

УДК 543.42;544.31.031;546.77

## ПЕРЕСТРОЙКА СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНОГО КЛАСТЕРА $K_4Mo_2Cl_8$ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ В РАСТВОРЕ HCl

© 2019 г. М. А. Крапивин, Н. С. Иванов, Ю. В. Кондратьев,  
О. Н. Пестова, В. Д. Хрипун\*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия  
\*e-mail: v.khripun@spbu.ru

Поступило в Редакцию 19 января 2019 г.  
После доработки 19 января 2019 г.  
Принято к печати 24 января 2019 г.

Проведено порционное спектроскопическое и непрерывное потенциометрическое титрование  $K_4Mo_2Cl_8$  бихроматом калия в 1 М. растворе соляной кислоты. Определены промежуточные формы соединений молибдена в процессе окисления. Показано, что окисление сопровождается перестройкой структуры комплекса с образованием трехъядерных оксо- и гидроксогалогенидных анионов молибдена. Определен стандартный восстановительный потенциал пары  $E_{298}^{\circ}(Mo^{VI}/Mo^{IV}) = 1.003 \pm 0.032$  В.

**Ключевые слова:** молибден, кластер, потенциометрия, электронная спектроскопия

DOI: 10.1134/S0044460X19040243

Известно большое количество полиядерных форм соединений молибдена в водных растворах, структура которых зависит как от степени окисления молибдена, так и от лигандного окружения [1]. Ранее нами было показано, что процесс окисления сульфатного биядерного аниона  $[Mo_2(SO_4)_4]^{4-}$  происходит с последовательным уменьшением кратности связи Mo–Mo с сохранением его структуры, что обусловлено наличием мостиковых сульфатных лигандов [2, 3]. Целью данной работы является установление промежуточных форм в процессе окисления аниона  $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ , структурно-близкого  $[Mo_2(SO_4)_4]^{4-}$ , но содержащего только терминальные хлоридные лиганды.

Комплекс  $K_4Mo_2Cl_8$  синтезировали по стандартной методике [4] и характеризовали с помощью РФА; чистота соединения, определенная методом потенциометрического титрования, составила 98.5%.

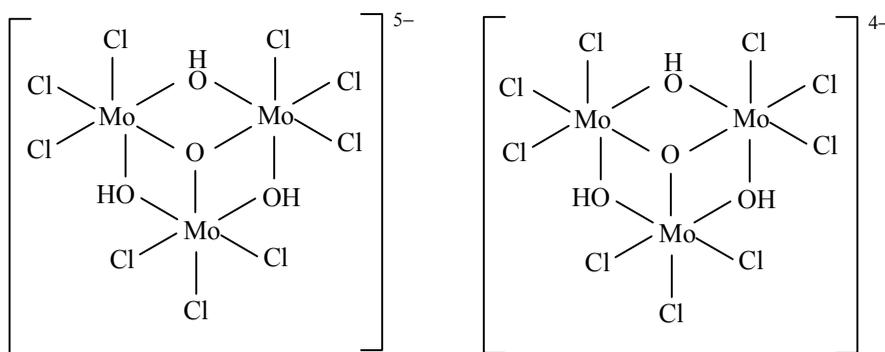
В 1 М. растворе соляной кислоты молибден в низших степенях окисления существует преиму-

щественно в форме хлоридных комплексов, но спектроскопические данные о таких формах в литературе отсутствуют. Тем не менее, было показано, что аква- и хлоридные комплексы молибдена в кислом растворе имеют близкие спектры поглощения в видимой области [1]. Таким образом, мы можем определить существующие в растворе формы комплексов на основе спектральных данных соответствующих аквакомплексов молибдена.

Постепенное добавление окислителя вызывает заметные изменения в спектрах поглощения растворов. При добавлении 2 экв.  $K_2Cr_2O_7$  наблюдаются полосы поглощения при 437 и 710 нм, что связано с формированием трехъядерных анионных форм  $[Mo_3(\mu^3-O)(\mu-OH)_3Cl_9]^{5-}$  и  $[Mo_3(\mu^3-O)(\mu-OH)_3Cl_9]^{4-}$  [1], структуры которых приведены на схеме 1.

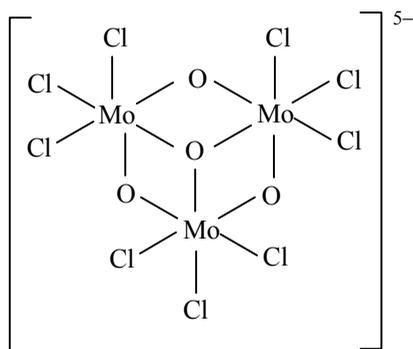
В первом анионе все атомы молибдена находятся в степени окисления +3 ( $Mo_3^{III}$ ), в то время как второй является гетеровалентным анионом  $Mo_2^{III}Mo^{IV}$ . При этом сохраняется полоса поглощения при 511 нм, соответствующая

Схема 1.



исходному аниону  $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ . При дальнейшем добавлении окислителя (4 экв.) исчезает  $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ , но тримерные формы сохраняются в растворе. При добавлении 6 экв. окислителя полосы поглощения  $Mo_3^{III}$  и  $Mo_2^{III}Mo^{IV}$  исчезают, и появляется малоинтенсивная полоса поглощения при 500 нм, которая соответствует аниону  $[Mo_3(\mu^3-O)(\mu-O)_3Cl_9]^{4-}$  [5] (схема 2).

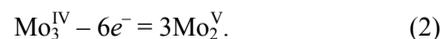
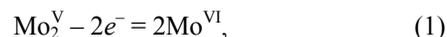
Схема 2.



При добавлении 8 экв. окислителя, происходит полное окисление молибдена до  $Mo^{VI}$ , который в растворе соляной кислоты существует в виде набора форм общего вида  $H_p(MoO_4)_q^{p-2q}$  [6] и не имеет выраженной полосы поглощения. Полосы в области 400 и 600 нм соответствуют солянокислым растворам  $Cr^{3+}$ .

На начальном участке кривой потенциометрического титрования наблюдается продолжительное падение потенциала, несмотря на то, что в систему вводится окислитель. Такое изменение потенциала связано с перестройкой структуры биядерного аниона на начальной стадии окисления, происходит разрушение четверной связи  $Mo-Mo$  в  $[Mo_2Cl_8]^{4-}$  и, как следствие, уменьшение восстановительного потенциала комплекса. После завер-

шения перестройки комплекса значение потенциала неуклонно возрастает. Также на кривой потенциометрического титрования наблюдаются два скачка, первый из которых происходит при добавлении 4 экв. окислителя, а второй при добавлении 8 экв. Первый скачок соответствует окислению исходного аниона  $[Mo_2Cl_8]^{4-}$  до  $Mo_3^{IV}$ , при этом потенциометрическим методом не удается детектировать формы с более низкими степенями окисления молибдена. Второй скачок соответствует переходу молибдена в высшую степень окисления  $Mo^{VI}$ . В отличие от многих процессов постадийного окисления молибденсодержащих соединений [1, 3], не удается детектировать форму, соответствующую  $Mo^V$ . Это, с одной стороны, связано с тем, что процесс окисления  $Mo^V$  (1) протекает быстрее, чем процесс его образования (2) [7].



С другой стороны, стандартный восстановительный потенциал пары  $Mo_3^{IV}/Mo^{VI}$ , определенный из кривой потенциометрического титрования и составляющий  $E_{298}^\circ(Mo^{VI}/Mo_3^{IV}) = 1.003 \pm 0.032$  В, достаточно велик, что свидетельствует о высокой стабильности формы  $Mo_3^{IV}$  в солянокислом растворе.

Таким образом, при окислении анионного биядерного кластера  $[Mo_2Cl_8]^{4-}$  бихроматом калия в солянокислом растворе происходит перестройка его структуры с образованием трехядерных оксо- и гидроксогалогенидных форм, содержащих атомы молибдена в степени окисления +3 и +4. Мы полагаем, что принципиальной причиной такой перестройки является отсутствие мостиковых лигандов, способных стабилизировать биядерные кластеры с разной кратностью связей  $Mo-Mo$ . При

этом форма  $\text{Mo}_3^{\text{IV}}$  является настолько устойчивой, что ее дальнейшее окисление приводит к  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , минуя весьма распространенное состояние молибдена в водных растворах  $\text{Mo}_2^{\text{V}}$ .

Комплекс  $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$  синтезировали по стандартной методике [4]. Навеску  $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$  растворяли в 1 М. деаэрированной соляной кислоте для получения 0.0119 М. раствора в расчете на атомы молибдена. Из полученного раствора готовили четыре образца, в которые добавляли 2, 4, 6 и 8 экв. 1 н. раствора бихромата калия в 1 М. соляной кислоте соответственно. Регистрацию электронных спектров поглощения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Потенциометрическое титрование 0.0119 М. солянокислого раствора  $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$  проводили путем непрерывного ввода 1 н. раствора бихромата калия в 1 М. соляной кислоте, фиксацию потенциала проводили с помощью иономера И-130 с использованием хлорсеребряного электрода сравнения.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sykes A.G. In: Molybdenum: The Element and Aqueous Solution Chemistry, Comprehensive Coordination Chemistry / Ed. G. Wilkinson. Oxford: Pergamon Press, 1987. Vol. 3. P. 1229.
2. Хрипун В.Д., Крапивин М.А., Суходолов Н.Г., Кондратьев Ю.В. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 12. С. 1975; Khripun V.D., Krapivin M.A., Sukhodolov N.G., Kondrat'ev Yu.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 12. P. 2393. doi 10.1134/S1070363214120068
3. Хрипун В.Д., Крапивин М.А., Суходолов Н.Г., Кондратьев Ю.В. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 1. С. 5; Khripun V.D., Krapivin M.A., Sukhodolov N.G., Kondrat'ev Yu.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 1. P. 5. doi 10.1134/S1070363216010023
4. Brencic J.V., Cotton F.A. // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9. N 2. P. 351. doi 10.1021/ic50084a036
5. Richens D.T., Sykes A.G. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21. N 1. P. 418. doi 10.1021/ic00131a076
6. Cruywagen J.J. // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19. N 2. P. 552. doi 10.1021/ic50204a055
7. Harmer M.A., Richens D.T., Soares A.B., Thornton A.T., Sykes A.G. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20. N 12. P. 4155. doi 10.1021/ic50226a025

# Restructuring The Structure of A Binuclear Cluster $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$ in The Oxidation Process in HCl Solution

M. A. Krapivin, N. S. Ivanov, Yu. V. Kondratiev, O. N. Pestova, and V. D. Khripun\*

St. Petersburg State University, Universitskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia

\*e-mail: v.khripun@spbu.ru

Received January 19, 2019; revised January 19, 2019; accepted January 24, 2019

Portion spectroscopic and continuous potentiometric titration of  $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$  with potassium bichromate in 1 M. hydrochloric acid solution was carried out. Intermediate forms of molybdenum compounds in the oxidation process were determined. It is shown that oxidation is accompanied by a restructuring of the complex with the formation of trinuclear oxo- and hydroxohalide anions of molybdenum. The standard reduction potential of the pair  $E_{298}^{\circ}(\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}_3^{\text{IV}}) = 1.003 \pm 0.032$  V was determined.

**Keywords:** molybdenum, cluster, potentiometry, electron spectroscopy