ (cm^{-1}) следующие: 890 о.с., отвечающая связи $\nu(\text{O}-\text{O})$, 595 о.с. — $\nu_s\text{W}(\text{O}-\text{O})$, 532 о.с. — $\nu_{as}\text{W}(\text{O}-\text{O})$, 975 с. — $\nu(\text{W}=\text{O})$, 264 о.с. — $\delta(\text{W}=\text{O})$, 553 о.с. — $\nu(\text{W}-\text{F})$, 336 о.с. — $\delta(\text{W}-\text{F})$, 3320 и 3220 — $\nu(\text{OH})$.

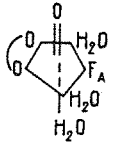
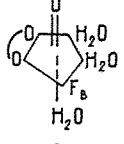
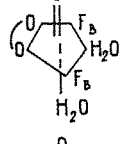
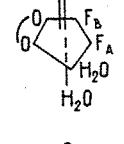
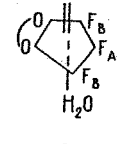
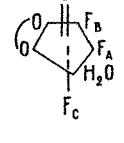
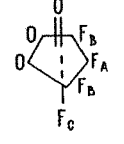
Соединение $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})]$ растворимо в спиртах. Это позволило авторам [8, 9] методом ЯМР ^{19}F подтвердить строение пятого комплекса, приведенного авторами [6] в табл. 20, и исключить образование шестого комплекса.

В работах [9, 10] приведены условия синтеза оксопероксодифторкетонвольфрамов тетраметиламмония. Они получены замещением молекулы воды и одного атома фтора в координационной сфере аниона $[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ бидентатным дикетонным лигандом. В [9, 10] дана характеристика строения этих соединений в твердом состоянии методами ИК-спектроскопии и ЯМР ^1H , а также приведены значения их электропроводности в ацетонитриле и определено их строение при снятии спектров ЯМР ^{19}F в том же растворителе.

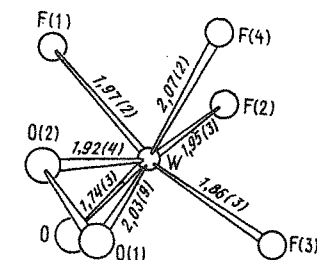
Оксопероксодифтордизензоилметановольфрамат (dbm), -диацетилацетонатовольфрамат (asac), -ди- $\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3$ вольфрамат (hfa), -ди- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCF}_3$ (btfa), -ди- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SCOHCOCF}_3$ вольфрамат (ttfa) были

Таблица 20

Химические сдвиги и относительные концентрации оксопероксофторовольфрамов в растворе с мольным отношением $H_2O_2 : W = 1$

№ п/п	Состав и строение комплексов	Вид спектра	Химсдвиг относительно F_2 , м.д.			Концентра- ция, мол. %
			F_A	F_B	F_C	
1		Синглет	447			2
2		"		512		8
3		"		521		2
4		AB	478	508		24
5		AB_2	482	518		38
6		ABC	488	511	558,5	10
7		AB_2C	492	523	558,5	16
8	$[WO(O-O)F_4]^{2-}$	AB_2C	493,1	524,8	554,5	

Примечание. Исходный раствор оксофторидов содержал 55% W с отношением $F:W = 2:3$.

Рис. 53. Схематическое изображение структуры аниона $[WO(O-O)F_4]^{2-}$ [12]

синтезированы при смешивании горячих спиртовых растворов оксопероксофтораквовольфрамата (10^{-3} M) и β -дикетонов ($2 \cdot 10^{-3}$ M). В случае дибензолметана комплекс белого цвета выпадает сразу, с другими лигандами — при охлаждении. Осадки отделяли фильтрованием, промывали небольшим количеством этилового спирта и сушили в эксикаторе. Характеристические частоты неорганической части комплекса приведены в табл. 21. Вольфрам в этих соединениях имеет координационное число, равное семи.

Спектр ЯМР атомов фтора, связанных с ионом вольфрама, позволил авторам [9, 10] уточнить расположение связи O—O пероксо-иона. Пероксогруппа в приведенных выше комплексах находится в ортогональном положении. Такое же строение по отношению к $W=O$, впрочем, автор [9] предложил для исходного аниона $[WO(O-O)F_3H_2O]^-$ в спиртовом растворе.

Молекула воды в $[(C_2H_5)_4N][WO(O-O)F_3(H_2O)]$ может быть заменена и другими лигандами, в частности замещенными окисями пиридина. Это было осуществлено автором [9]. В табл. 22 приведены основные значения полос ИК-спектра синтезированных им соединений.

При снятии спектра ЯМР ^{19}F этих соединений в ацетонитриле или хлор-ацетонитриле показано [9], что пероксогруппа находится в ортогональном положении по отношению к связи $W=O$. Их большая растворимость (0,5–1 M) способствовала получению хорошего спектра.

Автор [9] считал возможным замещение окисей аминов в этих комплексах растворителем. Действительно, авторами [11] при изучении "пероксилиза" (под этим словом подразумевается, что перекись водорода выполняет ту же функцию, что и вода в реакциях гидролиза) WOF_4 в ацетонитриле с использованием 70%-ной перекиси водорода обнаружено одновременное образование шести оксопероксофторовольфрамов с анионом $[WO(O-O)F_3MCN]^-$. Эти комплексы существуют в виде пентагональной бипирамиды с пероксогруппой в экваториальной плоскости в *цис*-положении к кратносвязанному атому кислорода.

Автором [9, 10a] были получены методом ИК-спектроскопии и охарактеризованы молекулярные аддукты с фенантролином $[WO(O-O)F_3(phen)]$, бипиридилом $[WO(O-O)F_2(bipy)]$ и окисью трифениларсина $[WO(O-O)F_2(Ph_3AsO)_2]$, синтезированные при добавлении органических лигандов к раствору оксопероксофторовольфрамата в ацетонитриле. В табл. 23 представлены данные ИК-спектров этих соединений.

Данные о структуре тригидрата бис-(8-гидроксохиолин)оксопероксотетрафторовольфрамата $[C_9H_8NO]_2[WO(O-O)F_4] \cdot 3H_2O$ опубликованы

Таблица 21

Основные полосы ИК-спектров (см^{-1}) неорганической части оксопероксодифтор-вольфрамов (β-дикетонов) [10]

Соединение	$\nu(\text{W=O})$	$\nu(\text{O-O})$
$\text{Et}_4\text{N}[\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_2(\text{dbm})]$	958 о.с.	893 с.
$\text{Et}_4\text{N}[\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_2(\text{acac})]$	970 о.с.	888 с.
$\text{Et}_4\text{N}[\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_2(\text{btfa})]$	971 о.с.	896 с.
$\text{Et}_4\text{N}[\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_2(\text{tifa})]$	970 о.с.	892 с.
$\text{Et}_4\text{N}[\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_2(\text{hfa})]$	973 о.с.	883 с.

Таблица 22

Основные полосы ИК-спектра (см^{-1}) замещенного $\text{Et}_4\text{N}[\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})]$ [9]

Соединение	$\nu(\text{W=O})$	$\nu(\text{O-O})$
$\text{Et}_4\text{N}[\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})]$	950 о.с.	885 о.с.
$\text{Et}_4\text{N}[\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_3(4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})]$	963 о.с.	892 о.с.
$\text{Et}_4\text{N}[\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_3(4\text{-CH}_3\text{OC}_5\text{H}_4\text{NO})]$	960 о.с.	897 о.с.
$\text{Et}_4\text{N}[\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_3(4\text{-NO}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})]$	962 о.с.	893 о.с.
$\text{Et}_4\text{N}[\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_3(2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NO})]$	958 о.с.	887 о.с.

Таблица 23

Основные полосы ИК-спектров (см^{-1}) аддуктов оксопероксодифтор-вольфрамов с фенантролином, бипиридилом, трифениларсином

Соединение	$\nu(\text{M-O}_K)$	$\nu(\text{O-O})$	$\nu(\text{M-F}) + \nu\left(\text{M}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{O} \end{smallmatrix}\right)$
$\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_3(\text{phen})$	953 о.с.	892 с.	620 с., 588 ср.
$\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_2(\text{pipy})$	966 о.с.	890 с.	623 с., 590 с.
$\text{WO}(\text{O-O})\text{F}_2(\text{ф}_3\text{AsO})$	970 о.с.	890 сл.	605 ср., 575

в статье [12]. Способ его получения не приведен. Кристаллографические параметры следующие: $a = 6,792(2)$ Å, $b = 24,610(5)$ Å, $c = 13,749(3)$ Å; $\beta = 103,0(2)^\circ$; $Z = 4$; пикнометрическая плотность равна 1,953, рентгеновская — 1,934 г/см³; пр. гр. $P2_1/c$. Схематическое изображение аниона $[\text{WO}(\text{O-O})_2\text{F}_4]^{2-}$ представлено на рис. 53. Вызывает удивление низкое значение длины связи O—O (1,20(8) Å), приведенное в статье [12]. Авторы считают возможным, что оно определено неточно из-за нестойкости соединения по перекисному кислороду.

$\nu\left(\text{W}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{O} \end{smallmatrix}\right)$	$\nu(\text{W-F})$	$\delta(\text{O-W-F})$
620 с., 585 с.	558 о.с., 526 о.с.	313 с.
605 с., 586 с.	562 о.с., 533 о.с.	318 с.
613 с., 583 с.	566 о.с., 542 о.с.	316 с.
612 с., 590 с.	562 о.с., 541 о.с.	317 с.
610 с., 590 с.	560 с., 538 с.	323 с.

$\nu\left(\text{W}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{O} \end{smallmatrix}\right)$	$\nu(\text{W-F})$	$\nu(\text{NO})$
585 с., 596 с.	508 о.с., 545 о.с.	1235 о.с.
591 с., 605 с.	520 о.с., 557 о.с.	1214 о.с.
586 с., 608 с.	523 о.с., 558 о.с.	1212 о.с.
585 с., 605 с.	524 о.с., 558 о.с.	1234 о.с.
590 с., 602 с.	513 о.с., 560 о.с.	1202 о.с.

$\nu(\text{C=N})$	$\gamma(\text{C=C})$	$\gamma(\text{C-H})_a$	$\gamma(\text{C-H})_b$	$\delta(\text{C-H})_c$	$\nu(\text{As-O})$
1628 сл.	1522 о.с.	872 сл.	735, 721 с.		
1613 ср.	1482 с.		732 ср., 775 о.с.	1328 с.	
					876 с.

Оксопероксотетрахлоровольфраматы

Оксопероксотетрахлоровольфраматы калия, рубидия и цезия были получены следующим образом [13]. К раствору вольфрамата щелочного металла при 0°С добавляли перекись водорода и высаливали этиловым спиртом тетрапероксодифтор-вольфраматы $\text{M}_2[\text{W}(\text{O-O})_4]$. С большой осторожностью, поскольку тетрапероксодифтор-вольфраматы легко разлагаются со взрывом, их растворяли в концентрированном, предварительно насыщенном газообразным хлористым водородом растворе HCl при 0 ÷ -10°С. Раствор

Таблица 24
ИК-спектры оксопероксотетрахлоровольфраматов щелочных металлов (см⁻¹) [13]

Соединение	$\nu(\text{O}-\text{O})$	$\nu(\text{W}-\text{O})$	$\nu(\text{W}-\text{O})$	$\nu(\text{W}-\text{O})$
$\text{K}_2[\text{W}(\text{O}-\text{O})\text{OCl}_4]$	968	880		548
$(\text{NH}_4)_2[\text{W}(\text{O}-\text{O})\text{OCl}_4]$	957	898	605	544
$\text{Rb}_2[\text{W}(\text{O}-\text{O})\text{OCl}_4]$	950	901	603	543
$\text{Cs}_2[\text{W}(\text{O}-\text{O})\text{OCl}_4]$	940	925	585	530

при этом становился желтым. При насыщении его газообразным HCl выпадали соли состава $\text{K}_2(\text{Rb}_2, \text{Cs}_2)[\text{W}(\text{O}-\text{O})\text{OCl}_4]$.

Оксопероксотетрахлоровольфрамат аммония был получен авторами [13] несколько иначе. Сначала получали тетрапероксовольфрамат аммония исходя из паравольфрамата аммония и 30%-ного раствора перекиси водорода при быстром нагревании с последующим добавлением аммиака до окрашивания раствора в желтый цвет и высаливанием этиловым спиртом. При насыщении раствора тетрапероксовольфрамата аммония газообразным HCl выпадал $(\text{NH}_4)_2[\text{W}(\text{O}-\text{O})\text{OCl}_4]$. Эту соль можно получить также при растворении хлористого аммония и вольфрамовой кислоты, взятых в мольном отношении, равном 2, в присутствии 30%-ного раствора перекиси водорода из расчета 5 мл перекиси на 0,005 М H_2WO_4 .

Полученные соли были подвергнуты химическому, рентгенографическому и спектральному анализам. Они обладают кубической гранецентрированной решеткой с параметрами для калиевой соли $a = 9,60 \pm 0,01$ Å, для рубидиевой $a = 9,81 \pm 0,01$ Å, для цезиевой $a = 10,17 \pm 0,01$ Å и для аммонийной $a = 9,78 \pm 0,01$ Å. Рубидиевая, цезиевая и аммонийная соли (но не калиевая!) изоморфны с соответствующими соединениями молибдена. Характеристические частоты ИК-спектра (см⁻¹) всех солей [13, 14] представлены в табл. 24.

Оксопероксооксалатовольфраматы

Оксопероксооксалатовольфраматы щелочных металлов впервые были получены А. Мащукелли и Дж. Ингиллеры [15] при добавлении растворов щавелевой кислоты и перекиси водорода к растворам вольфраматов натрия, аммония, кальция. Авторы приписали им валовую формулу $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{WO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Полученный калиевый комплекс был исследован методами ИК- и КР-спектроскопии [16] и было показано, что он является диоксомонопероксооксалатоквоовольфраматом калия $\text{K}_2[\text{WO}_2(\text{O}-\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$. Значения характеристических частот ИК-спектра этого соединения следующие:

ν , см ⁻¹	Отнесение	ν , см ⁻¹	Отнесение
938, 907	$\nu(\text{W}=\text{O})$ (в КР-спектре 967 с., 910 сл.)	894	ν_3
847, 799	$\nu(\text{W}(\text{O}-\text{O}))$	788	ν_9 (в КР-спектре 542)

ν , см ⁻¹	Отнесение	ν , см ⁻¹	Отнесение
1639	ν_1, ν_7	529	ν_4
1403, 1339	ν_2	469	ν_{10}
1269, 1258	ν_8	478	ν_{11} (оксалатный лиганд)

В.П. Гриффит и А.С. Денгель [16а] получили этот же комплекс, но с одной молекулой воды во внутренней и одной — во внешней сфере. Данные ИК-спектроскопии этого соединения несколько отличаются от данных, полученных этим же методом для предыдущего соединения: $\nu(\text{W}=\text{O})$ 985 о.с. и 919 ср.; $\nu(\text{O}-\text{O})$ 869 ср. и 853 ср.; $\nu(\text{W}(\text{O}-\text{O}))_s$ 659(6); $\nu(\text{W}(\text{O}-\text{O}))_{as}$ 592(7).

А. Розенгейм [17] получил оксодипероксооксалатовольфраматы. Он показал, что оксодипероксовольфраматы калия, аммония, рубидия и гуанидиния легко получать при насыщении теплого 30%-ного раствора перекиси водорода оксалатовольфраматами указанных элементов с последующим охлаждением раствора. Исходные оксалатовольфраматы легко образуются при упаривании водного раствора, содержащего вольфрамат указанных элементов и эквивалентное количество щавелевой кислоты. Оксодипероксооксалатовольфраматам автор [17] приписал валовую формулу $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot \text{WO}_4 \cdot 2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{O}$, $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{O}$. Калиевая соль выпадает в виде бесцветных призматических кристаллов, аммонийная соль — в виде ромбоэдрических микрокристаллов неопределенной сингонии.

Поскольку оксалатовольфрамат бария не растворяется в 30%-ной перекиси водорода, кристаллический оксодипероксооксалатовольфрамат бария валового состава $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{O}$ был получен при добавлении ацетата бария к раствору оксодипероксооксалатовольфрамата натрия. Последний в твердом виде не выделен.

В безводном состоянии оксодипероксооксалатовольфрамат калия был получен [16] кристаллизацией из смеси 1 М растворов вольфрамата и щавелевой кислоты и избытка 30%-ного раствора перекиси водорода. Исследованием методами ИК- и КР-спектроскопии было установлено, что ему отвечает формула $\text{K}_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})_2\text{C}_2\text{O}_4]$. Значения характеристических частот ИК-спектра этого соединения (см⁻¹) следующие: полоса 972, относящаяся к связи $\text{W}=\text{O}$ (КР-спектр показал сильную линию 966); 866, 842, 646, 590, относящиеся к связи $\text{W}(\text{O}-\text{O})$; 1718, 1669, относящиеся к колебаниям ν_1 и ν_7 ; 1376–1319, 1238 — ν_8 ; 908, 882 — ν_3 ; 794 — ν_9 ; 538 — ν_4 ; 526 — ν_{10} ; 463 — ν_{11} оксалатного лиганда. Спектр этого соединения отличается от спектра $\text{K}_2[\text{WO}_2(\text{O}-\text{O})\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})]$ наличием линии 910 в КР-спектре. То же самое наблюдалось для $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ и $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{O}-\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$.

Параметры решетки и другие кристаллографические константы $\text{K}_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]$ определены авторами [18, 18а]. Кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии. По данным [18а], $a = 13,650(5)$ Å, $b = 8,881(3)$ Å, $c = 6,911(3)$ Å; $\beta = 93,06(3)^\circ$; $Z = 4$; пр.гр. $P2_1/n$; $\rho_{\text{выч}} = 3,415$ г/см³; расстояния O—O равны 1,510(10) и 1,496(10) Å. Кристаллы изоморфны с кристаллами аналогичного соединения молибдена $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]$, описанного в предыдущей главе. Структура аниона $[\text{WO}(\text{O}-\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ схематически представлена на рис. 54.

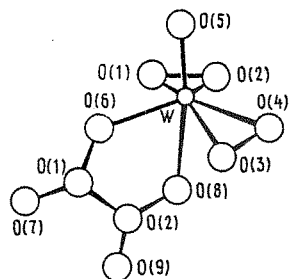


Рис. 54. Схематическое изображение аниона $[\text{WO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ [18a]

Авторы [19] получили также рубидиевое и цезиевое производные этого типа. Кристаллографические данные для рубидиевого соединения следующие: $a = 14,13(4)$ Å, $b = 9,18(2)$ Å, $c = 7,02(1)$ Å; $\beta = 91,42(5)^\circ$; $\rho_{\text{выч}} = 3,82$ г/см³; $Z = 4$; пр. гр. $P2_1/n$. Кристаллы цезиевого соединения орторомбические: $a = 7,4(1)$ Å, $b = 13,15(2)$ Å, $c = 9,60(1)$ Å; $\rho_{\text{выч}} = 4,39$ г/см³. ИК-спектр [19] показал следующие частоты (см⁻¹) для соединений: рубидиевого — 975 (Rb=O), 845, 860 (O—O), 593 Rb (O—O)_{ас}, 540 Rb (O—O)_с; цезиевого — 954 (Cs=O), 842, 860 (O—O), 587 Cs (O—O)_{ас}, 544 Cs (O—O)_с.

Исследования по определению степени [20] и скорости [21] гидролиза $\text{K}_2[\text{WO}_2(\text{O}-\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ и $\text{K}_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ показали, что эти соли гидролизуются только при $\text{pH} > 7$.

Ионные и ковалентные пероксокомплексы вольфрама с органическими лигандами

Ионные пероксокомплексы. Кроме рассмотренных выше ионных пероксокомплексов вольфрама, где в качестве лиганда выступает оксалат-ион, известны и пероксовольфраматы с другими карбоксилатными лигандами. Например, анион оксо-бис(оксодипероксо)вольфрама(VI) реагирует [22] с винной кислотой при $\text{pH} 2,8$ по уравнению $[\text{W}_2\text{O}_{11}]^{2-} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \rightarrow [\text{W}_2\text{O}_{11}\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6]^{2-}$. Последний анион, в свою очередь, реагирует при $\text{pH} > 2,8$ по уравнению $[\text{W}_2\text{O}_{11}\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6]^{2-} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2[\text{WO}_8\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$. Миндальная и гликолевая кислоты [23] образуют с анионом $[\text{WO}_{11}]^{2-}$ комплексы в отношении 2:1.

Приведены данные [16a] о синтезе оксодипероксогликолятомолибдата, -цитрата, -тартрата, -малата, -тартраната калия по методике, схожей с методикой получения соответствующих пероксокомплексов молибдена. Приводятся также данные, полученные при спектральном исследовании этих соединений методами ИК-, КР- и ЯМР-спектроскопии.

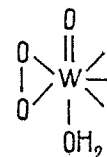
О комплексе $(\text{pyH}_2)[\text{W}_2\text{O}_{11}]$ упоминалось в предыдущей главе. Авторами [24, 25] были получены комплексы дипиридила 2,2-dipyH₂WO₆ и 8-оксихинолина $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2[\text{WO}_2 \cdot 2\text{O}]^{2+}$. Подобное соединение было найдено и для молибдена.

Ковалентные оксопероксовольфраматы. При добавлении к горячему (90–100°C) водному раствору 1,67 г пиридин-2,6-дикарбоксилатной кислоты теплового водного раствора 2,5 г H₂WO₄ в 40 мл перекиси водорода и 5 капель концентрированной серной кислоты с последующим кипячением смеси и выпариванием ее были получены [26] кристаллы желтого цвета оксопероксо(пиридин-2,6-дикарбоксилата) аквовольфрама(VI) • форму-

лы $[\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4(\text{H}_2\text{O})]$. Неоднократной обработкой их раствором перекиси водорода для удаления соосаждающегося избытка дипиколоиновой кислоты были получены чистые кристаллы. На основании данных ИК-спектра

ν , см ⁻¹	Отнесение	ν , см ⁻¹	Отнесение
983	$\nu(\text{W}=\text{O})$	575	$\nu_s \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{W} \end{array} \right)$
875	$\nu(\text{O}-\text{O})$		
602	$\nu_{\text{ас}} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{W} \end{array} \right)$	3400	$\nu(\text{OH})$

соединению было приписано схематическое строение



с тридентатным дипиколоиновым лигандом.

Комплекс оксопероксо(пиридин-2,6-дикарбоксилата) аквовольфрама(VI) был синтезирован [26a] в виде моногидрата несколько иным путем. К 300 мл раствора 30%-ной перекиси водорода, содержащего 31 г вольфрамовой кислоты, добавляли 14,9 г пиридин-2,6-карбоксилатной кислоты и нагревали при 45°C. Через 4 ч отделяли фильтрованием мутный желтоватый раствор, а из фильтрата, выдержанного при комнатной температуре в течение двух суток, выпадали желтые кристаллы. Они были подвергнуты химическому анализу и исследовались методами ИК-спектроскопии, а их растворы — методами кондуктометрии и ЯМР ¹³C. ИК-спектр твердой соли совпадает с результатами, приведенными в работе [26]. Данные ЯМР показали, что соль в растворе имеет такое же строение, что и молибденовое производное.

Автором [26a] был синтезирован белый комплекс $\{[\text{WO}(\text{O}-\text{O})(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)] \cdot [\text{OPN}(\text{CH}_3)_2]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при добавлении НМРА к раствору предыдущего ком-

Таблица 25
ИК-спектры (см⁻¹) пероксокомплексов вольфрама [27, 28]

Соединение	$\nu(\text{W}=\text{O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{O})$	$\nu \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{W} \end{array} \right)$	Другие частоты
WO ₅ · 2DMF	945	—	830, 850	555 590	650
WO ₅ · TPPO	957	—	835, 850	540 590	655
WO ₅ · HMPT · H ₂ O	970	3350	835, 850	535 560	645
WO ₅ · 2PiO	940	—	825, 820	540 590	645
WO ₅ · bipy	945	—	835, 850	545 595	545

Таблица 26
Ковалентные пероксокомплексы вольфрама (VI) [33]

Соединения	$\nu(\text{W=O})$	$\nu(\text{O=O})$
$\text{WO}_5 \cdot \text{OP}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	960 о.с.	1070 о.с.
$\text{WO}_5 \cdot 2\text{OP}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	949 о.с.	1079 с.
$\text{WO}_5 \cdot 2\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	960 о.с.	1158 с.
$\text{WO}_5 \cdot \text{OAs}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	958 о.с.	862 с.
$\text{WO}_5 \cdot \text{OAs}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	944 ср.	854
$\text{WO}_5 \cdot 2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	958 ср.	880 с.

Примечание. Э = Р или As.

плекса в тетрагидрофуране. Снят ИК-спектр соединения; оно применимо для окисления спиртов [266].

Ввиду важности пероксокомплексов вольфрама в процессах окисления органических субстратов авторами [26в] был синтезирован и испытан оксопероксотетрафенилпорфирилат вольфрама $\text{W}(\text{TPP})\text{O}(\text{O}-\text{O})$ пурпурного цвета. В предварительном сообщении они показали, что соединение кристаллизуется в тригональной системе; параметры элементарной ячейки: $a = 12,027(7) \text{ \AA}$, $b = 13,046(4) \text{ \AA}$, $c = 14,897(8) \text{ \AA}$; $\alpha = 64^\circ 16(3)'$, $\beta = 71^\circ 14(5)'$, $\gamma = 69^\circ 86(5)'$; $Z = 2$; расстояние $\text{O}-\text{O}$ равно $1,36(1) \text{ \AA}$. Оксо- и пероксогруппы находятся в *цис*-положении. В ИК-спектре частота 930 см^{-1} отвечает $\nu(\text{O}-\text{O})$, а частота 886 см^{-1} — $\nu(\text{W}=\text{O})$. Снят и спектр ЯМР ^1H .

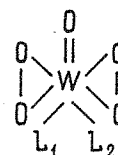
Приводятся данные [26г] о синтезе ряда оксопероксовольфрамов с солигандами: оксохинолино-, анилин-2-карбоксилато-, 2-аминофеноксидо-, пикколино-, или 2-карбоксилатохинолино-, N-(2-оксофенил)салицилидимино-. Приведены значения их ИК-спектров и молярной электропроводности их растворов.

Ковалентные оксодипероксовольфраматы. Авторы [27, 28] провели синтез ковалентных пероксокомплексов вольфрама $\text{WO}_5 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_5 \cdot 2\text{DMF}$, $\text{WO}_5 \cdot 2\text{TPPO}$, $\text{WO}_5 \cdot \text{bipy}$, $\text{WO}_5 \cdot 2\text{PiO}$, где HMPT — гексаметилфосфорамид; DMF — диметилформамид; TPPO — окись трифенилфосфина; bipy — бипиридин; PiO — окись пиколина. Все указанные соединения выпадали при добавлении к раствору $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 30%-ной перекиси водорода стехиометрических количеств лигандов. Например, для получения $\text{WO}_5 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяют 50 г $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 140 г 30%-ного раствора перекиси водорода и добавляют 41 г HMPT [29]. В случае добавления третичного амида приходилось упаривать раствор в вакууме. В табл. 25 приведены данные ИК-спектров неорганической части указанных комплексов. В работе [28] приведены и значения полос ИК-спектров органической части комплексов.

Сняты также спектры ЯМР комплексов, растворенных в метиловом спирте. Они показывают только сигналы протонов лигандов, связанных с вольфрамом. На основании данных ИК-спектроскопии и ЯМР было показано, что эти комплексы отвечают валовой формуле $\text{W}(\text{O}-\text{O})_2\text{OL}_1\text{L}_2$

$\nu(\text{O}-\text{O})$	$\nu_3(\text{W}=\text{O})$	Другие частоты
835 с., 846 с.	584 ср.	645 ср.
835 с., 847 с.	580 ср.	644 ср.
836 с., 858 ср.	580	652 сл.
815 с., 830 о.с.	575 ср.	638 о.с.
814 о.с., 828 о.с.	569 ср.	631 ср.
823 с., 850 сл.	575 сл.	

со строением



Определена структура [28а] пероксокомплекса $\text{WO}(\text{O}-\text{O})_2 \cdot \text{HMPT} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Параметры элементарной ячейки соединения: $a = 17,001 \text{ \AA}$, $b = 8,274 \text{ \AA}$, $c = 10,565 \text{ \AA}$; $\beta = 103,3^\circ$; $Z = 4$; пр. гр. $P2_1/a$; длина связи $\text{O}-\text{O}$ равна $1,51-1,53 \text{ \AA}$. Координационный полиэдр комплекса — слегка искаженная пентагональная бипирамида, экваториальная плоскость которой образована кислородами двух пероксогрупп и кислородом фосфорамид. Вершины бипирамиды заняты кислородом и водой.

Авторами [28а] исследована реакционная способность указанного выше комплекса и подобного пероксокомплекса молибдена в процессах стехиометрического эпексидирования олефинов в дихлорметане. Они нашли, что окислительная способность вольфрамового комплекса выше молибденового и две пероксогруппы в вольфрамовом комплексе реагируют с различной скоростью с субстратом, что не наблюдается в случае молибденового пероксокомплекса. Все указанные выше соединения бесцветные мономерные и ковалентные трех типов: с лигандами H_2O и органическим веществом, с двумя органическими лигандами, с двумя бидентатными органическими лигандами. Это было установлено путем определения молекулярной массы и измерения электропроводности их растворов в воде и ацетонитриле. Как и аналогичные соединения молибдена, они диамагнитны.

Исследования, проведенные авторами [27, 28], позволили выявить обратимый переход в водной среде мономерных ковалентных форм в биядерные ионные формы $[\text{W}_2\text{O}_{11}]^{2-}$, что и наблюдалось в случае аналогичных соединений молибдена. Все эти соединения в органической среде являются хорошими селективными окислителями таких субстратов, как сульфиды, алифатические амины, кетоны, олефины, даже при комнатной температуре. В патентах [29–31] приведены примеры применения этих пероксокомплексов в процессах эпексидирования.

Были синтезированы [32] комплексы $W(O-O)_2O(o\text{-phen})$ и $W(O-O)_2O[OAs(C_6H_5)_3]_2$. Их состав был определен химическим анализом и подтвержден кондуктометрическими измерениями, данными ИК-спектроскопии, магнитными и рентгеновскими измерениями.

Приведены данные [33] о синтезе и некоторых физико-химических свойствах дипероксокомплексов вольфрама $WO(O-O)_2L_1L_2$, где L_1 — окись третичных фосфинов, $L_2 = L_1$ или H_2O . Их перечень и характеристические частоты представлены в табл. 26. Пероксокомплексы стехиометрически эпоксируют олефины и катализируют их эпоксидирование гидроперекисью бутила. Для получения этих пероксокомплексов была использована методика [27]. В работе [33] приведены также значения энергии активации термического разложения и разложения в растворе представленных выше соединений. Упоминается также [34] об оксопероксокомплексе вольфрама с никотиновой кислотой, окисляющем спирты до кетонов.

Автор [26a] синтезировал соединения $H^+[WO(O-O)_2(C_5H_4NCO_2)]^- \cdot 2C_5H_4NCO_2H$ и $H^+[WO(O-O)_2(C_5H_4NCO_2)]^- \cdot H_2O$. Первое было получено при добавлении 22,6 г пиридин-2-дикарбоксилевой кислоты, растворенной в 40 мл воды, к раствору 15 г $WO_3 \cdot H_2O$ в 130 мл 30%-ного раствора перекиси водорода, предварительно нагретого до $45^\circ C$, а затем охлажденного до $0^\circ C$. Второе было получено по той же методике, но при других соотношениях реагирующих веществ. Оба комплекса белого цвета. Сняты их ИК-спектры и определена молярная электропроводность. Последний комплекс является хорошим катализатором вторичных спиртов. Схема механизма окисления рассмотрена в работе [26b], автор которой получил и комплекс с никотиновой кислотой формулы $[WO(O-O)_2(C_5H_4NCO_2H)(H_2O)]$.

Применение пероксокомплексов вольфрама

Молекулярные пероксокомплексы вольфрама, описанные в предыдущем разделе, успешно применяются в реакциях эпоксидирования. Механизм этого процесса аналогичен механизму, рассмотренному в предыдущей части этой книги для случая ковалентных пероксокомплексов молибдена.

Кроме процессов эпоксидирования, пероксокомплексы вольфрама используются в других процессах органического синтеза. Например, найдено [35], что пероксовольфрамовая кислота H_2WO_5 является эффективным катализатором при гидроксировании ненасыщенных соединений и способствует прямому присоединению перекиси водорода к этиленовым соединениям с образованием гликолей: аллиловый спирт превращается в глицерин, а кротоновая кислота — в дигидроксомасляную. Статья [36] посвящена каталитическому окислению алифатических аминов перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия. Окисление 1,3-дикарбонильных соединений осуществлено авторами [37] в растворах пероксокомплексов вольфрама (VI) или молибдена (VI). Окисление органических сульфидов до сульфоксидов и алкенов до эпоксидов осуществлено авторами [37a] с помощью пероксокомплекса $WO_5 \cdot HMPT \cdot H_2O$.

В присутствии растворов солей вольфрама, молибдена или урана в перекиси водорода циклогексилламин окисляется до циклогексаноноксида

[38–39a], из которого получают капрон. В присутствии солей вольфрама выход циклогексаноноксида достигает 80%.

Изучена кинетика и предложен механизм катализированного анионами WO_4^- окисления ди-*трет*-алкиламинов и ди-*трет*-алкилгидроксиламинов перекисью водорода до нитроксильных радикалов [40].

При окислении аминов пероксовольфрамом получены [41] азоксициклогексана и 2,2,6,6-тетраметилпентаметиленокись азота. Пероксовольфраматы окисляют аммиак и гидроксиламин, тогда как аммиак не окисляется перекисью водорода, а гидроксиламин окисляется медленно [42].

Автор [42a] исследовал кинетику окисления диметилсульфоксида водными растворами перекиси водорода в присутствии вольфрамата натрия методом полярографии. При образовании в растворе анионов HWO_5^- и HWO_6^- в зависимости от концентрации H_2O_2 окисление протекает по реакции $HWO_5^- + (CH_3)_2SO \rightarrow (CH_3)_2SO_2 + HWO_4^-$ или $HWO_6^- + (CH_3)_2SO \rightarrow (CH_3)_2SO_2 + HWO_6^-$.

Для повышения белизны хлопчатобумажных и вискозных тканей предложено [42b] вводить вольфраматы калия в состав для отбеливания на основе перекиси водорода.

Вопросам экстракции молибдена из растворов через пероксокомплексы и глубокого отделения его от вольфрама посвящен раздел в предыдущей части этой книги. Здесь можно добавить, что исследован также [43] механизм экстракции пероксовольфрамов солями четвертичных аммониевых оснований в азотнокислой среде и установлены оптимальные условия извлечения вольфрама.

Для определения молибдена в металлическом вольфраме последний растворяют в растворе перекиси водорода и комплексуют с винной кислотой. Формула образующегося пероксокомплекса приведена в работе [22]. После удаления из раствора избытка перекиси водорода определяют молибден колориметрически с помощью тиоцианата. Применение перекиси водорода для растворения молибдена позволяет устранить необходимость использования платиновой посуды, необходимой в случае растворения в смеси азотной и фтористоводородной кислот [44].

Разработан способ выделения парамолибдата и паравольфрамата аммония из растворов пероксокомплексов этих металлов, образующихся при их растворении в перекиси водорода [45].

ЛИТЕРАТУРА

1. Piccini A. Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride // Ztschr. anorg. Chem. 1892. Bd. 2. S. 21.
2. Mazzucchelli A., Barbero C. Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossidi // Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fis., mat et natur. Ser. 5. Sem. 2. 1906. Vol. 15. P. 39–42.
3. Griffith W.P. Studies on transition-metal peroxy complexes of group IVa, Va and VIa // J. Chem. Soc. 1964. P. 5248–5253.
4. Griffith W.P., Wickins T.D. Studies on transition-metal peroxy complexes. Pt VI. Vibrational spectra and structure // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 397–399.
5. Evans D.F., Griffith W.P. Studies on transition-metal peroxy complexes. Pt IV. Peroxyfluoro-complexes // J. Chem. Soc. 1965. P. 2182–2184.
6. Буслаев Ю.А., Петросянц С.П. ЯМР водных растворов фторокомплексов. VI. Оксопероксофторовольфраматы // Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. С. 1023.
7. Вольман Г.М. Научные основы экстракционных процессов глубокого разделения молибдена и вольфрама: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1983. 35 с.

- 7а. Вольдман Г.М. Комплексы вольфрама в растворах, содержащих фтор и перекись водорода // Материалы VII конф. молодых ученых Ун-та дружбы народов. 1983. Ч. 2. С. 78–81.
- 7б. Вольдман Г.М. Комплексы вольфрама в растворах, содержащих фтор и пероксид водорода // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. С. 109–112.
8. Calves J.-Y., Guerschais J.E. Etude stereochemique par resonance magnetique nucleaire (^{19}F). Preparation d'un oxoperoxotetrafluorotungstate(VI) // Bull. Soc. chim. France. 1973. N 4. P. 1220–1221.
9. Calves J.-Y. Contribution a l'etude structurale de complexes fluores du molybdene(VI), du tungstene(VI), du niobium(V), et du tantale(V): These. Brest: Univ. Bretagne occidentale, 1975. 186 p.
10. Calves J.-Y., Guerschais J.E. Caracterisation de peroxofluorotungstate(VI). Etude stereochemique de divers isomeres de coordination sept par resonans magnetique nucleaire (^{19}F) et (^1H) // Rev. chim. miner. 1973. Vol. 10. P. 733–741.
- 10а. Calves J.-Y. Heptacoordination: peroxocomposes moleculaires monomeres et dimers du niobium(V), du tantale(V) et du tungstene(VI) // Bull. Soc. chim. France. 1975. N 3/4. P. 517–520.
11. Буслаев Ю.А., Кокунов Ю.В. Комплексные фторовольфраматы с гидрооксо- и пероксогруппами во внутренней сфере // Координац. химия. 1976. Т. 2. С. 921.
12. Ruzic-Toros Z., Sljukic M. The crystal structures of bis(8-hydroxyquinolinium)oxoperoxotetrafluorotungstate(VI) trihydrate $[\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_2][\text{WO}(\text{O}-\text{O})\text{F}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and bis(8-hydroxyquinolinium)peroxopentafluoroniobate(V) trihydrate $[\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_2][\text{Nb}(\text{O}-\text{O})\text{F}_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Acta crystallogr. B. 1977. Vol. 33. P. 692–696.
13. Youinou M.T., Guerschais J.E. Nouveaux derives du tungstene hexavalent: les oxoperoxochlorotungstate $\text{M}_2[\text{W}(\text{O}-\text{O})\text{OCl}_4]$ avec $\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ // Bull. Soc. chim. France. 1968. N 1. P. 40–41.
14. Guerschais J.E., Youinou M.T. Etude infrarouge de l'ion $[\text{W}(\text{O}-\text{O})\text{Cl}_4]^{2-}$ dans la region de 350–1000 cm^{-1} // C. r. Acad. Sci. C. 1967. T. 264. P. 1389.
15. Mazzucchelli A., Inghilleri C. Su alcuni ozosali compelessi del tunsteno // Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fis., mat. et natur. Ser. 5. Sem. 2. 1908. Vol. 17. P. 46–48.
16. Griffith W.P., Wickins T.D. Studies on transition-metal peroxy-complexes. Part V. Peroxyoxalates // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 590–592.
- 16а. Dengel A.C., Griffith W.P. Studies on transition-metal peroxy-complexes. Pt 7. Molybdenum(VI) and tungsten(VI) carboxylato peroxy-complexes and the X-ray crystal structure of $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{glyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 991.
17. Rosenheim A. Zur Kenntnis der Permolybdate und Perwolfgramate und zur Struktur der Perchromate // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1932. Bd. 209. S. 175–203.
18. Sljukic M. Crystal data for $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{O}-\text{O})_2\text{C}_2\text{O}_4]$ and $\text{K}_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})_2\text{C}_2\text{O}_4]$ // Croat. chem. acta. 1970. Vol. 42. P. 499–500.
- 18а. Stomberg R., Olson S. The crystal structure of oxalatooxodiperoxo tungstate (2-) $\text{K}_2[\text{WO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ // Acta chem. scand. A. 1985. Vol. 39. P. 79–83.
19. Sljukic M. Preparation and characterization of some sodium-, rubidium-, cesium- and ammonium-oxodiperoxoalato-molybdates(VI) and tungstates(VI) // Croat. chem. acta. 1971. Vol. 43. P. 133–137.
20. Rius A., Martin M. Sobre el grado de hidrolisis de las peroxisales // An. real. soc. esp. fis. y quim. 1944. Vol. 40. P. 1034–1056.
21. Rius A., Martin M. Estudio potenciométrico de la velocidad de hidrolisis de las peroxisales // Ibid. 1944. Vol. 40. P. 1057–1113.
22. Brown D.H. Compounds of tartatic acid with peroxytungstate ions // J. Chem. Soc. 1962. P. 1837–1840.
23. Brown D.H. Complexes of tetraperoxoditungstate ion with mandelic and glycolic acid // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1963. Vol. 25. P. 995–998.
24. Бейлес Р.Г. Пероксвольфраматы органических оснований // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 12. С. 1399–1400.
25. Бейлес Р.Г. ИК-спектры оксихинолиновых и дипиридных производных пероксикислот молибдена и вольфрама // Там же. 1969. Т. 14. С. 1891–1894.
26. Westlake D., Guerschais J.E. Oxomono-peroxocomplexes du molybdene et du tungstene(VI) avec coordinate tridentate // C. r. Acad. sci. C. 1975. T. 280. P. 113–115
- 26а. Jacobson J.E. Group 6 transition metal peroxy compounds stabilized by polydentate pyridinecarboxylate ligands // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17. P. 3055–3063.
- 26б. Jacobson J.E. Oxidation of alcohols by molybdenum and tungsten peroxy complexes // J. Org. Chem. 1979. Vol. 44. P. 921–924.
- 26в. Yang Chiou-Herr, Dzugan Sh. J. Structure of an unusual tungsten(VI) porphyrin complex having cis oxo and peroxy groups // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1425.
- 26г. Tarafder M.T.H. Some organoperoxo complexes of molybdenum and tungsten // Polyhedron. 1987. Vol. 6. P. 275–279.
27. Mimoun H., Sajus L. Nouveaux complexes peroxydiques covalents du molybdene et du tungstene avec les bases organiques // Bull. Soc. chim. France. 1969. N 5. P. 1481.
28. Mimoun H. Synthese, etude structurale et proprietes de nouveaux complexes peroxydiques covalents du molybdene et du tungstene avec le bases organiques. Application a la reaction d'epoxydation des olefines: These. P., 1969. 57 p.
- 28а. Amato G., Bortolini O. Oxidations with peroxotungsten complexes: rates and mechanism of stoichiometric olefin epoxidations // J. Mol. Catal. 1986. Vol. 37. P. 165–175.
29. Выложенная заявка 1815998 (ФПТ). Organometallic peroxycompounds of molybdenes and tungstens as epoxidation catalyst / H. Mimoun.
30. Пат. 1549181 Франция. Olefin epoxidation with a N-heterocyclic peroxy-molybdate, -tungstate, -vanadate / H. Mimoun.
31. Выложенная заявка 1817717 (ФПТ). Peroxymolybdate-catalyzed olefin epoxidation.
32. Kergoat R., Guerschais J.E. Peroxocomplexes moleculaires du Mo(VI) et du tungstene(VI) avec coordinates monodentates et tridentates // C. r. Acad. sci. 1969. T. 268. P. 2304–2307.
33. Westland A.D. Peroxocomplexes of molybdene and tungstene stabilized by oxide of amines phosphines and arsines. Stability studies // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19. P. 2255.
34. Jacobson S.E. Oxidation of alcohols by molybdenum and tungsten peroxy-complexes // J. Org. Chem. 1979. Vol. 44. P. 921–924.
35. Mugdan M. Catalytic hydroxylation of unsaturated compounds // J. Chem. Soc. 1949. P. 2988–3000.
36. Лебедев О.Л., Казарновский С.Н. Каталитическое окисление алифатических аминов перекисью водорода // Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. С. 1631–1635.
37. Моисеев И.И., Гехман А.Е. и др. Окисление 1,3-дикарбонильных соединений перекисью водорода в растворах пероксокомплексов вольфрама(VI) и молибдена(VI) // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. С. 375–377.
- 37а. Arcoria A. Kinetics and mechanism of the tungsten catalyzed oxidation of organic sulfides and alkanes by hydrogen peroxide // J. Mol. Catal. 1983. Vol. 18. P. 177–188.
38. Лебедев О.Л., Казарновский С.Н. Каталитическое окисление циклогексамина в оксим циклогексанола // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. С. 2534–2536.
39. Kahr K. Cyclohexanon-oxim durch katalytische Wasserstoffperoxyd Oxydation von Cyclohexamin // Angew. Chem. 1960. Bd. 72. S. 135–137.
- 39а. Kahr K. Katalytische Oxydation von primaeren Amine zu Oxyme mit Wasserstoffperoxyd // Chem. Ber. 1960. Bd. 93. S. 132–136.
40. Сень В.Д. Кинетика и механизм катализированного WO_4^{2-} окисления ди-трет-алкиламинов и ди-трет-алкилгидроксиламинов до нитрооксильных радикалов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 1. С. 61–72.
41. Лебедев О.Л., Казарновский С.Н. Промежуточные продукты окисления аминов первольфрамом // Тр. по химии и хим. технологии. 1969. Вып. 3. С. 649–657.
42. Лебедев О.Л., Казарновский С.Н. Окисление аммиака и гидроксиламина первольфрамом // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. С. 400–404.
- 42а. Ogata Y. Kinetics of oxydation of DSO with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by sodium tungstate // Canad. J. Chem. 1981. Vol. 59. P. 718–722.
- 42б. А.с. 798210 СССР. Состав для отбеливания хлопчатобумажных и вискозных тканей // Г.А. Богданов.
43. Золотарева Л.С., Иванов И.М. Экстракция пероксвольфрамов солями четвертичных аммониевых оснований // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1973. Вып. 1. С. 92–96.
44. Stevens R. Dissolution of tungsten by hydrogen peroxide // Anal. Chem. 1961. Vol. 33. P. 1125–1126.
45. Ганиев Ш.У. Исследование процесса растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 1972. 29 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный в предыдущих главах фактический материал по химии пероксокомплексов хрома, молибдена и вольфрама свидетельствует о том, что этот раздел неорганической химии изучается в настоящее время довольно обстоятельно. Это связано в основном с перспективностью применения этих соединений в процессах каталитического окисления и синтеза ряда практически важных органических веществ.

Кроме того, получили развитие работы по исследованию структуры пероксокомплексов. Установлена полная структура 43 соединений. Это позволяет более обоснованно судить о характере химической связи в пероксокомплексах переходных элементов.

В монографии подробно описаны способы синтеза, свойства и структура отдельных пероксокомплексов хрома, молибдена и вольфрама. Данные о структуре большинства описанных соединений [1] систематизированы в табл. 27. В ней наглядно прослеживаются изменения структурных параметров в ряду Cr—W в зависимости от взаимного расположения лигандов.

В пероксокомплексах хрома, молибдена и вольфрама в определенных условиях могут удерживаться максимально четыре пероксогруппы, бидентатно-связанные с металлом. Три из них способны обмениваться на другие лиганды, тогда как последняя пероксогруппа образует прочный трехчленный цикл с металлом и сохраняется в широком диапазоне водородных ионов и в щелочных средах.

Из табл. 27 видно, что центральный атом приведенных пероксокомплексов может быть шести-, семи- и восьмикоординированным. Координационный полиэдр шестикоординированных соединений — пентагональная пирамида. Для семикоординированных соединений, которых большинство, преобладающим координационным полиэдром является пентагональная бипирамида. Для восьмикоординированных соединений самый распространенный полиэдр — додекаэдр. Ввиду того что длина связи O—O в пероксокомплексах небольшая, все полиэдры искаженные.

Таблица 27. Длина связи O—O и координационное число Cr, Mo, W в пероксокомплексных

Соединение	(O—O) пероксо	KЧ	Конфигурация полиэдра	Атомы на вершине	Расстояние между экваториальной плоскостью, Å	Литература
1	2	3	4	5	6	7
[Cr(O)(O ₂) ₂ py]	1,41(2) 1,40(2)	6	E	O ₂ co	0,51	[2]
[Cr(O ₂) ₂ (NH ₂) ₃]Na	1,41(3) 1,42(3)	7	C	NNH ₃ , NNH ₃	0,00	[3]
K ₃ [Cr(O ₂) ₂ (CH ₃) ₃]	1,45(2) 1,45(2)	7	C	NNH ₃ , NNH ₃ CCN, CCN	0,00 0,02	[4]
[Cr(O ₂) ₂ (H ₂ O)en] · H ₂ O	1,46(1)	7	C	Cen, OH ₂ O	0,04	[5]
[Cr(O ₂) ₂ (O ₂)phen]	1,40(2)	7	C	O ₂ co, N ^{phen}	0,27	[6]
[Cr(O ₂) ₂ bipy]	1,40(2)	7	C	O ₂ co, N ^{bipy}	0,31	[7]
K ₃ [Cr(O ₂) ₄]	1,466(1)	8	A			[8]
K ₂ [MoF ₄ O(O ₂)] · H ₂ O	1,44(3)	7	C	O ₂ co, F	0,17	[9]
K ₂ [O {MoO(O ₂) ₂ (H ₂ O)} ₂] · 2H ₂ O	1,52(2)	7	C	O ₂ co, OH ₂ O	0,39	[10]
[Zn(NH ₃) ₄][Mo(O ₂) ₄]	1,46(1)	8	A			[11]
K ₂ [MoO(O ₂) ₂ Ox]	1,55(5) 1,480(2)	7	C	O ₂ co, Ox	0,35	[12]
K ₄ [Mo ₂ O ₂ (O ₂) ₄ (C ₄ H ₉ O ₂)] · 4H ₂ O	1,466(2) 1,481(11)	7	C	O ₂ co, O ₂ co		[12a]
K ₂ [MoO(O ₂) ₂ (O ₂ C ₆ H ₅)] · 0,5H ₂ O ₂ · 3H ₂ O	1,482(12)	7	C	O ₂ co, O ₂ co		[13]
K ₂ [MoO(O ₂) ₂ (glyc)] · 2H ₂ O	1,472(7)	7	C	O ₂ co, O ₂ co		[13a]
(NH ₄) ₃ F[MoF ₄ O(O ₂)]	1,36(3)	7	C	O ₂ co, F	0,23	[14]
K ₄ [Mo ₂ O ₂ (O ₂) ₂]	1,48	6				[15]
[MoO(O ₂) ₂ (HMPT)] · H ₂ O	1,498(8) 1,494(8)	7	C	O ₂ co, OH ₂ O	0,404	[16]
MoO(O ₂) ₂ (Gly)(H ₂ O)	1,481(1)	7	C	O ₂ co, OH ₂ O	0,36	[16a]
MoO(O ₂) ₂ (Pro)(H ₂ O)	1,464(1) 1,481(1)	7	C	O ₂ co, OH ₂ O	0,36	[16a]
[Mo(O ₂) ₂ (HMPT)] · py	1,464(1) 1,439(15) 1,442(15)	7	C	O ₂ co, N ^{py}	0,395	[16]

1	2	3	4	5	6	7
(Hpy) ₂ [O { MoO(O ₂) ₂ (H ₂ O) } ₂]	1,488(11) 1,480(11)	7	C	O ₀ Kco, OH ₂ O	0,378	[17]
(Hpy) ₂ [MoO(O ₂) ₂ (OOH)] ₂	1,473(10) 1,466(10)	7	C	O ₀ Kco, O ₀ OH	0,446	[17]
K ₆ [Mo ₇ O ₂₂ (O ₂) ₂] · 5H ₂ O K ₆ [Mo ₇ O ₂₂ (O ₂) ₂] · 10H ₂ O	1,458(10) 1,485(5) 1,478(17) 1,479(15)	7 7 7 7	C C C C	O ₀ Kco, O ₀ M O ₀ Kco, O ₀ M	0,316–0,564	[17a] [18]
K ₆ [Mo ₇ O ₂₂ (O ₂) ₂] · 8H ₂ O (NH ₄) ₆ [Mo ₇ O ₂₂ (O ₂) ₂] · 16H ₂ O	1,36(6) 1,416(6) 1,487(6)	7 7 7	C C C	O ₀ Kco, O ₀ M O ₀ Kco, O ₀ M	0,31 0,28–0,37	[18a] [18b]
NH ₄ [MoFO(O ₂) ₂ (dipic)] H [MoO(O ₂) ₂ (pic)] · 2Hpic · H ₂ O	1,46(1) 1,462(3) 1,467(3)	7 7 7	C C C	O ₀ Kco, F O ₀ Kco, Npic	0,18 0,35	[19] [20]
MoO(O ₂) ₂ (dipic)(H ₂ O) MoO(O ₂) ₂ Cl(pic)(HMPT) [MoO(O ₂) ₂ (C ₃ H ₆ O ₂)(CH ₃ OH)] ₂ · 2CH ₃ OH [MoO(O ₂) ₂ (H ₂ O)] ₂ · C ₁₂ H ₁₄ O ₆ · H ₂ O	1,447(8) 1,424(5) 1,451(3) 1,445(6)	7 7 7 7	C C C C	O ₀ Kco, OH ₂ O O ₀ Kco, OHMPT O ₀ Kco, OCH ₃ PH O ₀ Kco, OH ₂ O	0,28 0,359 0,30 0,40	[20] [21] [21a] [22]
[NEt ₄] [FMO(O ₂) ₂ (dipic)] ₂ [MoO(O ₂) ₂ · (S)–MeCH(OH)CONMe ₂]	1,43(1) 1,459(6)	7 7	C C	O ₀ Kco, F O ₀ Kco, OH ₂ O	0,30 0,40	[23] [24]
(NH ₄) ₄ [Mo ₃ O ₇ (O ₂) ₄] · 2H ₂ O K ₃ [Mo ₃ O ₇ (O ₂) ₂ (OH)] · 6H ₂ O (NH ₄) ₄ [Mo ₃ O ₇ (O ₂) ₂ (H ₂ O)] ₂ · 4H ₂ O K ₂ [O { WO(O ₂) ₂ (H ₂ O) } ₂] · 2H ₂ O	1,451(7) 1,47–1,49 1,40–1,43 1,43 1,50(4)	7 7 7 7	C C C C	O ₀ Kco, O ₀ M O ₀ Kco, O ₀ M O ₀ Kco, O ₀ M O ₀ Kco, OH ₂ O	0,35	[25] [25] [25] [26]
(C ₉ H ₈ NO ₂) [WF ₆ O(O ₂)] · 3H ₂ O K ₃ [WO(O–O) ₂ (C ₂ O ₄)] WO(O ₂) ₂ HMPT · H ₂ O K ₄ [W ₄ O ₁₃ (O ₂) ₂ (CO ₃)] · 6H ₂ O [C ₆ H ₁₁] ₄ · N ⁺ { PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ } ^{3–}	1,54(4) 1,20(8) 1,510(10) 1,496(10) 1,48(2) 1,43(2)	7 7 7 7 7 7	C C C C C C	O ₀ Kco, F O ₀ Kco, O ₀ OH O ₀ Kco, OH ₂ O O ₀ Kco, O ₀ OH O ₀ Kco, O ₀ OH O ₀ Kco, O ₀ –O	0,358 0,27–0,31	[27] [28] [28a] [29] [29a]

Примечание. А – октаэдр; С – пентагональная бипирамида; Е – пентагональная пирамида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Szentivanyi H. Structural studies on some heteroligand oxoperoxovanadium (V) compounds. Goeteborg: Chalmers Univ.: Dep. inorg. chem., 1983. 54 p.
2. Stomberg R. The crystal and molecular structure of oxodiperoxopyridine-chromium(VI). Cr(O₂)₂py // Ark. kemi. 1964. Bd. 22. S. 29–47.
3. Stomberg R. The crystal and molecular structure of diperoxotriaminchromium(IV), Cr(O₂)₂(NH₃)₃ // Ibid. N 3. S. 49–64.
4. Stomberg R. The crystal structure of potassium diperoxotricyanchromate(IV), K₃Cr(O₂)₂(CN)₃ // Ibid. 1965. Bd. 23, N 5. S. 401–430. – Idem // Nature. 1965. Vol. 205. P. 71.
5. Stomberg R. The crystal and molecular structure of diperoxoquoethylendiamine-chromium(IV) monohydrate, Cr(O–O)₂(H₂O)en · H₂O // Ark. kemi. 1965. Bd 24. S. 47–71.
6. Stomberg R. The crystal structure of oxodipero-1,10-phenantrolinechromium(VI), Cr(O–O)₂(C₁₂H₈N₂) // Ibid. S. 111–131. – Idem // Nature. 1965. Vol. 207. P. 76–77.
7. Stomberg R. The crystal structure of two modification of oxodiperoxo-2,2-dipyridilchromium(VI) // Acta chem. scand. 1968. Vol. 22. P. 1439–1451.
8. Fischer J., Weiss R. Nature de la liaison dans l'ion tetraperoxo chromate CrO₈^{3–} un'étude des structures cristalline et électronique // Theor. chim. acta. 1972. Vol. 24. P. 317–333.
9. Grandjean D., Weiss R. Structure cristalline de l'oxoperoxotetrafluoromolybdate de potassium K₂MoO₃F₄ · H₂O // Bull. Soc. chim. France. 1967. N 8. P. 3044–3049.
10. Stomberg R. The crystal structure of potassium μ-oxide-bis(oxidodiperoxo) molybdenum(VI) dihydrate // Acta chem. scand. 1968. Vol. 22. 1976–1090.
11. Stomberg R. The crystal structure of tetramminozinc(II) tetraperoxo molybdate // Ibid. 1969. Vol. 23. P. 2755–2763.
12. Djordjevic C., Covert K. Conversion of malanate and malate to oxalate in aqueous peroxo molybdate(VI) solutions. Synthesis and structure of potassium oxodiperoxo oxalatomolybdate(VI) // Inorg. chim. acta. 1985. Vol. 101. P. L37–L38.
- 12a. Dengel A.C., Griffith W.P., Skapski A.C. X-ray structure of K₄[Mo₂O₂(O₂)₄(C₄H₂O₆)] · 4H₂O. A novel peroxo complex containing a single tetradentate bridging tartrate // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 555–556.
13. Flanagan J., Griffith W.P. The X-ray crystal structure of K₂[MoO(O₂)(O₇C₇H₆)] · 0,5H₂O // Inorg. chim. acta. 1985. Vol. 96. P. 123–124.
- 13a. Dengel A., Griffith W.P. Studies on transition-metal peroxo complexes. Pt 7. Molybdenum(VI) and tungsten(VI) carboxylato peroxo complexes and X-ray crystal structure of K₂[MoO(O–O)₂(glyc)] · 2H₂O // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 991–995.
14. Larking I., Stomberg R. Studies on peroxomolybdates. VII. The crystal structure of (tri)ammoniumfluoride oxoperoxotetrafluoromolybdate(VI) // Acta chem. scand. 1970. Vol. 24. P. 2043–2054.
15. Stomberg R., Trysberg L. Studies on peroxomolybdate. VIII. The structure of diperoxo-tetramolybdate(VI) ion [Mo₄O₁₂(O₂)₂]^{4–} // Ibid. P. 2678–2679.
16. Le Carpentier J.M., Weiss R. Structure cristalline del'oxodiperoxo-hexamethylphosphor-amido-aquo-molybdate(VI) et de l'oxodiperoxo-hexamethyl-phosphoramidopyridinomolybdate(VI) // Acta crystallogr. B. 1972. Vol. 28. P. 1278–1288.
- 16a. Djordjevic C., Vuletic N. Synthesis and properties of peroxo α-amino complexes of molybdenum(VI). The structure of MoO(O₂)(HAA)(H₂O). HAA = Glycine, Proline // Inorg. chim. acta. 1985. Vol. 104. P. L7–L9.
17. Le Carpentier J.M., Mitchler A., Weiss R. Structure cristalline, du μ-oxotetraperoxo-diaquo-dimolybdate(VI) de pyridinium et du di-μ-hydroxotetraperoxo-dioxodimolybdate(VI) de pyridinium // Acta crystallogr. B. 1972. Vol. 28. P. 10–11.
- 17a. Persdotter I., Stomberg R. Studies on peroxomolybdates. XI. The crystal structure of potassium decaoxooctaperoxo-pentamolybdate(VI)-water (1/5), K₆[Mo₅O₁₆(O₂)₈] · 5H₂O // Acta chem. scand. A. 1986. Vol. 40. P. 1–7.
18. Persdotter I., Trysberg L., Stomberg R. Studies on peroxomolybdates. XIII. The crystal structure of potassium diperoxoheptamolybdate(VI)-water (1/10), K₆[Mo₇O₂₂(O₂)₂] · 10H₂O // Ibid. P. 335–343.
- 18a. Larking I., Stomberg R. Studies on peroxomolybdates. IX. The crystal structure of

- potassium diperoxoheptamolybdate(VI) octahydrate, $K_6[Mo_7O_{22}(O_2)] \cdot 8H_2O$ // Acta chem. scand. 1972. Vol. 26. P. 3708–3722.
185. Persdotter I., Stomberg R. Studies on peroxomolybdates. XII. The crystal structure of ammonium dodecaperoxododecamolybdate(VI)-water(1/16), $(NH_4)_8[MoO_{10}O_{22}] \cdot 6H_2O$ // Acta chem. scand. A. 1986. Vol. 40. P. 83–90.
19. Edwards A.J. Ammoniumfluoroperoxo(pyridine-2,6-dicarboxylato)molybdate(VI) // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 1966–1968.
20. Jacobson S.A. Group 6 transition metal peroxocomplexes stabilized by polidentate pyridinecarboxylate ligands // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17. P. 3055–3063.
21. Chaumette P., Mimoun H. Peroxo and alkylperoxidic molybdenum(VI) complexes as intermediates in the oxidation of olefines by alkyl hydroperoxides // J. Organometal. Chem. 1983. Vol. 250. P. 291–310.
- 21a. Shum W. Synthesis and crystal structure determination of a propylene glycol bridged molybdenum(VI) peroxo dimer, $[MoO(O-O)(C_3H_6O_2)(CH_3OH)] \cdot 2CH_3OH$ // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25. P. 4329–4330.
22. Shoemaker C. Structure of diaquaoxideperoxomolybdenum(VI)-1,4,7-10,13,16-hexacyclooctadecane(18-crown-6)monohydrate, $[MoO(O_2)_2(H_2O)_2] \cdot C_{12}H_{24}O_6 \cdot H_2O$ // Acta crystallogr. C. 1985. Vol. 41. P. 347–350.
23. Edwards A.J., Slim D.R., Guerchais J.E., Kergoat R.I. Fluoride crystal structures. Pt 33. Tetraethylammonium μ -fluoro-bis-(oxoperoxo)(pyridine-2,6-dicarboxylato)molybdate(VI) // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. P. 289–291.
24. Winter W., Mark C. Molecular structure of a molybdenum(VI) oxodiperoxo complex containing a chiral bidentate ligand // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19. P. 2045–2048.
25. Tryšberg L., Stomberg R. Studies on peroximolybdate. X. The crystal structure of $(NH_4)_4[Mo_3O_7(O_2)_4] \cdot 2H_2O$, $K_3[Mo_7O_{22}(O_2)_2(OH)] \cdot 6H_2O$ and $(NH_4)_4[Mo_8O_{24}(O_2)_2(H_2O)] \cdot 4H_2O$. A preliminary report // Acta chem. scand. 1981. Vol. 35. P. 823–825.
26. Einstein F.W.B. The crystal structure of hydrated tetra-peroxyditungstate(VI) $K_2W_4O_{18} \cdot 4H_2O$ // Acta crystallogr. 1964. Vol. 17. P. 1127–1133.
27. Ručič-Toros Ž., Kojcič-Prodič B., Gabela F., Sljukič M. The crystal structure of bis-(8-hydroxyquinolinium)oxoperoxotetrafluorotungstate(VI) trihydrate $[C_8H_8NO_2] \cdot [WO(O-O)F_4] \cdot 3H_2O$ and bis(8-hydroxyquinolinium)peroxopentafluoroniobate(V) trihydrate $[C_8H_8NO_2][Nb(O-O)F_5] \cdot 3H_2O$ // Ibid. 1977. Vol. 33. P. 692–696.
28. Stomberg R., Oson S. The crystal structure of potassium oxalatooxodiperoxotungstate(2-) $K_2[WO(O_2)_2(C_2O_4)]$ // Acta chem. scand. A. 1985. Vol. 39. P. 79–83.
- 28a. Amato G., Bortolini O. Oxidation with peroxotungsten complexes: rates and mechanism of stoichiometric olefin epoxidation // J. Mol. Catal. 1986. Vol. 37. P. 165–175.
29. Stomberg R. The crystal structure of potassium μ -carbonatooctaoxohexaperoxotungstate(VI)-6 water, $K_6[W_6O_{21}(O_2)_6(CO_3)] \cdot 6H_2O$, a new type of polytungstate // Acta chem. scand. A. 1985. Vol. 39. P. 507–514.
- 29a. Venturello C. A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate(3-) // J. Mol. Catal. 1985. Vol. 32. P. 107–110.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Часть первая	
ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ХРОМА	5
Глава первая	
Оксодипероксохром(VI) $[CrO(O-O)_2]$ и его аддукты с органическими основаниями	6
Литература	20
Глава вторая	
Гидроксооксодипероксохроматы(VI) $M[CrO(O-O)_2OH]$ и оксопероксогалогенохроматы	24
Литература	28
Глава третья	
Тетрапероксохроматы	28
Тетрапероксохроматы щелочных металлов	28
Тетрапероксохроматы щелочноземельных металлов	37
Литература	38
Глава четвертая	
Пероксокомплексы четырехвалентного хрома	41
Дипероксотриамминхром(IV) $[Cr(O-O)_2(NH_3)_3]$	41
Дипероксотрицианхромат(IV) калия $K_3[Cr(O-O)_2(CN)_3]$	44
Моногидрат дипероксоаквотилендиаминхрома(IV) $[Cr(O-O)_2(H_2O)(en)] \cdot H_2O$ и другие хром(IV)дипероксоамины	45
Литература	49
Глава пятая	
Каталитическое разложение перекиси водорода соединениями хрома	51
Литература	53
Часть вторая	
ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА	56
Глава первая	
О взаимодействии молибдена, молибденового ангидрида и молибдатов с перекисью водорода	57
Литература	59
Глава вторая	
Пероксокомплексы молибдена с отношением $O_a : Mo = 4, 3, 3, 1$ и < 1 . Пероксокомплексы $M_2[Mo(O-O)_4]$	60
Тетрапероксомолибдат натрия	60
Тетрапероксомолибдат калия	61
Тетрапероксомолибдаты лития и аммония	62
Тетрапероксомолибдаты щелочноземельных металлов, ртути и свинца	63
Тетрапероксомолибдат тетрааммиаката цинка	63
Тетрапероксомолибдаты гексааммиакатов никеля и кадмия	65
Оксотрипероксокомплексы молибдена $M_2[MoO(O-O)_3]$	65
Перекисные соединения молибдена с отношением $O_a : Mo = 2 : 1$	66
Дикалий μ -оксо-бис(оксодипероксоаквомолибден(VI))дигидрат	70
Монопероксокомплексы молибдена $M_2[MoO_3(O-O)]$	74
Перекисные соединения молибдена с отношением $O_a : Mo < 1$	75
Литература	78

Глава третья

Пероксокомплексы молибдена со смешанными лигандами. Оксопероксогалогеномолибдаты

Оксопероксофторомолибдаты	81
Оксопероксотетрахлоромолибдаты	86
Оксопероксокарбоксилатомолибдаты	87
Оксопероксо- и оксодипероксооксалатомолибдаты	88
Тетрагидрат калийтетрапероксодимомолибдентартрата $K_4[Mo_2O_2(O_2)_4(C_4H_2O_6)] \cdot 4H_2O$	92
Тригидрат гемипероксисольвата оксодипероксоцитратомолибдата калия	93
Дигидрат оксодипероксогликолятомолибдат калия	94
Дигидрат оксодипероксоинатомолибдат калия	94
Дигидрат оксодипероксотартратомолибдат калия	94
Ковалентные пероксокомплексы молибдена. Оксопероксокомплексы	95
Применение пероксокомплексов молибдена	114
Литература	121

Часть третья

ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА

Глава первая

О взаимодействии вольфрама и вольфрамового ангидрида с перекисью водорода

Литература	128
------------	-----

Глава вторая

Пероксокомплексы вольфрама с отношением $O_2 : W = 4, 3, 2, 1,5, 1$ и < 1 .

Пероксокомплексы $M_2[W(O-O)_4]$	131
Тетрапероксовольфрамат натрия	131
Тетрапероксовольфрамат калия	133
Тетрапероксовольфрамат рубидия	135
Тетрапероксовольфрамат цезия	136
Тетрапероксовольфрамат лития	137
Тетрапероксовольфрамат аммония	137
Тетрапероксовольфраматы бария и стронция	137
Тетрапероксовольфрамат кальция	138
Тетрапероксовольфрамат магния	139
Двойные тетрапероксовольфраматы магния и калия, магния и рубидия, магния и цезия	139
Тетрапероксовольфраматы бериллия, цинка, кадмия, ртути, иттрия и свинца	140
Оксотрипероксокомплексы вольфрама $M_2[W(O-O)_3]$	141
Пероксокомплексы вольфрама с отношением $O_2 : W = 2 : 1$	141
Дикалий- μ -оксо-бис (оксодипероксоаквовольфрам (IV)) дигидрат	143
Пероксокомплексы вольфрама с отношением $O_2 : W = 1,5 : 1$	146
Пероксокомплексы вольфрама с отношением $O_2 : W = 1 : 1$	146
Пероксокомплексы вольфрама с отношением $O_2 : W < 1$ и пероксовольфраматные гетерополиоксиды	148
Литература	151

Глава третья

Пероксокомплексы вольфрама со смешанными лигандами. Оксопероксофторовольфраматы

Оксопероксотетрахлоровольфраматы	154
Оксопероксооксалатовольфраматы	159
Ионные и ковалентные пероксокомплексы вольфрама с органическими лигандами	160
Применение пероксокомплексов вольфрама	162
Литература	166

Заключение

Литература	170
------------	-----