

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1974 г.

ТОМ XLIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.6; 541.49

## СТРУКТУРНЫЕ ПРИНЦИПЫ В ХИМИИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

*Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын*

На основании последних результатов рентгеноструктурных исследований разобраны и классифицированы различные типы гетерополисоединений, которые образуются в растворах и могут быть выделены из них в кристаллическом состоянии. Кратко рассмотрены физико-химические и физические методы исследования, которые привели к современным взглядам на строение большого класса комплексных соединений — гетерополисоединений. Исходя из структурных соображений рассматриваются возможности, которые возникают при замещении одного или нескольких атомов металла в координационной сфере гетерополикомплекса. Обсуждены основные направления и проблемы в химии гетерополисоединений.

Библиография — 191 наименование.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1137
II. Структурные типы гетерополисоединений	1138
III. Методы исследования гетерополисоединений	1145
IV. Основные направления в химии гетерополисоединений	1152

### I. ВВЕДЕНИЕ

В монографиях и статьях<sup>1-4</sup> достаточно полно освещены различные точки зрения относительно строения и природы гетерополисоединений, которые существовали до последнего времени. В этом обзоре рассмотрено современное состояние химии гетерополисоединений — обширного класса комплексных соединений, которые образуются в растворах и могут быть выделены из них в твердом состоянии. Кратко будут рассмотрены физико-химические методы, а также некоторые проблемы и основные направления в химии этого класса соединений.

Все рассматриваемые поликомплексы подчиняются хорошо известным правилам Полинга<sup>5</sup>, объясняющим свойства устойчивых окисных структур. Во всех случаях основной единицей изо- и гетерополисоединений является октаэдр  $MO_6$ . Октаэдры  $MO_6$  соединяются между собой

вершинами, ребрами или гранями, образуя координационную сферу вокруг центрального атома. Внешние октаэдры координационной сферы искажены, при этом смещение атома металла приводит к образованию укороченных (кратных) связей с необществленными атомами кислорода. Расстояния  $M-O$  составляют  $\sim 1,7 \text{ \AA}$  для концевых связей  $M=O$ ;  $2,0 \text{ \AA}$  в мостиковых связях  $M-O-M$  и  $2,2-2,3 \text{ \AA}$  в связях  $M-O-X$ , где  $X$  — центральный атом; при этом самая короткая связь  $M=O$  всегда находится в *транс*-положении к самой длинной. Можно отметить, что во всех изученных изо- и гетерополисоединениях число таких необществленных атомов не превышает двух<sup>6</sup>.

Большой объем физико-химических исследований водных растворов этих соединений не привел, к сожалению, к соответствующему объему ценной информации о формах существования гетерополисоединений. Очень часто исследователи не предполагают с какой формой они имеют дело в растворах. Хотя соединения можно выделить в кристаллическом виде, однако число рентгеноструктурных работ довольно ограничено, поскольку большая элементарная ячейка включает определение большого числа параметров. Поэтому полный анализ структур полисоединений начали проводить лишь с начала шестидесятых годов.

## II. СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Гетерополикомплексы отличаются от обычных координационных соединений тем, что в них нет дискретных лигандов, координированных центральным атомом, поскольку дискретный ион  $MO_6^{n-}$  не существует. Поэтому можно рассматривать координационную сферу как один большой лиганд<sup>7</sup>.

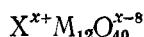
Для изображения структуры гетерополикомплексов используется идеальный октаэдр, вершины которого заняты атомами кислорода. Внутри октаэдра помещаются атомы молибдена или вольфрама. Ионные радиусы  $Mo^{VI}$  и  $W^{VI}$  равны  $0,62$  и  $0,65 \text{ \AA}$  соответственно. Ионный радиус  $O^{2-}$  принимается равным  $1,40 \text{ \AA}$ <sup>8</sup>.

В настоящее время общепринятая классификация гетерополисоединений основана на координационном числе центрального атома и числах атомов металла, образующих координационную сферу<sup>9</sup>, для этого ста-раются использовать номенклатуру IUPAC'а; этой номенклатуре мы будем придерживаться в данном обзоре.

Обычно для записи гетерополикомплексов используются брутто-формулы, например  $H_3PMo_{12}O_{42} \cdot nH_2O$ , поскольку, как мы указали, нельзя выделить отдельный лиганд. Иногда для указания координационного числа центрального атома применяют формулы вида:  $SiO_4W_{12}O_{36}^{4-}$  или  $AlO_6Mo_6O_{18}^{6-}$ .

### 1. Структура аниона $X^{x+} M_{12}O_{40}^{x-8}$ и его производных

Наиболее известной и широко изученной структурой является так называемая структура Кеггина<sup>10</sup>. Анион построен из четырех триплетов  $M_3O_{13}^*$ , образующих тетраэдрическую полость, в которую помещается центральный атом (рис. 1, a). Общая формула аниона может быть записана в виде (соотношение 12 : 1)



\* Триплет  $M_3O_{13}$ , который наблюдается почти во всех известных структурах гетерополианионов образован тремя октаэдрами  $MO_6$ , совмещенных по ребрам. Как дискретная единица обнаружена в соединениях кластерного типа  $M^{II}Mo_3O_8$ , в которых постулируется связь металл — металл<sup>11</sup>. В гетерополианионе это расстояние  $M-M$  равно  $\sim 3,3 \text{ \AA}$ , что исключает прямое  $d-d$ -взаимодействие. Однако оно вполне возможно в сильно восстановленных формах гетерополианионов.

где  $X$  — тетраэдрически координированный центральный атом; им может быть B, Si, P, As, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Ga,  $H_2^{2+}$ <sup>12</sup>. Общая симметрия аниона  $T_d$ . Рентгеноструктурные исследования были проведены на додекамолибдатах  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ <sup>8, 13-20</sup> и додекавольфраматах  $P^{5+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ <sup>8, 13, 14, 19-25</sup>, в которых утверждается наличие аниона симметрии  $T_d$ . Подчеркнем, что представление аниона в виде идеальных октаэдров не учитывает того, что атомы кислорода представляют собой большие сферы. Поэтому изображение структуры в таком виде (рис. 1, *a*) может приводить к неправильному впечатлению о наличии больших открытых пространств внутри аниона. На рис. 1, *b* анион представлен в виде плотно упакованных шаров (за-

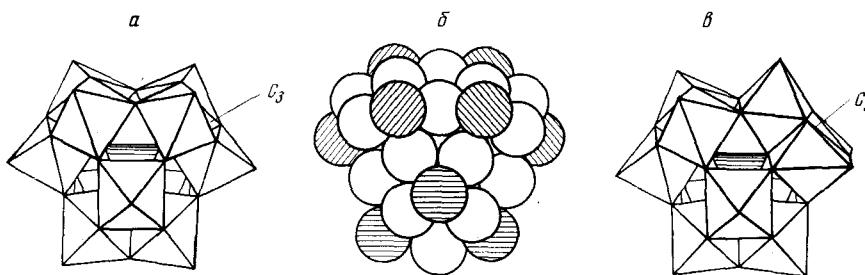


Рис. 1. Строение анионов *a* —  $a\text{-}X^{x+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$ ; *б* — то же в виде плотно упакованных шаров; *в* —  $\beta\text{-}X^{x+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$

штрихованные кружки — концевые атомы кислорода). Структура характеризуется наличием двенадцати кратных связей  $M=O$ , двенадцати почти линейных и двенадцати уголковых мостиковых связей  $M—O—M$ . Наибольшее расстояние  $M—O$  и расстояние между атомом металла и атомом кислорода, который связывает три атома металла и центральный атом ( $sp^3$  гибридизация). Длина этой связи зависит от размера центрального атома. В случае центральных атомов, имеющих металлический характер (например,  $Co^{III}$ ,  $d^6$ ) тетраэдр заметно искажен (вытянут по оси  $C_2$ ) вследствие эффекта Яна — Теллера, хотя внешняя координационная оболочка не претерпевает значительных изменений<sup>7</sup>. Кстати, ион  $Co^{3+}$  в  $CoW_{12}O_{40}^{5-}$  находится в необычном для него тетраэдрическом окружении.

Гетерополикомплексы образуются сразу же с заметной скоростью (более быстро при нагревании) в кислых растворах при смешивании молибдатов или вольфраматов с солью соответствующего гетероэлемента. Кислоты в свободном виде могут быть выделены из сильнокислых растворов экстракцией эфиром, а также ионным обменом<sup>1, 4</sup>. Некоторые гетерополикомплексы металлов образуются с большим трудом, поскольку чаще всего для них характерна октаэдрическая координация и переход к тетраэдрической требует дополнительной энергии<sup>26</sup>.

Большое количество различных гидратов одного и того же соединения обусловливает трудности при получении действительно гомогенных фаз для химического анализа и физико-химических исследований. Точное количество воды часто довольно трудно определить, поскольку она может иметь цеолитный характер и удаляется постепенно при обезвоживании<sup>27</sup>. Кристаллические структуры различных гидратов гетерополисоединений рассмотрены в работах<sup>2, 28</sup>.

В кристаллическом состоянии нет прямой связи между анионами. Упаковка осуществляется за счет водородных связей или катионов. Вода

может быть полностью удалена термическим обезвоживанием ( $\sim 300$ — $400^\circ$ ), при этом структура аниона полностью сохраняется, и устойчивость аниона возрастает с увеличением ионного радиуса центрального иона<sup>29</sup>. Все гетерополикислоты и некоторые из солей имеют очень высокую растворимость в воде и кислородсодержащих растворителях, которую можно объяснить<sup>7</sup> очень низкой энергией кристаллической решетки и сольватацией катионов. Хотя значения энергии кристаллической решетки для гетерополикомплексов неизвестны, в первом приближении энергию решетки можно оценить в  $\sim 800$  ккал/моль для  $K_4SiW_{12}O_{40}$ <sup>29</sup>.

Сейчас нет оснований сомневаться в том, что анион со структурой Кеггина сохраняет свою высокую симметрию ( $T_d$ ) в водных растворах. Рентгеноструктурное исследование гетерополисоединений ( $H_4SiW_{12}O_{40}$  и  $H_3PW_{12}O_{40}$ ) в водном растворе<sup>30, 31</sup> показало, что полученные данные хорошо согласуются с существованием одной формы с 12 атомами борфрама, образующих кубооктаэдр, т. е. структуру, которая была найдена Кеггином. Аналогичные результаты получены для додекамолибдофосфат-аниона<sup>30</sup>.

Определение коэффициентов диффузии гетерополианионов  $XM_{12}O_{42}^{x-8}$  в растворе показало, что анионы имеют почти сферическую форму, одинаковые радиусы и что гидродинамический радиус аниона равен кристаллографическому радиусу несольватированного аниона<sup>7</sup>. Это указывает на очень низкую степень сольватации. Добавление щелочи к раствору гетерополикислот приводит к разрушению аниона, причем мягкое подщелачивание приводит к образованию соединений с соотношением  $M:X=11:1$ <sup>4</sup>. Образование комплексов 11:1 можно представить себе простым отщеплением одного октаэдра (т. е. группы  $M=O$ ) от структуры аниона  $X^{x+}M_{12}O_{40}^{x-8}$ , причем заряд аниона всегда увеличивается на 4 единицы. Рентгеноструктурное исследование<sup>28</sup> соли  $(NH_4)_7Na_2 \cdot [GaW_{11}O_{39}H_2O] \cdot 15H_2O$  показало, что структура Кеггина сохраняется, и галлий находится в центре тетраэдрической полости. Место одного октаэдра занимает молекула воды. Образование соединений 11:1, по-видимому, объясняет необоснованное приписывание гетерополисоединениям со структурой Кеггина высокой основности, например, равной 8 в случае кремнемолибденовой кислоты<sup>4</sup>. Здесь мы не будем рассматривать проблему основности гетерополикислот и делать какие-либо выводы о структуре аниона из определения основности или выделения солей с высоким замещением. В свете структурных представлений любое отклонение основности кислоты, анионы которой имеют структуру Кеггина, от значения ( $x=8$ ), где  $x$  — положительный заряд центрального атома, обусловлено либо деградацией аниона, либо наличием несолеобразующих атомов водорода.

Более глубокое подщелачивание приводит к другим формам с иным отношением  $M:X$ . Для молибдофосфата выделены соли, содержащие пентамолибдофосфат-анион<sup>32</sup>. Такой же анион получен при изучении поликомпонентной смеси  $PO_4 : MoO_4$ <sup>33</sup>, причем натриевая соль выделена и подвергнута рентгеноструктурному анализу<sup>34</sup>. Соль  $Na_4H_2Mo_5P_2O_{39} \cdot 10H_2O$  уже не принадлежит к гетерополисоединениям, поскольку в анионе нет центрального атома, хотя структура аниона состоит из пяти октаэдров  $MoO_6$  и двух тетраэдров  $PO_4$ . Добавление избытка щелочи (20—28 молей на 1 анион) приводит к распаду аниона на простые анионы  $MO_4^{2-}$  и  $XO_4^{x-8}$ . Устойчивость анионов, на примере молибдатов, изменяется в ряду  $Si > (Zr, Ti) > Ge > P > As$ .

Еще в 1941 г. Яр<sup>35</sup>, а позднее Чалмерс<sup>36</sup> указывали на возможность построения различных анионов с тетраэдрическим окружением центрального атома простым вращением одного или нескольких триплетов

$M_3O_{13}$  на  $60^\circ$ , понижаяющим симметрию аниона с  $T_d$  до  $C_{3v}$  или  $C_{2v}$ . Недавно Ямамура и Сасаки<sup>37</sup> подтвердили возможность геометрической изомерии на примере  $\beta$ - $Ba_2SiW_{12}O_{40}$ , в анионе которого один триплет  $W_3O_{13}$  повернут вокруг оси  $C_3$  на  $60^\circ$  (рис. 1,  $\beta$ ).

Близкими по свойствам к соединениям 12:1 являются гетерополисоединения, в которых отношение  $M:X=9:1$  или  $18:2$ . Эта серия комплексов известна лишь для центральных атомов фосфора и мышьяка, и они получаются из растворов, содержащих высокую избыточную концентрацию  $PO_4^{3-}$  или  $AsO_4^{3-}$  при небольшой кислотности раствора и при продолжительном кипячении. Рентгеноструктурное исследование<sup>38</sup> соединений с отношением  $W:P=9:1$  показало, что комплекс построен

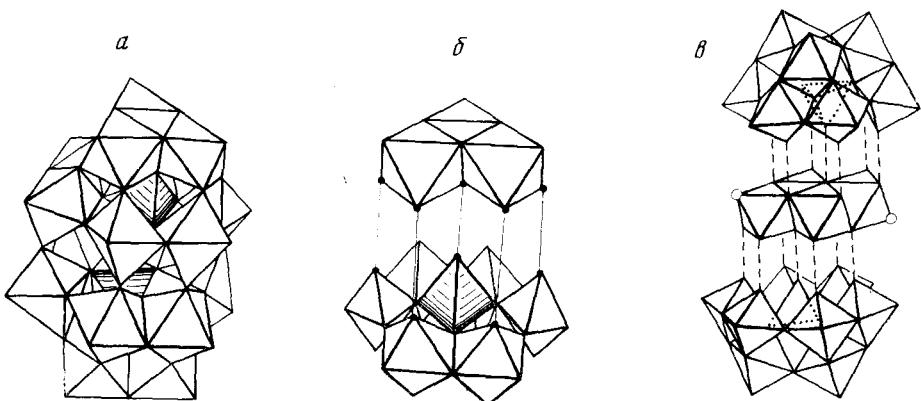


Рис. 2. Строение анионов  $a - X_2^{x+} M_{18}O_{62}^{2x-16}$ ;  $b - H_6PMo_9O_{34}^{3-}$ ;  $c - P_2Co_4 (H_2O)_2 W_{18}O_{68}^{10-}$

из двух фрагментов аниона Кеггина, из структуры которого удалены три октаэдра  $WO_6$ . Эти два фрагмента 9:1 совмещаются по образовавшимся свободным вершинам октаэдров, приводя к структуре 18:2, относящейся к точечной группе  $D_{3h}$  (рис. 2,  $a$ ). Два тетраэдра  $XO_4$  остаются разделенными. Легко представить себе геометрические изомеры  $X_2M_{18}O_{62}^{2x-16}$  простым вращением одного фрагмента 9:1 на  $60^\circ$ , которое приводит к симметрии  $D_{3d}$ , или вращением триплетов  $W_3O_{13}$ <sup>39</sup>. Однако существует еще одна возможность образования изомеров. Два фрагмента аниона Кеггина, каждый из которых лишен одного триплета  $M_3O_{13}$ , могут совмещаться по свободным вершинам, но при этом два внутренних тетраэдра  $XO_4$  имеют общий атом кислорода (т. е. группа  $X_2O_7$ ) и общая формула аниона должна быть записана в виде  $X_2M_{18}O_{61}^{2x-14}$ . Нет сомнения в том, что эти геометрические изомеры возможны для молибденовых аналогов.

Описано получение солей октадекавольфрамодибериллиевой кислоты<sup>40</sup>, анион которой может относиться к ряду  $M:X=18:2$  с формулой  $Be_2W_{18}O_{62}^{-12}$ . Голдмэн и Харгис<sup>41</sup>, изучая кинетику восстановления фосфорномолибденовой кислоты в присутствии  $Bi^{III}$  предположили образование дигетерополисоединения с отношением  $P:Bi:Mo=1:1:18$ . Если это будет подтверждено исследованием структуры, то такой комплекс будет первым представителем дигетерополикомплексов с двумя различными гетероэлементами.

Интересно отметить, что недавно впервые получен фрагмент структуры Кеггина. В поликомпонентной системе  $xPO_4:yMoO_4$  обнаружен анион  $PMo_9O_{34}^{9-}$  (симметрия  $C_{3v}$ )<sup>33</sup>. Натриевая соль выкристаллизована и исследована методом рентгеноструктурного анализа<sup>42</sup>. Структура

аниона представлена на рис. 2, б. Показано также, что она сохраняется в водных растворах<sup>33</sup>.

Другим соединением, в структуре которого имеется фрагмент аниона Кеггина, является уникальный по своим особенностям анион  $P_2Co_4(H_2O)_2W_{18}O_{68}^{10-}$  (точечная группа  $C_{2h}$ ), структура которого решена в работе<sup>43</sup> (рис. 2, в). К этому же типу относятся соединения Ni и Cu, а вместо фосфора может быть As<sup>V</sup>. Характерными особенностями являются большой молекулярный вес (4729) и наличие плоской группировки  $Co_4$ , составленной из октаэдров  $CoO_6$ , лежащих в плоскости, причем две молекулы воды (помечены кружками) не могут замещаться на другие лиганды, поскольку они хорошо экранированы атомами кислорода смежных  $WO_6$ -групп. Плоскость  $Co_4$  разделяет два фрагмента аниона Кеггина, от структуры которого отщеплен триплет  $W_3O_{13}$ . Анион может представлять интерес для изучения магнитных взаимодействий, поскольку подобные четырехъядерные комплексы  $Mn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$  и  $Cu^{II}$  неизвестны.

## 2. Структура аниона $X^{x+}M_{12}O_{38}^{x-4}$ и его производных

Следующей группой гетерополисоединений являются комплексы, структура которых основана на октаэдрическом окружении центрального атома. Любую из этих структур можно представить как фрагмент высокосимметричного (симметрия  $O_h$ ) гетерополианиона (12 : 1)  $X^{x+}M_{12}O_{38}^{x-4}$  (рис. 3), образованного присоединением по всем двенадца-

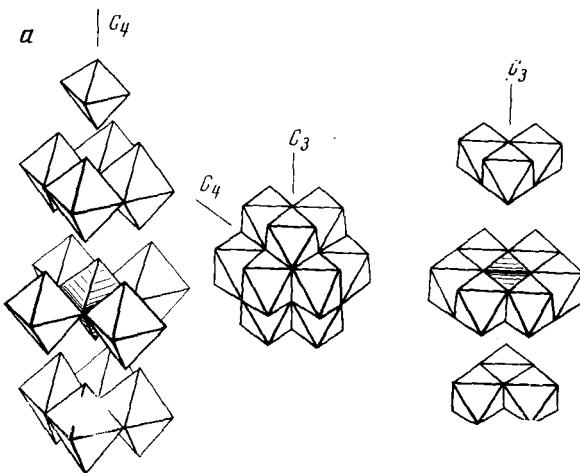


Рис. 3. Строение аниона  $X^{x+}M_{12}O_{38}^{x-4}$  и разложение его по осям  $C_4$  и  $C_3$

ти ребрам центрального октаэдра  $XO_6$  двенадцати октаэдров  $MO_6$ <sup>9</sup>. Этот гипотетический ион имел бы очень низкий отрицательный заряд и в случае высоковалентного центрального атома и  $Mo^{VI}$  или  $W^{VI}$  обладал бы нулевым или положительным зарядом. Однако в случае ванадия общий заряд аниона становится равным  $x-16$ ; такая структура предложена<sup>44</sup> для аниона  $MnV_{13}O_{39}^{9-}$ , причем тринадцатый октаэдр  $VO_6$  занимает место между четырьмя октаэдрами  $VO_6$  по оси  $C_4$  (рис. 3, а). Предварительное рентгенографическое исследование показало, что структура имеет тетрагональную симметрию. Недавно была решена

структура соединения  $MnV_{14}O_{40}^{6-}$  (симметрия  $D_{4h}$ ), в которой четырнадцатый атом ванадия находится в *транс*-положении к тринадцатому<sup>45</sup>.

Известной группой гетерополисоединений с октаэдрическим окружением центрального атома являются гексамолибденовые и гексавольфрамовые соединения<sup>42</sup> ( $M : X = 6 : 1$ ) общей формулы  $X^{x+}M_6O_{24}^{x-12}$ , где  $X^{x+} = Te^{6+}$ ,  $I^{7+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Структура этих соединений на примере гексамолибдатов теллура (IV) и хрома (III) была определена Эвансом<sup>46</sup> и Перлоффом<sup>47</sup>. Неполное рентгеноструктурное исследование<sup>25</sup> подтвердило такое же строение аниона  $NiW_6O_{24}^{10-}$ . Отщепление двух триплетов  $M_3O_{13}$  от гипотетического иона по оси  $C_3$  (рис. 3) приводит к структуре, состоящей из семи октаэдров, причем один из них — центральный  $XO_6$ . Все октаэдры совмещены по ребрам и лежат в плоскости. Структура имеет симметрию  $D_{3d}$  (рис. 4, а).

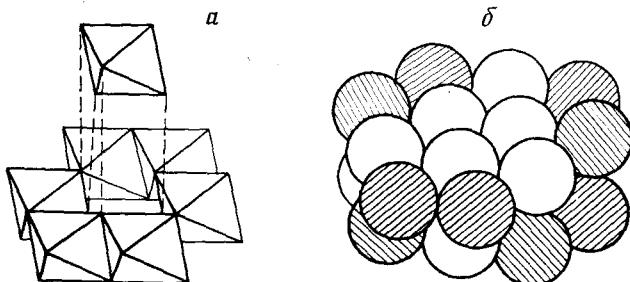


Рис. 4. Строение аниона *а* —  $X^{x+}M_6O_{24}^{x-12}$ ; *б* — то же в виде плотно упакованных шаров

Центральный октаэдр  $XO_6$  претерпевает незначительное тригональное искажение. Гетерополисоединения трехзарядных ионов имеют 6 протонов, сильно связанных с атомами кислорода центрального октаэдра  $XO_6$ . Поэтому анион может быть записан в виде  $X(OH)_6M_6O_{18}^{x-6}$ .

Включение шести протонов в формулу анионов вызвало большую дискуссию, поскольку они не являются солеобразующими. Бейкеру<sup>48, 49</sup>, а затем Роллинсу<sup>50</sup> пришлось прибегнуть к предположению о существовании димерных форм аниона, чтобы таким образом уменьшить число атомов кислорода и соответственно понизить заряд атома на 6 единиц. Однако в случае гексамолибдогаллата (III) три молекулы воды удаляются при довольно высокой температуре, что указывает на их особое положение<sup>51</sup>. Впоследствии Бэйкеру<sup>25</sup> пришлось отказаться от этих взглядов, тем более, что спектры ПМР солей гетерополисоединений 6 : 1 показали наличие 6 гидроксильных групп<sup>52</sup>. Этим примером мы хотим подчеркнуть еще раз необходимость критического подхода при интерпретации полученных результатов, а также желательность использования нескольких физико-химических методов для подтверждения своих выводов.

На рис. 4, б показано строение  $CrMo_6O_{24}^{9-}$  с плотной упаковкой атомов кислорода (концевые атомы — заштрихованные кружки), причем в образовавшихся октаэдрических пустотах размещаются ионы металла.

Родственным этим гексакомплексам является ион  $Co_2Mo_{10}O_{38}^{8-}$ , структура которого определена Эвансом и Шоуллом<sup>53</sup>. Анион образован из двух  $CoMo_6O_{24}^{9-}$ , из которых удалены два октаэдра  $MoO_6$ . Совмещением двух фрагментов 5 : 1 с поворотом одного из них на  $180^\circ$  по отношению к другому, по ребрам центральных октаэдров (рис. 5, а) по-

лучается анион симметрии  $D_2$  и вследствие этого могущий иметь оптические изомеры. Совсем недавно эти два изомера были выделены с помощью *тристетрамминокобальтиона*<sup>54</sup>. По всей видимости, этот анион, а также анионы с отношением 2 : 18 (рис. 2, *a*) являются единственными представителями истинных дигетерополикомплексов.

Другими примерами октаэдрического окружения центрального атома служат комплексы  $Mn^{IV}$  и  $Ni^{IV}$  (9 : 1)<sup>55</sup>, структура которых получается удалением трех эктаэдров из шести, лежащих в плоскости, перпендикулярной оси  $C_3$  гипотетического аниона  $XM_{12}O_{38}$  (рис. 3), приводя к

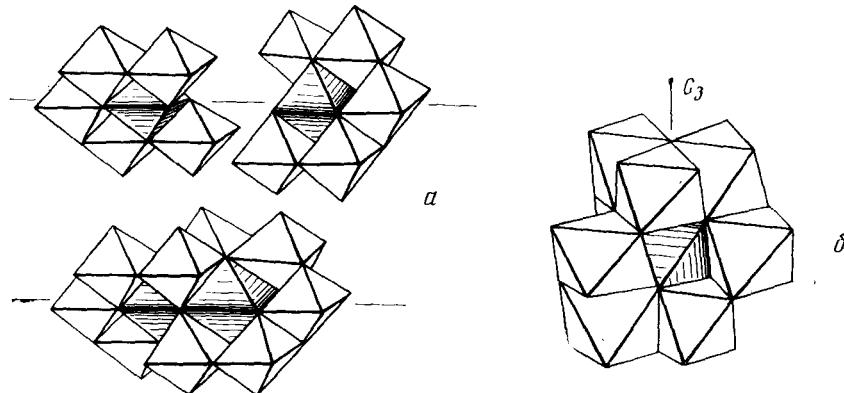


Рис. 5. Строение анионов: *a* —  $Co_2Mo_{10}O_{38}^{8-}$ ; *б* —  $X^{4+}Mo_9O_{32}^{6-}$

симметрии аниона  $D_3$  (рис. 5, *б*). Бэйкер и Уикли<sup>56</sup>, применив криоскопию в  $Na_2SO_4$ , показали, что анион мономерен. Полученная ионным обменом кислота оказалась довольно неустойчивой, но основность ее была близка к расчетной.

### 3. Анионы $X^{x+}W_{10}O_{36}H_{2^{x-10}}$

Пикок и Уикли<sup>57</sup> получили ряд гетерополивольфраматов редкоземельных элементов с отношением  $W:Ln=10:1$ . Интересно, что все редкоземельные элементы имеют одинаковое координационное число,

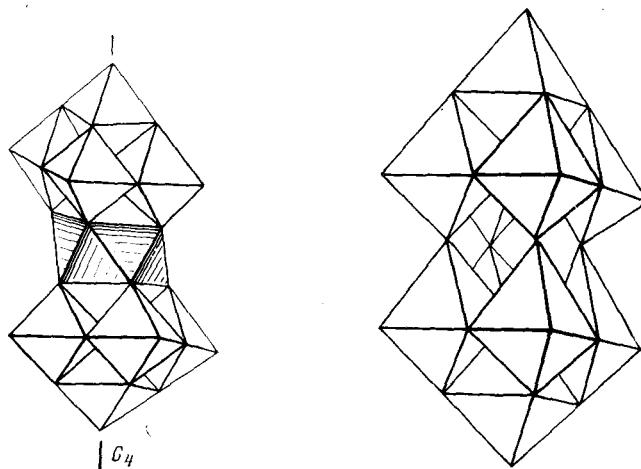


Рис. 6. Строение аниона  $X^{x+}W_{10}O_{36}^{x-12}$

Рис. 7. Строение аниона  $W_{10}O_{32}^{4-}$

что довольно необычно для этого ряда элементов. Для декавольфрамоцерата (IV) была определена структура<sup>58</sup> (рис. 6), которая содержит остатки двух анионов  $W_6O_{19}^{2-}$ <sup>59</sup> и напоминает анион  $W_{10}O_{32}^{4-}$ <sup>60</sup> (рис. 7), две половины которого развернуты на  $45^\circ$ . Для элементов с высокими координационными числами были выделены гетерополисоединения  $XW_8O_{28}^{61, 62}$ , где  $X=$  Ce<sup>IV</sup>, Th<sup>IV</sup>, U<sup>IV</sup>, однако затем они были записаны в виде  $XW_{10}O_{36}^{63}$ , и вероятно, относятся к этому же структурному типу.

#### 4. Структура аниона $X^{4+}Mo_{12}O_{42}^{8-}$

К последнему известному типу гетерополисоединений относится анион церимолибденовой кислоты (12:1) CeMo<sub>12</sub>O<sub>42</sub><sup>8-</sup>. Бэйкер<sup>64</sup>, основываясь на несомненной высокой основности и большом ионном радиусе Ce<sup>4+</sup> предположил, что структура аниона должна существенно отличаться от структуры Кеггина. Предварительное рентгеноструктурное исследование<sup>65</sup> выявило две особенности этого аниона: икосаэдрическое окружение центрального атома и впервые наблюдаемое в структурах изо- и гетерополисоединений попарное совмещение октаэдров Mo<sub>6</sub> по граням (рис. 8) (симметрия  $T_i$ ). Аналогия свойств<sup>66</sup>, а также рентгенографические данные<sup>67</sup> указывают на изоструктурность недавно полученных индивидуальных гетерополимолибденовых кислот четырехвалентных церия, тория, урана и нептуния<sup>68</sup>.

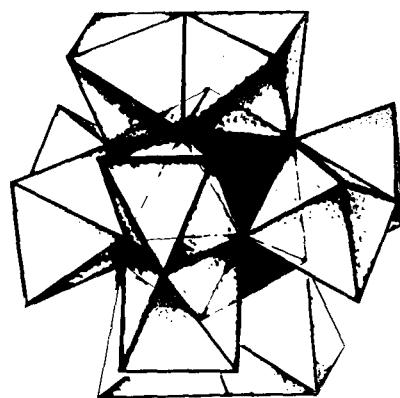


Рис. 8. Строение аниона  $X^{4+}Mo_{12}O_{42}^{8-}$

#### 5. Другие анионы

Флинн и Стаки<sup>69</sup> провели рентгеноструктурное исследование соли  $Na_{12}[Mn(Nb_6O_{19})_2] \cdot 5H_2O$ . Анион образован двумя изополианионами  $Nb_6O_{19}^{8-}$ , координированными ионом Mn<sup>4+</sup> (рис. 9), так что атомы кислорода образуют октаэдр вокруг иона Mn<sup>4+</sup> и полная симметрия аниона становится равной  $D_{3d}$ . Однако в этом случае не все атомы Nb связаны с ионом Mn<sup>4+</sup>, и хотя эта структура и напоминает комплекс CeW<sub>10</sub>O<sub>36</sub> (рис. 6), этот комплекс является промежуточным между изополи- и гетерополисоединениями.

В 1973 г. Нишикава и Сасаки<sup>70</sup> определили кристаллическую структуру  $(NH_4)_4H_4As_4Mo_{12}O_{50} \cdot 4H_2O$  (рис. 10). Анион имеет симметрию  $T_d$  и напоминает вывернутую «наизнанку» структуру Кеггина. Четыре триплета Mo<sub>3</sub>O<sub>13</sub> совмещаются по вершинам, образуя анион  $Mo_{12}O_{46}^{20-}$ , к которому присоединяются четыре тетраэдра AsO<sub>4</sub>. В центре аниона имеется полость (радиус 1,43 Å), образованная 18 атомами кислорода.

### III. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время нет обоснованной теории, объясняющей механизм образования гетерополисоединений, если не считать некоторых предположений<sup>71</sup>. Довольно трудно оценить хотя бы то, является ли этот процесс стадийным, когда промежуточные формы достаточно стабильны и характеризуются значительным временем жизни, или промежуточные соединения нестабильны — тогда процесс может быть цепным. Во вся-

ком случае, промежуточные соединения в случае гетерополисоединений, не были выделены и охарактеризованы, если конечно к этому формально не относить соединение 6 : 1 (рис. 4) в качестве промежуточного перед образованием комплекса 9 : 1 (рис. 5, б) с октаэдрическим окружением центрального атома.

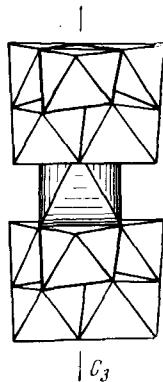


Рис. 9. Строение аниона  $Mn^{4+}(Nb_6O_{19})^{12-}$

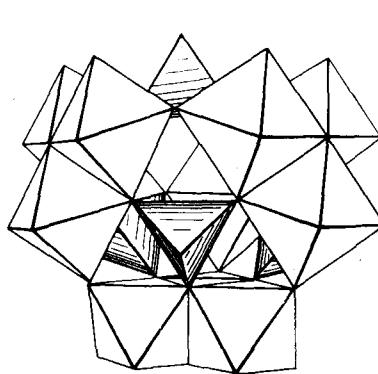


Рис. 10. Строение аниона  $As_4Mo_{12}O_{50}^{8-}$

Кроме того, и на примере изополисоединений мы не видим образования сложной структуры простым добавлением октаэдров  $MoO_6$  к уже имеющемуся каркасу. Так, например, считается вполне доказанным, что подкисление иона  $MoO_4^{2-}$ <sup>72</sup> не ведет к образованию промежуточных форм (сразу образуется анион гептамолибдата  $Mo_7O_{24}^{6-}$ <sup>73</sup> и затем только анион октамолибдата  $Mo_8O_{24}^{4-}$ <sup>74</sup>, причем структура последнего не получается простым добавлением одного октаэдра  $MoO_6$  к каркасу гептамолибдата, а сопровождается перестройкой аниона), но причины этого неизвестны.

В работах по изучению релаксации растворов изополимолибдатов<sup>75, 76</sup> предполагается, что при подкислении  $MoO_4^{2-}$  происходит быстрый переход молибдена из тетраэдрической конфигурации в октаэдрическую с последующей конденсацией октаэдров.

По всей видимости, склонность молибдена, вольфрама и ванадия образовывать укороченные связи  $M=O$ , приводящие к ослаблению связей  $M-O$  в *транс*-положении, обусловливает взаимодействие нескольких октаэдров. Образование таких кратных связей приводит к некоторым различиям в структурах. Для гептамолибдата предполагалась структура типа  $XMo_6O_{24}$  (рис. 4), однако структура изополимолибдата такова (симметрия  $C_{2v}$ ), что в ней все атомы молибдена равнозначны, т. е. вид искажений всех октаэдров  $MoO_6$  одинаков, в то время как в структуре  $XMo_6O_{24}$  все связи в октаэдре  $XO_6$  равнозначны, а в  $MoO_6$  различны.

Кроме того, во многих случаях молибденовые аналоги  $XO_4W_{12}O_{36}^{x-3}$  не существуют, поскольку связи  $Mo-O$  слабее связей  $W-O$  и каркас  $Mo_{12}O_{36}$  не может удержать ион  $X^{x+}$  в тетраэдрическом окружении. Хотя в химии молибдена и вольфрама наблюдается много примеров изо-структурности анионов, в некоторых случаях гетерополианионы различные, например структура гетерополивольфрамата церия значительно отличается от структуры додекамолибдоцерат-иона (рис. 6 и 8).

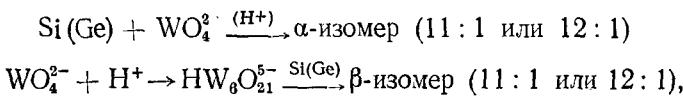
Образование гетерополисоединений в основном определяется способностью ионов металла, образующих координационную сферу, к полиме-

ризации, а структура комплекса зависит от природы центрального атома. Но известны случаи, когда условия проведения синтеза являются определяющими факторами в величине координационного числа центрального атома. Например, в зависимости от соотношения исходных реагентов, кислотности раствора, времени, можно получить комплексы с соотношением  $M : Ga^{III} = 6 : 1$  (симметрия аниона  $D_{3d}$ ) и  $12 : 1$  (симметрия  $T_d$ ) с октаэдрическим и тетраэдрическим окружением центрального атома<sup>77</sup>.

Термодинамика процессов образования полиядерных частиц, могущих иметь различные формы (компактный гексаниобат  $Nb_6O_{19}^{8-73}$ , выпуклый гептамолибдат  $Mo_7O_{24}^{6-73,79}$ , или рыхлый объемный паравольфрамат  $W_{12}O_{42}^{12-80}$ ), практически неизвестна. Поэтому заслуживают внимания работы<sup>81-83</sup> по определению коэффициентов активности и осмотических коэффициентов анионов ряда  $6 : 1$  и  $12 : 1$ .

Химия растворов характеризуется различными равновесными состояниями, что включает временной фактор, поскольку довольно часто равновесие устанавливается медленно, особенно в случае молибдена. Данные различных работ иногда невозможно сравнивать, поскольку эксперименты проводятся в различных и трудносопоставимых условиях. Кроме того, как показали исследования, большое значение имеют концентрация и состав фонового электролита, который, в свою очередь, влияет на заряд и размеры аниона. Поэтому надежными оказались результаты работ, в которых концентрация фонового электролита не превышала 3 М.

Хорошо известно существование гетерополисоединений со структурой Кеггина в различных формах, находящихся в равновесии, причем одна форма (метастабильная) превращается в другую (стабильную). На это равновесие влияет состояние исходных ионов вольфрама и молибдена, как это четко показано на примере додекавольфрамовых кислот кремния и германия<sup>84</sup>. В зависимости от того, в какой последовательности сливаются растворы исходных реагентов получаются различные формы:



причем в случае кремния превращение  $\beta$ - в  $\alpha$ -форму происходит очень медленно даже при нагревании.

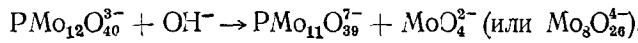
Результатам некоторых методов, не имеющим теоретического обоснования, придавалось ранее большое значение. Например, много лет измеряли коэффициенты диффузии<sup>85</sup>, которые, согласно известному соотношению Рике, связывали с величиной ионного веса полимерной формы. Лишь в 1960 г. Бэйкер и Поуп<sup>86</sup> привели результаты довольно простого, но четкого эксперимента, в котором было показано, что коэффициенты диффузии изоморфных анионов  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$  (ионный вес 2875) и  $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$  (ионный вес 1820) равны. Конечно, отсюда следовал вывод (который напрашивался ранее), что коэффициенты диффузии зависят лишь от ионного радиуса, но не от ионного веса.

Произвольное толкование результатов термогравиметрического анализа и других методов привело к утверждению высокой основности гетерополикислот со структурой Кеггина<sup>1</sup>, при этом даже подвергались сомнению данные рентгеноструктурного анализа. В этой связи имеет смысл кратко рассмотреть методы, которые используются для изучения гетерополисоединений. Очевидно, что ни один отдельно взятый метод не

может дать однозначного ответа на вопрос о природе существующих форм гетерополисоединений.

Первым методом определения стехиометрических коэффициентов продуктов реакции комплексообразования является количественный анализ. Более ста лет назад Мариньянк<sup>87</sup> проделал большую работу по кристаллографическому изучению и количественному анализу сложных соединений, которые впоследствии были названы гетерополисоединениями. Здесь мы подчеркнем важность химического анализа на примере соединений, в которых один из атомов металла, образующих координационную сферу, замещается на другой атом металла, поскольку в этом случае были сделаны неправильные выводы о строении полученных соединений. Так, например, Бэйкер<sup>88</sup> сообщил об открытии нового класса соединений, названных им тогда дигетерополикомплексами с отношением  $M : X : Y = 12 : 1 : 1$ , где  $Y$  — металл переходной группы. Вслед за этим появились другие работы<sup>89</sup>, в которых указывалось на получение аналогичных соединений. Однако позже эти взгляды были пересмотрены<sup>28, 90</sup>, и представлены доказательства того, что второй гетероатом замещает один атом вольфрама (молибдена) в координационной сфере, причем структура Кеггина остается неизменной. Расхождение в анализе соединений 11 : 1 и 12 : 1 очень невелико (11 : 1 = 12 : 1,09) и поэтому результаты лишь химического анализа могут оказаться ненадежными.

При определении основности гетерополикислот потенциометрическим титрованием всегда необходимо учитывать возможность разложения аниона при увеличении рН. Суше<sup>3</sup> смог показать, что легкое подщелачивание раствора гетерополикислот приводит к образованию анионов ненасыщенных гетерополикислот:



Поэтому, чтобы избежать разложения аниона, Келлер<sup>91</sup> использовал спектрофотометрическое определение степени ионизации гетерополикислот. Его данные указывают на низкую основность гетерополикислот, имеющих структуру Кеггина.

Спектрофотометрический метод (молярные отношения, изомолярные серии), а также метод, основанный на изменении рН растворов в зависимости от количества введенного гетероатома, широко используются для определения стехиометрических коэффициентов реакции комплексообразования<sup>92</sup>. Однако интерпретация полученных результатов довольно затруднительна и часто неопределенна, поскольку трудно определить надежно эквивалентную точку при таком высоком соотношении 12 : 1. Поэтому к выводам, основанным на этих данных, следует подходить с большой осторожностью.

Для определения степени конденсации часто используется метод солевой криоскопии, основанный на понижении точки перехода  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 10H_2O$  в присутствии различных ионов<sup>56, 77, 93-95</sup>. С помощью этого метода была показана мономерность гексамолибдометаллат-ионов (Cr, Al, Ga), а также комплексов состава 11 : 1 : 1 (Co—Ga, Mn—Ga, Cr—Ga) и отсутствие продуктов разложения. Недавнее термодинамическое рассмотрение этого метода<sup>96</sup> показало, что он имеет разумное теоретическое обоснование. Метод содержит ряд трудностей: 1) необходимость знания точных концентраций  $H^+$  и  $HSO_4^-$ , поскольку они дают вклад в  $\Delta t$  и 2) если есть зависимость  $\Delta t$  от концентрации, то экстраполяция к бесконечному разведению невозможна. Использование некоторых методов требует экстраполяции к бесконечному разведению для создания условий, близких к идеальным. Анализ результатов по

светорассеянию и ультрацентрифугированию показал <sup>97-99</sup>, что большие анионы в значительной степени связывают противоионы из солевой среды. В растворах, где концентрация влияет на положение равновесия, такая экстраполяция невозможна. Светорассеяние и равновесное ультрацентрифугирование, а также седиментация (методы, дополняющие друг друга) позволяют установить эффективный ионный вес аниона в растворе, чаще всего, доминирующего, если растворы монодисперсны и если на степень полимеризации растворенных веществ не влияет разбавление. Данные по светорассеянию <sup>97</sup> показали, что в растворах с отношением  $W : P = 12 : 1$  и  $9 : 1$  содержатся мономерные и димерные формы соответственно, т. е.  $W : P = 18 : 2$ . Результаты по изучению седиментации <sup>100</sup> и ультрацентрифугированию <sup>101</sup> додекамолибдофосфорной кислоты показали, что она довольно неустойчива и образует анион с соотношением  $Mo : P = 11 : 1$ .

Ионный обмен используется не только для препаративных целей (получения гетерополикислот в свободном виде), но позволяет косвенно определить заряд иона, а также устойчивость гетерополианионов. Однако определение заряда аниона не дает какой-либо информации о структуре аниона, поскольку анион, который формально может иметь высокий заряд, часто связывает противоионы из фонового электролита, и в целом его эффективный заряд не превышает —6.

Происхождение полос поглощения в УФ-спектрах гетерополисоединений практически не рассматривалось <sup>102-108</sup>. Несомненно, что полосы поглощения с коэффициентами экстинкции порядка  $10^4$ — $10^5$  обусловлены переносом электрона с орбиталей, локализованных в основном на атомах кислорода, на орбитали, локализованные на атомах металла, образующих координационную сферу. Характер УФ-спектра заметно изменяется в зависимости от структуры аниона и его симметрии <sup>107</sup>. Понижение симметрии приводит к расщеплению полос поглощения <sup>104</sup>. Подобие УФ-спектров служит хорошим подтверждением изоструктурности анионов <sup>105</sup>. Чисто качественное использование УФ-спектров позволило Стрикланду <sup>106</sup> обнаружить изомерные формы додекамолибдосиликатаниона и изучить кинетику превращения одной формы в другую.

Спектры поглощения водных растворов в области  $d$ — $d$ -переходов использовались для изучения координации, а также определения степени окисления как центрального атома, так и иона металла, входящего в координационную сферу <sup>109, 110</sup>. Необычными спектральными свойствами обладает  $Na_3CrO_6Mo_6O_{18} \cdot H_2 \cdot (D_{3d})$ , спектры люминесценции которого наблюдаются даже при комнатной температуре <sup>111</sup>. Это явление неизвестно для других комплексов хрома (III). На основании рассчитанных и экспериментально найденных полос поглощения в видимой области спектра растворов додекамолибдоурановой и нептуниевой кислот была доказана степень окисления 4+ урана <sup>67</sup> и нептуния <sup>68</sup> в этих соединениях. Следует отметить, что во всех случаях полосы поглощения, обусловленные ионом металла, находящимся в координационной сфере, значительно выше, чем в обычных комплексных соединениях. Сравнение спектров поглощения растворов соединений типа  $MXW_{11}O_{40}H_2^{n-}$  со спектрами отражения кристаллических образцов указывает на неизменность окружения иона металла в структуре аниона <sup>109</sup>. Изучение спектров поглощения гетерополивольфраматов редкоземельных элементов <sup>59</sup> позволило определить координацию иона  $Ln$ .

Гиперхромный эффект, наблюдаемый при восстановлении одного или нескольких атомов металла, образующих координационную сферу (т. е. образование гетерополисиней), вызван межвалентными переходами

$(M^V \rightarrow M^{VI})^{112}$ , поскольку обычные  $d-d$ -переходы имеют намного меньшие коэффициенты экстинции при  $\nu \approx 10-14\,000\text{ см}^{-1}$ . Этот эффект нашел применение в аналитической практике для количественного определения некоторых элементов.

Окислительно-восстановительное титрование, а также магнитные измерения были использованы для прямого определения степени окисления и места иона металла, занимаемого в гетерополисоединении.

В 1966 г.<sup>28</sup> указывалось на аномальное магнитное поведение некоторых гетерополикомплексов. В случае нахождения двух атомов кобальта (II и III) в гетерополианионе наблюдалось сильное внутриионное парамагнитное воздействие, причем магнитная восприимчивость соединения изменялась всего на 13% между  $-143$  и  $+23^\circ$ . Это было также замечено<sup>89</sup> для комплекса  $FeNiW_{11}O_{40}H_3^{6-}$ . Совсем недавно эти комплексы, а также некоторые другие<sup>113</sup> были использованы для изучения спин-спинового взаимодействия парамагнитных ионов, находящихся в структуре аниона. При этом подчеркивалось, что гетерополианионы представляют собой очень интересную и удобную модель, в которой второй атом металла всегда занимает место с одинаковым окружением атомами кислорода. На примере гетерополисоединения меди (12 : 1), которое является наглядной моделью для изучения процессов электронного переноса в ферментах, содержащих медь, показано, что медь сохраняет свое тетраэдрическое окружение при переходе  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ <sup>114</sup>.

Для изучения гетерополисоединений широко использовался полярографический метод<sup>84, 115-124</sup>. Полярографическим методом были определены условия образования различных изомеров  $XMo_{12}O_{40}^{x-8}$ <sup>84, 117</sup>. Электронная структура восстановленных форм (так называемых гетерополисиней) аналогична структурам вольфрамовых бронз, но с одним отличием: восстановленные формы дискретны (т. е. они не образуют полимерных форм) и растворимы в воде. Изучены магнитные<sup>121</sup> и спектральные свойства восстановленных гетерополисоединений<sup>108</sup> и показано, что первые электроны находятся на определенных атомах молибдена или вольфрама, а дальнейшее восстановление приводит к тому, что введенные электроны находятся на общей делокализованной орбитали координационной сферы. Рассмотрение связей в анионе со структурой Кеггина (образование  $\pi$ -связей в координационной сфере, так что структура становится  $\pi$ -проводящей системой)<sup>118</sup> показывает, что восстановление гетерополианиона можно сравнить с восстановлением многоядерных ароматических углеводородов с образованием соответствующих анионов.

Увеличение количества введенных электронов приводит к смещению области устойчивости гетерополианиона в сторону более высоких РН<sup>117</sup>. Рентгенографически показано, что восстановленные формы сохраняют структуру Кеггина<sup>125</sup>. В общем случае 12-гетерополианионы фосфата легче восстанавливаются, чем соединения кремния, поскольку заряд на последних выше. Гетерополимолибдаты обладают большей окислительной способностью, чем гетерополивольфраматы.

В работе<sup>103</sup> проведена корреляция энергии первой полосы переноса заряда, наблюдаемой в УФ-спектрах растворов гетерополикислот с потенциалом полуволны восстановления, показано, что чем ниже первая вакантная разрыхляющая орбиталь, тем большей окислительной способностью обладает гетерополианион. Восстановление гетерополианионов  $XMo_6O_{24}$  ( $D_{3d}$ ) приводит к разложению аниона<sup>124</sup>. Этот пример, а также данные по восстановлению анионов  $XMo_{12}O_{42}^{8-}$  ( $T_h$ )<sup>120</sup> указывает на различия в структуре анионов и окружении атомов молибдена. О механизме восстановления не существует единого мнения. К тому же впол-

не вероятно, что использование химических восстановителей, часто используемых в аналитической практике ( $\text{SnCl}_2$ , аскорбиновая кислота и др.), может приводить к необратимым процессам, образованию неизвестных соединений с исходными гетерополисоединениями. Эти явления, а также то, что с увеличением числа введенных электронов максимум полосы межвалентного перехода сдвигается в область более коротких волн будет, несомненно, сказываться на интерпретации полученных результатов. Поэтому не случайно появление работ<sup>128</sup>, в которых проводится исследование восстановления гетерополикислот раствором  $\text{SnCl}_2$  на количественной основе.

Метод ПМР широко использовался для определения протонных группировок в структуре гетерополисоединений<sup>52, 127–130</sup>. Показано, что кислые протоны в гетерополикислотах со структурой Кеггина находятся в виде  $\text{H}_3\text{O}^+$ <sup>127–129</sup>. Кроме того, установлена низкая основность этих кислот. В отличие от этих кислот часть протонов гетерополимолибденовых кислот  $\text{Ce}^{IV}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{U}$  и  $\text{Nr}$  находится в виде  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а часть в виде  $\text{OH}^-$ -групп, причем основность кислот равна восьми<sup>66, 129</sup>. В случае метавольфрамовой кислоты, имеющей анион  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$  (симметрия  $T_d$ ), было четко показано, что в тетраэдрической полости находятся два протона. В водных растворах сигнал от этих двух протонов сдвинут в область слабых полей на 1,0–1,4 м. д. относительно сигнала воды. Это указывает на сильную изоляцию этих двух протонов поливольфрамовой оболочкой, что хорошо можно представить себе из рис. 1, б<sup>131</sup>.

ЯМР-спектроскопия на тяжелых ядрах ( $^{17}\text{O}$ ,  $^{31}\text{P}$  и многих других, спин которых отличается от нуля) дает ценную информацию о молекулярной структуре и электронном строении гетерополианиона<sup>132</sup>. Влияние металла, входящего в координационную сферу на атомы кислорода, прослеживается, например, на химических сдвигах ЯМР  $^{17}\text{O}$  как простых, так и смешанных гетерополикислот. В случае гетерополивольфрамата алюминия спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  четко указывают на его тетраэдрическое окружение.

Интересно, что спектры ПМР высокого разрешения позволяют проследить *транс*-влияние центрального атома X через внутренний атом кислорода на лиганд Y в гетерополианионах  $\text{XW}_1\text{CoO}_{39}\cdot\text{Y}$ , где Y — пиразин<sup>133</sup>. Спектры ПМР в органических средах<sup>134</sup> показали, что  $\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$  обладает меньшей склонностью образовывать водородные связи, чем  $\text{ClO}_4^-$ . Это еще раз указывает на очень низкую плотность отрицательного заряда (–4 на сферу с  $r=5,6$  Å) на поверхности аниона.

Наши данные ядерной гамма-резонансной спектроскопии указывают на влияние молибдатной и вольфраматной сферы на ядро  $\text{Fe}^{III}$  в изоструктурных  $\text{SiM}_{14}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{5-}$ , что коррелируется с данными спектров ЭПР этих же комплексов<sup>135</sup>. Метод ЭПР был использован для изучения восстановленного аниона  $\text{PW}_{10}\text{V}_2^{IV}\text{O}_{40}^{5-}$ . Было показано, что восстанавливаются два атома  $\text{V}^V$  до  $\text{V}^{IV}$ , причем они занимают два неэквивалентных положения в структуре аниона, поскольку локальные кристаллические поля этого аниона образуют различные углы с магнитным полем<sup>136</sup>.

Колебательная спектроскопия не использовалась широко для изучения молекулярной структуры вследствие довольно сложного строения анионов гетерополикислот, хотя опубликован ряд работ, затрагивающих этот вопрос<sup>137–143</sup>. Она может быть очень полезна для идентификации структур новых еще не известных соединений, поскольку каждый тип структуры гетерополисоединений обладает довольно характерным спектром вследствие различий в строении аниона. Использование спектроско-

пии комбинационного рассеяния (КР), особенно с лазерным источником, позволяет провести идентификацию форм, находящихся в растворе, как это было сделано для изополисоединений ванадия, молибдена и вольфрама<sup>142</sup>, а также гетерополикислот, имеющих симметрию  $T_h$ <sup>141</sup> и  $T_d$ <sup>143</sup>. Установлено, что структура гетерополикислот, найденная в кристаллических образцах сохраняется в водных растворах. КР- и ИК-спектроскопия эфиратов некоторых гетерополикислот<sup>140</sup> подтвердила сохранение структуры анионов в этом растворителе, причем структура не претерпевает каких-либо разрушений. Влияние заряда центрального атома  $X^{x+}$  хорошо проявляется на спектрах КР гетерополианионов  $X\text{M}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$  (т. е. транс- и цис-влияние на положение полос колебаний  $\text{A}_1$  концевых  $\text{M}=\text{O}$  и мостиковых  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ -групп). При уменьшении  $x$  ослабляется прочность связи концевых  $\text{M}-\text{O}$ -групп<sup>143</sup>.

Наряду с методом ПМР, ИК-спектроскопия часто используется для изучения природы воды в гетерополисоединениях<sup>144, 145</sup>.

Из других методов, чисто качественных, мы можем упомянуть дифракцию, используемый для определения размера анионов, и хроматографию, которая применялась для разделения некоторых гетерополисоединений<sup>146</sup>.

Интересные перспективы открываются с использованием метода рентгеноэлектронной спектроскопии для изучения электронного строения гетерополианионов. Были получены<sup>147</sup> рентгеноэлектронные спектры внутренних  $3d_{3/2}$  и  $3d_{5/2}$  электронов гетерополимолибдатов, а также нормальных молибдатов. Изменения распределения заряда в валентной оболочке, происходящие при изменении валентного состояния атома, влияют на все внутренние уровни, и полученные результаты указывают на понижение положительного заряда на атомах молибдена в гетерополикомплексах по сравнению с  $\text{MoO}_4^{2-}$ . По данным рентгеноэлектронных спектров<sup>148</sup>, энергия связи  $2p$ -электронов фосфора выше в  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  по сравнению с  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Это указывает на уменьшение положительного заряда в  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , что коррелируется с результатами по химическим сдвигам ЯМР  $^{31}\text{P}$  и колебательных спектров этих гетерополианионов<sup>143, 148</sup>.

Можно ожидать, что большая информация об электронном строении, о распределении зарядов внутри и на поверхности гетерополианиона может быть получена из фотоэлектронных спектров внешних валентных энергетических уровней.

#### IV. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ХИМИИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Помимо пристального внимания к теоретическим вопросам молекулярного и электронного строения, современное состояние химии гетерополисоединений характеризуется также развитием синтеза смешанных и дигетерополикомплексов. Поскольку координационная сфера построена из атомов металла и кислорода, гетерополикомплексы могут служить модельными соединениями для изучения химии окислов металлов. Большой диапазон физических методов может быть использован для изучения гетерополисоединений в кристаллическом виде, в водных и неводных растворах, а также в недавно открытом<sup>133</sup> газообразном состоянии.

Был получен большой ряд смешанных соединений (когда, например, в координационной молибдатной сфере один или несколько атомов молибдена замещены на вольфрам или ванадий) и дигетерополикомплексов (по определению Бэйкера), в которых один атом координационной сферы замещается на какой-либо другой атом металла (чаще всего переходной группы). Их следует отличать от истинных дигетерополикомп-

лексов, в которых два атома комплексообразователя находятся в одинаковом окружении атомов, образующих координационную сферу (ср. рис. 2, а и 5, а).

К смешанным соединениям мы относим комплексы, в координационной сфере которых могут совместно присутствовать молибден, ванадий или вольфрам в высших степенях окисления в соотношениях 11:1. Образование таких соединений обусловлено общей склонностью ионов этих элементов соединяться в полимерные структуры. Полученные соединения относятся в основном к комплексам, имеющим структуру Кеггина. Из других типов известны смешанные молибдовольфраматы состава  $(\text{NH}_4)_4\text{NiMo}_{6-n}\cdot\text{W}_n\cdot\text{H}_6$ , где  $n=0-6$ <sup>149</sup> и из этих солей были получены кислоты в свободном виде.

Приведем несколько примеров, когда один или несколько атомов вольфрама (молибдена) координационной сферы замещаются на атом ванадия. Большую работу проделали в этом направлении Кокорин и др.<sup>150-168</sup>, которые изучили условия образования гетерополикомплексов с различной степенью замещения М на атомы ванадия. Были выделены соответствующие кислоты, например,  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ,  $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$  и  $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ , которые разлагаются с различной скоростью при увеличении рН. Недавно сообщалось<sup>161</sup> о получении ванадомолибденовых кислот с замещением до 10 атомов Mo, например аниона  $\text{PV}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{40}^{13-}$ .

В результате исследования электронограмм германо-3-ванадато-10-молибденовой кислоты и дебаеграмм фосфорно-6-молибдо-6-вольфрамовой кислоты<sup>163</sup> дано подтверждение сохранения структуры Кеггина в замещенных комплексах.

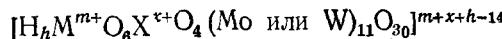
Помимо работ, посвященных изучению теоретических вопросов смешанных гетерополикислот (прочности связей, электронное и молекулярное строение, окислительно-восстановительные свойства и др.), большие усилия предпринимаются для определения основности этих кислот как в водных, так и в неводных средах. В работах нередко проводятся параллели с исходными кислотами ( $\text{H}_{x-8}\text{XO}_4$ ), хотя эти аналогии не имеют никакой теоретической основы. Исходя из структурных соображений, ясно, что при замещении одного атома молибдена на атом V<sup>V</sup> заряд аниона должен возрастать на  $-1$ , поскольку структура аниона сохраняется, т. е. число атомов кислорода в анионе остается равным 40. То, что основность кислот иногда не соответствует этому, говорит о неустойчивости аниона, наличии дополнительных равновесий и различий в степени диссоциации протонов при изменении диэлектрической проницаемости растворителя.

С другой стороны, если в раствор гетерополикислоты вводится высокозарядный ион (например,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ), то образуются так называемые «тройные» комплексы. На основании данных лишь спектрофотометрического метода<sup>169, 170</sup> утверждали, что фосфор, ниобий и кислород образуют «центральную молекулу» (некоторый фосфат ниobia, состав которого меняется в зависимости от среды и рН), окруженную молибдатной координационной сферой. Позднее предполагалось образование комплекса фосфорномолибдата циркония такого же типа<sup>171</sup>. Однако впоследствии<sup>172</sup> на основании ИК-спектров твердых комплексов, содержащих цирконий, титан и торий, показано, что ионы этих элементов замещают молибден в координационной сфере с образованием смешанных гетерополикомплексов. Были также получены и охарактеризованы<sup>29</sup> гетерополикомплексы, в которых молибден замещается на ниобий, например  $\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}^{5-}$ . Эфирной экстракцией была получена и частично охарактеризована додекамолибданоселеновая кислота  $\text{H}_6\text{SeMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ <sup>173</sup>.

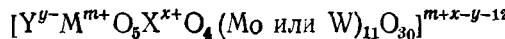
Мы не будем останавливаться на многих работах (см. ссылки в работе<sup>174</sup>), в которых сообщается о получении новых гетерополисоединений в растворе, но без доказательства их индивидуальности. Из последних работ упомянем выделение солей смешанных гетерополисоединений, в которых, например,  $\text{Re}^{VI}$  замещает атом молибдена в фосфорномолибденовых анионах 12:1 и 18:2. Ионным обменом из этих солей были получены кислоты в свободном состоянии<sup>175</sup>. Отметим, что недавно была получена в растворе ненасыщенная гетерополикислота  $\text{H}_6[\text{CrW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_8]$ , хотя ненасыщенные гетерополикислоты со структурой Кеггина<sup>176</sup> обычно не получаются в свободном состоянии. Однако можно предположить образование дигетерополикомплекса, в центральной полости которого находятся два протона.

Были получены<sup>177</sup> гетерополивольфраматные комплексы с  $\text{P}^{III}$  и  $\text{As}^{III}$ . Препринятое рентгеноструктурное исследование должно выявить некоторые структурные особенности этих соединений.

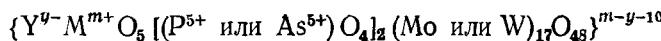
В 1966 г. было доказано<sup>28</sup>, что в координационную сферу аниона, имеющего структуру Кеггина (рис. 1) или Даусона (рис. 2, a), может входить один атом металла переходной (чаще 3d) группы, вытесняя при этом один атом молибдена или вольфрама, с образованием нового комплекса общей формулы



Или же, если шестое координационное место d-элемента занято другим лигандом, то



или



где Y — монодентатный лиганд, который занимает место необществленного атома кислорода; им может быть  $\text{NH}_3$ , пиридин, пиразин, галогенид-ион и др. В случае бидентатного лиганда возможно связывание двух анионов через этот лиганд и образование сложного гетерополикомплекса в виде гантели, и молекулярный вес такого соединения может превышать 6000. Существование таких комплексов, которые могут включать широкий набор лигандов и различные атомы металла, значительно расширяет рассматриваемую область химии комплексных соединений. Включение иона металла  $\text{M}^{m+}$  в координационную сферу через пять атомов кислорода приводит к возможному перекрыванию орбиталей разных атомов, что проявляется в необычных величинах параметров Рака, необычных магнитных свойствах и электропроводности каркаса аниона. С точки зрения изучения спектроскопических свойств введенного гетероатома (определение Бэйкера), эти гетерополикомплексы представляют собой очень удобную модель, поскольку ион металла всегда находится в одинаковом окружении и только изменение вида лиганда, а также влияние координационной сферы может сказываться на спектрах. Существование этой новой группы соединений было доказано следующими методами: 1) анализом перекристаллизованных чистых продуктов, в которых отношение  $\text{Y} : \text{M} : \text{X} : \text{Mo}(\text{W})$  равнялось 1:1:1:11 (это следует подтвердить определением молекулярного веса из данных кристаллохимических исследований); 2) ионообменными экспериментами, которые показали, что смола в  $\text{K}^+$ -форме не удерживает  $\text{M}^{m+}$ ; 3) определением степени окисления  $\text{M}^{m+}$  окислительно-восстановительным титрованием

нием; 4) магнитными измерениями; 5) криоскопией в  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 6) изучением спектров поглощения как растворов, так и твердых гетерополикомплексов в области  $d-d$ -переходов; 7) полярографией; 8) изоморфизмом кристаллов.

В качестве центрального атома  $X^{z+}$  могут быть  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Sr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{H}_2^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , а металлом, входящим в координационную сферу  $^{178-187} \text{M} : \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , причем молибденовые аналоги менее устойчивы. Комплексы с двухзарядными ионами металлов устойчивы при  $\text{pH} \sim 4$ , а соответствующие им кислоты не были получены, поскольку при пропускании их через катионит в  $\text{H}^+$ -форме происходит отделение  $\text{M}^{2+}$ , и были получены лишь исходные гетерополикислоты 12 : 1. Для трех- и более высокозарядных ионов новые гетерополисоединения довольно устойчивы в кислых средах, отделения ионов  $\text{M}^{3+}$  в присутствии катионита не происходит, и поэтому были получены кислоты в свободном состоянии. Изучены также производные аниона  $\text{X}_2\text{MW}_{17}\text{O}_{61}^{n-}$ , в которых  $\text{X} = \text{P}^{5+}$  или  $\text{As}^{5+}$ , и один атом вольфрама замещается на ион металла ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ ); эти соединения по свойствам аналогичны комплексам  $\text{MXW}_{11}\text{O}_{40}^{n-}$ .

Кроме вышеприведенных данных по образованию нового класса гетерополисоединений, которые имеют структуру Кеггина и реакций, в которых они получаются (они могут быть отнесены к реакциям комплексообразования), рассмотрим случаи, когда второй гетероатом не может войти во внутреннюю сферу и остается на поверхности аниона.

Когда создаются условия образования анионов типа  $\text{XW}_{11}\text{O}_{39}^{n-}$  или  $\text{XW}_{17}\text{O}_{61}^{n-}$  ( $\text{pH} \sim 4-6$ ) и в растворе присутствует катион с большим ионным радиусом, например ион редкоземельного элемента ( $\text{Ln} = 1,0 \text{ \AA}$ ), образуется комплекс с отношением  $\text{An} : \text{Ln} = 2 : 1$ . Анион  $\text{XW}_{11}\text{O}_{39}^{n-}$  предоставляет четыре донорных места, образованных при удалении одного атома металла из координационной сферы, причем ион лантанида может удерживать два аниона. Координационное число лантанида равно 8. Исходя из структурных соображений, трудно ожидать другие возможности образования комплекса, если не учитывать комплекс  $\text{Mn}^{IV}$  (рис. 9), в котором лиганды  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  предоставляют мостиковые атомы кислорода в качестве донорных атомов. Вполне вероятно, что образование такого типа соединений в случае гетерополииона структуры Кеггина с низким зарядом будет нехарактерно. Все другие атомы кислорода в структуре аниона 12 : 1 ( $T_d$ ) стерически не пригодны для образования сложных гетерополикомплексов.

Для додекамолибдоцерат-иона также установлено комплексообразование с редкоземельными элементами, торием, ниобием, tantalом и другими катионами металлов <sup>67, 188-191</sup>. Например, взаимодействие хлорида эрбия с уранмолибденовой кислотой <sup>67</sup> приводит к образованию комплекса с отношением  $\text{Er} : \text{An} = 2 : 1$ . Однако в твердом виде были выделены соединения с отношением  $\text{Er} : \text{An} = 4 : 3$ . Показано, что в этом случае не происходит отщепления  $\text{MO}_6$ . Структурные особенности аниона  $\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}^{8-}$  таковы, что на поверхности имеются три концевых атома кислорода трех совмещенных октаэдров, которые могут составить координационный полиздр вокруг иона  $\text{Er}^{3+}$ . Ион эрбия стремится «насытить» свои координационные возможности, образуя сложные структуры. Это же наблюдается и в случае  $\text{XW}_{11}\text{O}_{39}^{n-}$  ( $\text{An}$ ). Комплекс  $\text{An} : \text{Ln} = 1 : 1$  не был выделен, хотя константа устойчивости его намного выше, чем комплекса  $\text{LnAn}_2$ . В этом случае, как и во многих других, этот вопрос должен решаться с помощью рентгеноструктурного метода. С появлением современных дифрактометров с быстродействующими ЭВМ можно надеяться, что такие вопросы будут успешно разрешены.

Конечно, в кратком обзоре нами не охвачены многие литературные источники, поскольку мы ставили своей целью дать критический обзор, а не простую компиляцию результатов исследований. Здесь мы представили общие закономерности, основанные на последних рентгеноструктурных исследованиях, которые и определяют понимание многих вопросов в химии гетерополисоединений.

Кроме того, мы старались показать, что химия гетерополисоединений, хотя они и были открыты более ста лет назад, представляет собой плодотворную и интересную область как для физико-химических исследований, так и для новых синтетических возможностей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Никитина, Гетерополисоединения Госхимиздат, М., 1962.
2. А. А. Бабад-Захряпин, Усп. химии, 25, 1373 (1963).
3. Р. Souchay, Polyanions et polycations, Gautier-Villard, Paris, 1963.
4. Р. Souchay, Ions Minéraux Condenses, Masson et Cle, Paris, 1969.
5. Л. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 81, 2568 (1929).
6. W. N. Lipscomb, Inorg. Chem., 4, 132 (1965).
7. L. C. W. Baker, в книге S. Kirschner, Ed., Advances in the Chemistry of Coordination Compounds, Cais, 1961.
8. М. К. Дэй, Дж. Селбин. Теоретическая неорганическая химия, «Химия», М., 1971.
9. D. L. Kepert, Inorg. Chem., 8, 1556 (1969).
10. J. F. Keppin, Nature, 131, 968; 132, 351 (1933).
11. F. A. Cotton, Inorg. Chem., 3, 1217 (1964).
12. G. Kauffman, P. Vartanian, J. Chem. Educ., 47, 212 (1970).
13. A. Ferrari, O. Nehni, Gazz. chim. Ital., 69, 301 (1939).
14. O. Kraus, Ztschr. Krist., 93, 379 (1939); 100, 394 (1939).
15. A. Ferrari, L. Cavalca, N. Nardelli, O. Scaglioni, E. Tognoni, Gazz. chim. Ital., 79, 61 (1949); 80, 352 (1950).
16. J. L. Hoard, Ztschr. Krist., 84, 217 (1933).
17. A. Liberti, C. Santoro, Ric. Sci., 24, 2079 (1954).
18. A. Liberti, G. Giombini, E. Cervone, Там же, 25, 880 (1955).
19. J. R. de Santos, Proc. Roy. Soc., A150, 309 (1934).
20. A. J. Bradley, J. W. Illingworth, Там же, A157, 113 (1936).
21. R. Singer, H. Gross, Helv. chim. acta, 17, 1076 (1934).
22. D. H. Brown, J. A. Mair, J. Chem. Soc., 1958, 2597.
23. D. H. Brown, J. A. Mair, Там же, 1962, 1512.
24. D. H. Brown, J. A. Mair, Там же, 1962, 3946.
25. K. Eriks, N. Yannuni, U. C. Agarwala, V. E. Simmons, L. C. W. Baker, Acta Cryst., 13, 1139 (1960).
26. D. H. Brown, J. Chem. Soc., 1962, 3322.
27. L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. Rollins, J. Fang, L. Koh, J. Am. Chem. Soc., 88, 2329 (1966).
28. H. T. Evans, Persp. in Struct. Chem., 4, 3 (1971).
29. G. A. Tsigdinos, Clymax Molybd. Bull. Cd. b-12a (1969).
30. А. А. Бабад-Захряпин, Ж. неорг. химии, 3, 1970 (1958); Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1870.
31. H. A. Levy, P. A. Agron, N. D. Danford, J. Chem. Phys., 30, 486 (1959).
32. Р. Souchay, J. Fouquerre, Bull. soc. chim. France, 1951, 355.
33. L. Peterson, Acta chem. scand., 1974.
34. B. Hendman, Там же, 27, 1004 (1973).
35. K. F. Jahr, Naturwiss., 29, 505 (1941).
36. R. A. Chalmers, A. Sinclair, Analyt. chim. acta, 33, 384 (1965).
37. I. Yamamura, Y. Sasaki, Chem. Commun., 1973, 648.
38. L. C. W. Baker, J. S. Figgis, J. Am. Chem. Soc., 92, 85 (1970).
39. B. Dawson, Acta cryst., 6, 113 (1953).
40. D. H. Brown, J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 129 (1960).
41. H. D. Goldman, L. G. Hargis, Anal. Chem., 41, 490 (1969).
42. R. Strandberg, Acta chem. scand. (1974).
43. T. J. Weakley, H. T. Evans, C. Tourne, G. Tourne, Chem. Commun., 1973, 163.
44. C. M. Flynn, M. T. Pope, J. Am. Chem. Soc., 92, 865 (1970).
45. Y. Sasaki, Chem. Commun., 1974.
46. H. T. Evans, J. Am. Chem. Soc., 90, 3275 (1968).
47. A. Perloff, Inorg. Chem., 9, 2228 (1970).

48. L. C. W. Baker, G. A. Gallagher, T. P. McCutcheon, J. Am. Chem. Soc., 75, 2493 (1953).
49. L. C. W. Baker, G. Foster, W. Tan, F. Scholnick, T. P. McCutcheon, J. Am. Chem. Soc., 77, 2136 (1955).
50. O. Rollins, J. E. Earley, Там же, 81, 5571 (1959).
51. Б. Н. Иванов-Эмиль, Ж. неорг. химии, 3, 2429 (1958).
52. T. Wada, C. r., 263B, 51 (1966).
53. H. T. Evans, J. S. Showell, J. Am. Chem. Soc., 91, 6881 (1969).
54. T. Ada, J. Hidaka, Y. Shimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2654 (1970).
55. J. Waugh, D. P. Shoemaker, L. Pauling, Acta cryst., 7, 438 (1954).
56. L. C. W. Baker, T. J. Weakley, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 447 (1966).
57. R. D. Peacock, T. J. Weakley, J. Chem. Soc., (A), 1971, 1836.
58. R. D. Peacock, T. J. Weakley, Там же, (A), 1971, 1937.
59. G. Henning, A. Huller, Ztschr. Krist., 130, 162 (1969).
60. J. Fuchs, H. Hartel, W. Schiller, Angew. Chem., 85, 417 (1973).
61. P. Ripan, G. Marcu, A. Botar, Rev. Roum. Chem., 15, 1529 (1971).
62. R. Ripan, G. Marcu, I. Todorut, A. Botar, Там же, 16, 1335 (1971).
63. A. Botar, T. Weakley, Там же, 18, 7 (1973).
64. L. C. W. Baker, G. Gallagher, T. McCutcheon, J. Am. Chem. Soc., 72, 2374 (1950).
65. D. Dexter, J. Silverton, Там же, 90, 3599 (1968).
66. П. Байдала, Е. А. Торченкова, Вик. И. Спицын, ДАН, 146, 1344 (1971).
67. Л. П. Казанский, Кандид. диссерт., МГУ, 1973.
68. А. М. Голубев, Е. А. Торченкова, Вик. И. Спицын, ДАН, 216, № 5 (1974).
69. C. M. Flynn, G. Stucky, Inorg. Chem., 8, 332 (1969).
70. T. Nishikawa, Y. Sasaki, Chem. Commun., 1974.
71. А. А. Бабад-Захряпин, Ю. Ф. Березкина, Ж. структ. химии, 4, 346 (1963).
72. Y. Sasaki, L. G. Sillen, Arkiv Kemi, 29, 253 (1968).
73. H. T. Evans, J. Am. Chem. Soc., 90, 3275 (1968).
74. I. Lindquist, Arkiv Kemi, 5, 247 (1953).
75. D. S. Honig, J. Phys. Chem., 76, 1575 (1972).
76. D. S. Honig, K. Kustin, Inorg. Chem., 11, 65 (1972).
77. O. Rollins, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 75 (1971).
78. I. Lindquist, Arkiv Kemi, 2, 325 (1950).
79. Л. О. Атоянян, О. П. Красочка, Ж. структ. химии, 13, 342 (1972).
80. R. Allman, G. Weiss, H. Dámour, Ztschr. Krist., 23, 1365 (1972).
81. J. S. Johnson, K. A. Kraus, G. Scatchard, J. Phys. Chem., 64, 1867 (1960).
82. J. S. Johnson, R. M. Rush, Там же, 72, 360 (1968).
83. E. Meyer, R. Ruckfeldt, Там же, 74, 164 (1970).
84. P. Souchay, A. Teze, G. Hervé, C. r., 275C, 1013 (1972).
85. G. Jander, D. Ertel, J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 139 (1956).
86. L. C. W. Baker, M. T. Pope, J. Am. Chem. Soc., 82, 4176 (1960).
87. C. Marignac, Ann. chim. phys., 4, 5 (1864).
88. L. C. W. Baker, T. McCutcheon, J. Am. Chem. Soc., 78, 4503 (1956).
89. R. Ripan, A. Duca, D. Stanescu, M. Puscasu, Ztschr. anorg. allg. Chem., 347, 33 (1966).
90. R. Ripan, M. Puscasu, Там же, 358, 83 (1968).
91. J. K. Keller, E. Matijevich, M. Kerker, J. Phys. Chem., 69, 56 (1961).
92. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, «Наукова думка», Киев, 1955.
93. O. Rollins, Chemist-Analyst, 56, 98 (1967).
94. O. Rollins, Inorg. Chem., 12, 3342 (1972).
95. P. Courtin, F. Chauveau, Bull. soc. chim. France, 1967, 2461.
96. R. Fernandes-Printi, J. E. Prue, J. Chem. Soc. (A), 1967, 1974.
97. M. Kerker, L. Loe, A. Chou, J. Am. Chem. Soc., 80, 1539 (1958).
98. E. Matijevic, M. Kerker, Там же, 81, 1307 (1959).
99. M. C. Baker, P. A. Lyons, S. G. Singer, Там же, 77, 1539 (1958).
100. E. Preisler, O. Glemser, Ztschr. anorg. allg. Chem., 303, 316 (1960).
101. O. Glemser, W. Holznagel, S. Iftikhar, Naturforsch., 206, 192 (1965).
102. H. So, M. T. Pope, Inorg. Chem., 11, 1441 (1972).
103. Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, ДАН, 213, 118 (1973).
104. Л. П. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974 (в печати).
105. O. Glemser, W. Holznagel, H. Holtie, E. Shwarzenbach, Naturforsch., 206, 725 (1965).
106. H. S. Strickland, J. Am. Chem. Soc., 74, 862 (1952).
107. Y. S. Shimura, N. Ito, R. Tsuchida, J. Chem. Soc. Japan, 75, 560 (1954).
108. E. Papaconstantinou, M. T. Pope, Inorg. Chem., 9, 662 (1970).
109. S. A. Malik, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2425 (1970).
110. C. Tourne, G. Tourne, S. A. Malik, T. J. R. Weakley, Там же, 32, 3890 (1970).
111. R. A. Forman, L. C. W. Baker, V. E. S. Baker, XI Европейское совещание по молекулярной спектроскопии, Таллин, 1973.
112. M. B. Robin, P. Day, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 10, 248 (1967).

113. L. C. W. Baker, V. E. Baker, J. Wagfi, J. Am. Chem. Soc., 94, 54 (1972).
114. D. R. Wexell, M. T. Pope, J. Chem. Soc. (D), 1971, 836.
115. P. Souchay, Talanta, 12, 1203 (1965).
116. D. Smith, M. T. Pope, Inorg. Chem., 12, 331 (1973).
117. R. Massart, G. Herve, Rev. chim. miner., 5, 501 (1968).
118. G. M. Varga, E. Papaconstantinou, M. T. Pope, Inorg. Chem., 6, 1152 (1967).
119. R. Massart, Ann. Chim., 5, 507 (1968); 4, 365 (1969).
120. Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, 11 Всес. совещ. по химии молибдена и вольфрама, Нальчик, 1974.
121. P. Rabette, R. C. Ropars, S. Grivet, C. r., 265 C, 153, (1967).
122. M. Boyer, P. Souchay, J. Electroanal. Chem., 38, 169 (1972).
123. G. Herve, Ann. Chim., 6, 187, 219, 337 (1971).
124. G. Tsigdinos, Climax Molybd. bIn Cd 6—17 (1971).
125. И. П. Алимарин, З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, ДАН, 106, 61 (1956).
126. H. El-Shany, M. E. Iska, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1227 (1973).
127. I. Wada, C. r., 259 A, 553 (1964).
128. Х. И. Лунк, В. Ф. Чуваев, И. Д. Колли, В. И. Спицын, ДАН, 181, 357 (1968).
129. В. Ф. Чуваев, В. И. Спицын, ДАН, 166, 160 (1966).
130. А. М. Голубев, Л. П. Казанский, В. Ф. Чуваев, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, Там же, 209, 1340 (1973).
131. M. T. Pope, G. Varga, Chem. Commun., 1966, 653.
132. Л. П. Казанский, А. И. Гасанов, В. Ф. Чуваев, В. И. Спицын, V Всес. совещ. по использованию физич. методов, Кишинев, 1974.
133. L. C. W. Baker, Plenary Report on XV-ICCC, Moscow, 1973.
134. J. Barcza, M. T. Pope, J. Phys. Chem., 77, 1795 (1973).
135. P. Pigny, L. Pinsky, J. M. Wenlerss, C. r., 276 C, 1223 (1973).
136. A. Suten, K. Cristea, Rev. roum. chim., 14, 209 (1969).
137. D. H. Brown, Spectrochim. acta, 19, 585 (1963).
138. Ю. Г. Юхневич, Ж. прикл. спектр., 6, 516 (1965).
139. P. Rabette, D. Olivier, Rev. chim. miner., 7, 181 (1970).
140. G. Lange, H. Hahn, K. Denicke, Naturforsch., 24b, 1498 (1969).
141. Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, ДАН, 201, 141 (1973).
142. W. P. Griffith, P. J. Lesniak, J. Chem. Soc. (A), 1969, 1066.
143. Л. П. Казанский, Изв. АН СССР, хим. сер. 1974 (в печати).
144. В. И. Спицын, С. А. Бахчесарайцева, В. Я. Кабанов, ДАН, 163, 913 (1965).
145. Ю. Г. Юхневич, Оптика и спектр., 9, 174, 335 (1969).
146. A. Duca, Rev. roum. chem., 11, 588 (1966).
147. W. E. Swartz, D. M. Hercules, Anal. Chem., 43, 1774 (1971).
148. E. Matijevic, M. Kerk, H. Beyer, P. Gherbert, Inorg. Chem., 2, 58 (1965).
149. А. И. Кокорин, Р. Л. Димант, ЖХХ, 24, 971 (1974).
150. Л. П. Казанский, В. Ф. Чуваев, В. И. Спицын, ДАН (в печати, 1974).
151. Э. Р. Ткач, Н. А. Полотебнова, Ж. неорг. химии, 14, 3354 (1969).
152. Н. А. Полотебнова, А. А. Фортуне, Там же, 14, 611 (1969).
153. А. А. Амирбекова, А. К. Ильясова, Там же, 15, 2306 (1970).
154. Н. А. Полотебнова, Там же, 10, 1498 (1965).
155. M. P. Courtin, F. Chauveau, P. Souchay, C. r., 258C, 1246 (1964).
156. B. Charreton, G. Bertho, C. r., 261C, 2903 (1965).
157. G. A. Tsigdinos, C. J. Hallada, Inorg. Chem., 7, 437 (1968).
158. D. P. Smith, M. T. Pope, A. Bender, Inorg. Chem., 12, 116 (1973).
159. D. P. Smith, M. T. Pope, Inorg. Chem., 12, 668 (1973).
160. D. P. Smith, M. T. Pope, Там же, 12, 1663 (1973).
161. P. Souchay, P. Courtin, C. r., 270C, 1714 (1970).
162. М. И. Забоева, Т. Н. Бондарева, Н. Н. Привалова, Ж. неорг. химии, 14, 2147 (1969).
163. А. В. Аблов, Т. Малиновский, В. Дедо, Там же, 4, 397 (1959).
164. Б. Е. Резник, Г. М. Ганзбург, Т. В. Мальцева, Там же, 15, 2777 (1970).
165. Я. Л. Неймарк, Н. А. Полотебнова, Там же, 14, 3350 (1969).
166. В. Ф. Барковский, Т. В. Великанова, Там же, 15, 1616 (1970).
167. Н. А. Полотебнова, К. К. Радул, Г. К. Ткачук, ЖВХО им. Менделеева, 17, 227 (1972).
168. P. Courtin, Bull. soc. chim. France, 1968, 4799.
169. А. К. Шкаравский, Ю. Ф. Бабко, Ж. неорг. химии, 7, 1565 (1962).
170. Ю. Ф. Шкаравский, Там же, 10, 1179 (1965).
171. K. Murata, S. Ikeda, Analyt. chim. acta, 48, 349 (1969).
172. K. Murata, S. Ikeda, Там же, 51, 489 (1970).
173. Н. А. Полотебнова, Я. А. Неймарк, Ж. неорг. химии, 11, 1046 (1966).
174. В. И. Спицын, Е. А. Торченкова, Вестн. МГУ, сер. хим., 3, 259 (1972).
175. B. Charreton, M. Menier, C. r., 275C, 245 (1972).
176. P. Souchay, J. Ciabrini, Там же, 269C, 1525 (1969).
177. C. Tourne, A. Revel, M. Vendrelle, Там же, 277C, 643 (1973).

178. *T. J. R. Weakley, S. A. Malik*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 2935 (1967).
179. *S. A. Malik, T. J. R. Weakley*, *Chem. Commun.*, 1967, 1094.
180. *S. A. Malik, T. J. R. Weakley*, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 2647.
181. *C. Tourne*, *C. r.*, **266C**, 702 (1968).
182. *C. Tourne, G. Tourne*, *Там же*, **266C**, 1363 (1969).
183. *C. Tourne, G. Tourne*, *Bull. soc. chim. France*, 1968, 1134.
184. *R. Ripan, A. Duca, D. Stănescu, M. Puskasu*, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **358**, 83 (1968).
185. *M. Petit, R. Massart, S. A. Malik*, *C. r.*, **286C**, 1860 (1969).
186. *C. Tourne, G. Tourne, S. A. Malik, T. J. R. Weakley*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3875 (1970).
187. *C. Tourne, G. Tourne*, *Bull. soc. chim. France*, 1969, 1124.
188. *V. I. Spitsyn, E. A. Torchennkova, G. G. Stepanova*, *Records Chem. Progr.*, **31**, 89 (1970).
189. *V. I. Spitsyn, E. A. Torchennkova, N. Dieu*, *Ztschr. allg. pract. Chem.*, **3**, 55 (1971).
190. *Е. А. Торченкова, Н. Дийу, Л. П. Казанский, В. И. Спицын*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 847.
191. *V. I. Spitsyn, E. A. Torchennkova, L. P. Kazansky, P. Bajdala*, *Ztschr. Chem.*, 1974, 1.

МГУ им. М. В. Ломоносова,  
химфак, кафедра неорганической химии