

З. Ф. ШАХОВА, С. А. ГАВРИЛОВА

ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ К ЦЕРИМОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЕ*

Многие продукты присоединения органических оснований к гетерополикислотам кремния, фосфора, германия достаточно хорошо изучены и находят широкое применение в практике анализа для определения центральных атомов комплексообразователей, а также органических оснований. Высокий молекулярный вес, малая растворимость большинства образующихся соединений, устойчивость по отношению к кислотам делают их особенно ценными для использования в анализе. Кроме того, исследование солей гетерополикислот с органическими основаниями дает дополнительный материал для правильного представления об основности гетерополикислот — вопроса, который до настоящего времени остается открытым. В обычных аналитических условиях для молибденовых гетерополикислот с четырехвалентными элементами (кремний, германий) в качестве комплексообразователей получают продукты присоединения, которые содержат четыре молекулы основания на молекулу гетерополикислоты.

Настоящая работа предпринята с целью выяснить общие свойства и аналогию в составе (количество молекул присоединенного основания) для церимоллибденовой гетерополикислоты.

Литературные сведения о продуктах присоединения к церимоллибденовой гетерополикислоте ограничиваются работой Бекера по получению диметиламиноцеримоллибдата [1].

Осаждение церимоллибденовой кислоты органическими основаниями

Церимоллибденовая гетерополикислота была получена по разработанному нами ионообменному методу с использованием катионита КУ-2 [2]. Водные растворы кислот показывали кислую реакцию (рН 2—3) и давали осадки при прибавлении растворов органических оснований. Изучалось взаимодействие церимоллибденовой кислоты с основаниями различного молекулярного веса: метиламином, диметиламином, гуани-

* В работе принимала участие Т. П. Уласевич.

дином, пиридином, хинолином, уротропином, 8-оксихинолином, акридином, риванолом и акрихином. Гуанидин-, пиридин-, уротропин-, 8-оксихинолин- и акрихинцеримоллибдат получались по общей методике.

К 200 мл раствора церимоллибденовой кислоты при помешивании прибавлялся избыток 1-процентного раствора органического основания в 0,1 н. серной кислоте*. Выделившиеся осадки оставались на 12 часов, затем отфильтровывались, промывались горячей подкисленной водой, метиловым спиртом и высушивались на воздухе.

Хинолинцеримоллибдат при промывании водой переходит в фильтрат в виде желтоватой мути, поэтому промывание его велось только метиловым спиртом.

Для образования осадков метиламиноцеримоллибдата и диметиламиноцеримоллибдата необходимо присутствие большого избытка органического основания. Поэтому при осаждении диметиламиноцеримоллибдата к раствору церимоллибденовой кислоты прибавлялся концентрированный раствор солянокислого диметиламина; при осаждении метиламиноцеримоллибдата к 2-процентному раствору солянокислого метиламина (рН 2,6) прибавлялся раствор церимоллибденовой кислоты (рН 2,6), а затем — кристаллический солянокислый метиламин. После растворения соли образовывался желтый кристаллический осадок метиламиноцеримоллибдата.

Осадки после 12-часового стояния отфильтровывались, промывались холодной водой и метиловым спиртом и высушивались на воздухе. В случае акридин- и риванолцеримоллибдата осаждение велось следующим образом: раствор церимоллибденовой кислоты, полученный на колонке, прибавлялся к избытку 1-процентного раствора основания в 0,1 н. соляной кислоте. Выделившиеся осадки отфильтровывались, промывались подкисленной водой, затем водой и высушивались на воздухе. Все полученные продукты (кроме хинолинцеримоллибдата и акрихинцеримоллибдата) представляют собой желтые кристаллические осадки, сравнительно мало растворимые в воде (кроме метиламиноцеримоллибдата и диметиламиноцеримоллибдата). Хинолин- и акрихинцеримоллибдат аморфны, метиламино- и диметиламиноцеримоллибдат хорошо растворимы в воде. При действии щелочей и аммиака полученные соли разрушаются с образованием гидроокиси церия. Исключение составляет акрихинцеримоллибдат, который устойчив к щелочам, но в отличие от других продуктов присоединения растворяется в концентрированных кислотах.

Изучение полученных продуктов присоединения

С целью установления состава и выяснения количества присоединенных молекул основания полученные продукты были подвергнуты исследованию на весах непрерывного взвешивания ВР—НВ=20 и некоторые из них (пиридин-, хинолин-, 8-оксихинолин-, акридин-, риванол-, акрихинцеримоллибдат) проанализированы на содержание церия и молибдена. Анализ проводился по методике, разработанной для анализа церимоллибденовой кислоты и ее солей [2]. Результаты анализа некоторых безводных продуктов присоединения приводятся в табл. 1.

* При получении хинолинцеримоллибдата осаждение велось 2-процентным раствором сернокислого хинолина и концентрация ионов водорода раствора осадителя равнялась кислотности, раствора церимоллибденовой кислоты (рН 2).

Таблица 1

Результаты анализа пиридинцеримоллибдата, 8-оксихинолинцеримоллибдата, акрихинцеримоллибдата

Продукт присоединения	Навеска, г	Вычислено по формуле*, мг		Найдено, мг		Молярное отношение Се:Мо
		Се	Мо	Се	Мо	
Пиридинцеримоллибдат	0,2056	11,40	93,7	11,38	93,6	1:12,01
	0,2077	11,52	93,7	11,62	94,9	1:11,92
8-оксихинолинцеримоллибдат	0,2035	10,02	82,4	10,00	81,1	1:11,84
	0,2041	10,06	82,6	9,97	82,5	1:12,08
Акрихинцеримоллибдат	0,2007	8,66	71,1	8,80	71,1	1:11,79
	0,2010	8,67	71,3	9,60	70,9	1:10,78

* С учётом, что к молекуле церимоллибденовой кислоты присоединено соответственно 7 молекул пиридина, 6 молекул оксихинолина и 3,5 молекулы акрихина.

Термогравиметрическое изучение полученных продуктов присоединения органических оснований к церимоллибденовой кислоте показало, что с повышением температуры происходит их обезвоживание, а затем разрушение с потерей присоединенных органических оснований. Каждый продукт присоединения характеризуется своей областью устойчивости. При дальнейшем повышении температуры происходит, очевидно, потеря конституционной воды и образуется смесь окислов $\text{CeO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3$. Кривые термоллиза представлены на рис. 1. Потеря в весе осадка в интервале температур от начала до конца разрушения осадка соответствует количеству органического основания, присоединенному к церимоллибденовой гетерополикислоте. О количестве молекул органического основания, присоединенных к молекуле церимоллибденовой кислоты, можно судить, сравнивая количества органического основания, найденного по кривой термоллиза, с теоретически рассчитанным для различного количества присоединенных молекул органического основания.

Для примера в табл. 2 приводится количество 8-оксихинолина в граммах, найденное по кривой термоллиза и рассчитанное для пяти, шести, семи присоединенных молекул 8-оксихинолина.

Таблица 2

Навеска оксихинолинцеримоллибдата, г	Теоретически вычисленное количество оксихинолина, г			Найдено оксихинолина, г
	для 5 молекул	для 6 молекул	для 7 молекул	
0,1997	0,0481	0,0578	0,0674	0,0560
0,1840	0,0449	0,0539	0,0628	0,0550
0,1440	0,0336	0,0403	0,0470	0,0405

Из табл. 2 видно, что к церимоллибденовой кислоте присоединяется шесть молекул оксихинолина.

Таким образом, результаты термогравиметрического исследования по числу присоединенных молекул основания совпадают с данными химического анализа, и состав оксихинолинцеримоллибдата может быть выражен формулой



Подобные расчеты были проведены и для других продуктов присоединения. Результаты по числу присоединенных к церимоллибденовой кис-

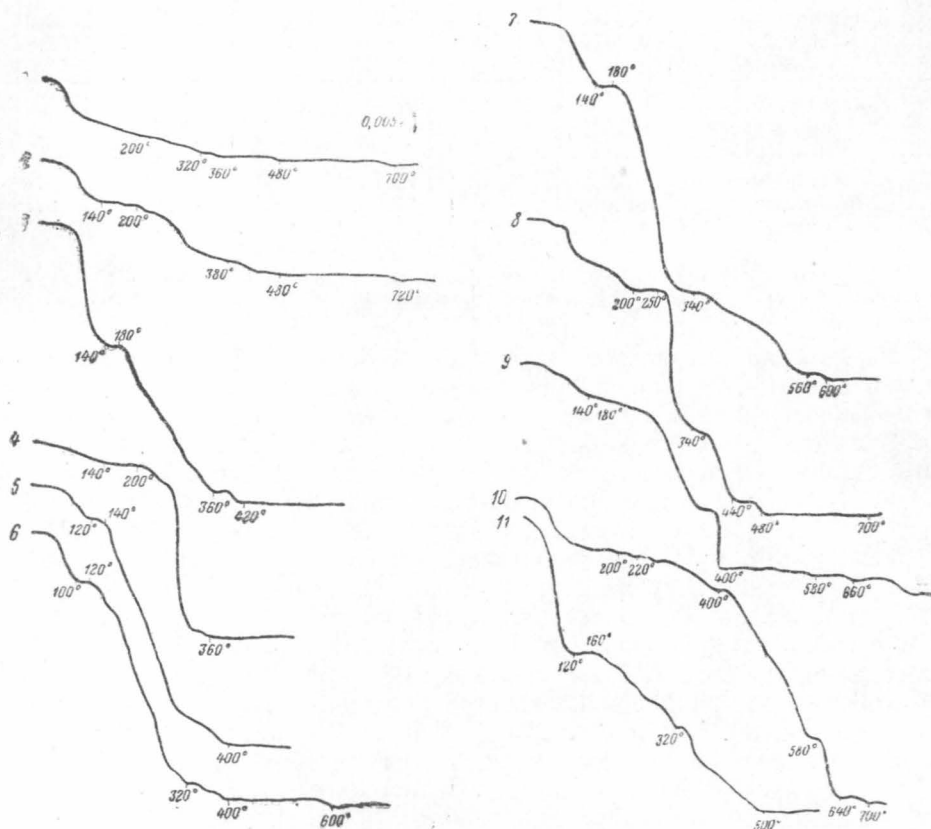


Рис. 1. Кривые термоллиза:

1 — церимоллибденовой кислоты, 2 — метиламинцеримоллибдата, 3 — диметил-аминцеримоллибдата, 4 — гуанидинцеримоллибдата, 5 — пиридинцеримоллибдата, 6 — хинолинцеримоллибдата, 7 — уротропинцеримоллибдата, 8 — оксихинолинцеримоллибдата, 9 — акридинцеримоллибдата, 10 — риванолцеримоллибдата, 11 — акрихинцеримоллибдата

лоте молекул органического основания и по температурной устойчивости полученных продуктов присоединения приводятся в табл. 3.

На основании проведенного исследования можно сделать заключение, что все изученные продукты присоединения органических оснований к церимоллибденовой гетерополиоксидной кислоте содержат от 6 до 8 молекул основания на 1 молекулу кислоты (за исключением акрихинцеримоллибдата, содержащего 3,5 молекулы основания на 1 молекулу кис-

Таблица 3

Основание	Молекулярный вес основания	Формула полученного продукта присоединения	Область существования безводного продукта	Область существования суммы окислов
Метиламин	31,06	$(\text{CH}_3\text{NH})_8 [\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	140—200°	>500°
Диметиламин	45,08	$(\text{C}_2\text{H}_7\text{NH})_8 [\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	140—180°	>500°
Гуанидин	59,07	$(\text{CH}_5\text{N}_3\text{H})_7\text{H} [\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	140—200°	>500°
Пиридин	79,10	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_7\text{H} [\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	120—140°	>500°
Хинолин	129,15	$(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_7\text{H} [\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]$	100—120°	>600°
Уротропин	140,19	$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H})_6\text{H}_2 [\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	140—180°	>600°
Оксихинолин	145,15	$(\text{C}_9\text{H}_7\text{ONH})_6\text{H}_2 [\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	200—250°	>600°
Акридин	179,21	$(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NH})_6\text{H}_2 [\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	140—180°	>700°
Риванол	253,29	$(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{H})_6\text{H}_2 [\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	200—220°	>700°
Акрихин	364,49	$(\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ON}_3\text{H})_{3,5} \cdot \text{H}_4 [\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]$	120—160°	>600°

лоты). Как видно из сопоставления полученных данных, по мере увеличения молекулярного веса основания число присоединенных молекул его уменьшается.

Выводы

1. Выделен ряд не описанных ранее продуктов присоединения органических оснований к церимolibденовой гетерополикислоте. Полученные продукты подвергнуты исследованию на весах непрерывного взвешивания.

2. Установлено, что число молекул основания, присоединенных к молекуле церимolibденовой кислоты, равно восьми для метиламина, семи — для гуанидина, пиридина, хинолина, шести — для уротропина, 8-оксихинолина, акридина и риванола и трем с половиной — для акрихина.

3. Подтвержден состав диметиламиноцеримolibдата, впервые установленный Бекером (присоединено восемь молекул основания).

4. Продуктов присоединения, содержащих четыре молекулы основания, для церимolibденовой кислоты получено не было.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baker L., Gallagher G., McCutcheon T. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2493, 1953.
2. Шахова З. Ф., Гаврилова С. А. ЖНХ, **3**, 6, 1370, 1958.

Поступила в редакцию
1. 7 1958 г.

Кафедра
аналитической химии