

2Л15. Изополи- и гетерополисоединения.

(Изополиоксометаллаты).

Эффективные ионные радиусы.

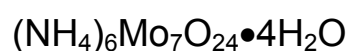
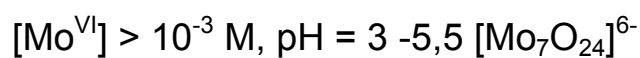
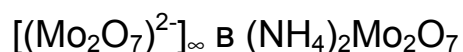
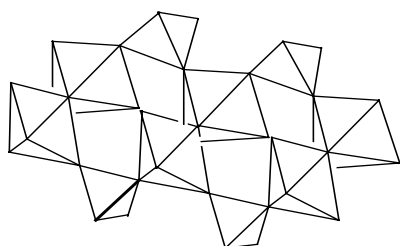
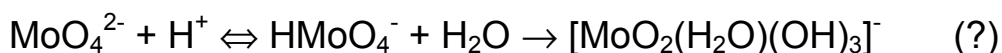
Ион	тетраэрич.радиус	октаэрич. радиус	координац.числа
Al³⁺	-	0,57	4, 6
V⁵⁺	0,49	0,68	4, 5, 6, 7
Nb⁵⁺	0,62	0,78	6
Ta⁵⁺	0,62	0,78	6
Mo⁶⁺	0,55	0,73	4, 6, 7
W⁶⁺	0,56	0,74	4, 6

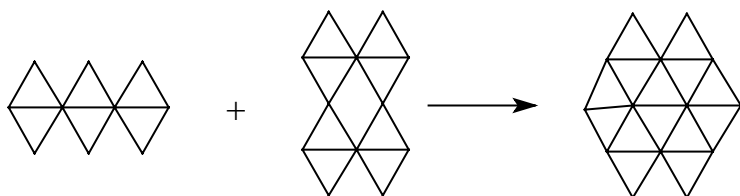


$$p = 8q - 2y + x \quad (p/q = z - \text{“кислотность” изополианиона}).$$

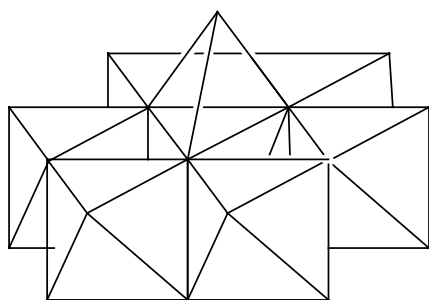
Изополимолибдаты, выделенные из раствора.

z	состав	строение
0	MoO ₄ ²⁻	тетраэдр
1,0	[Mo ₂ O ₇] ²⁻	дитетраэдр
1,0	[(Mo ₂ O ₇) ²⁻] _∞	цепи тетраэдров-октаэдров
1,14	[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻	семь соединенных октаэдров
1,20	[Mo ₁₀ O ₂₄] ⁸⁻	соединенные октаэдры
1,25	[Mo ₈ O ₂₆ (OH) ₂] ⁶⁻ ; [Mo ₈ O ₂₇] ⁶⁻ _∞	соединенные октаэдры
1,33	[(Mo ₃ O ₁₀) ²⁻] _∞	октаэдры
1,50	α, β-[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻	октаэдры

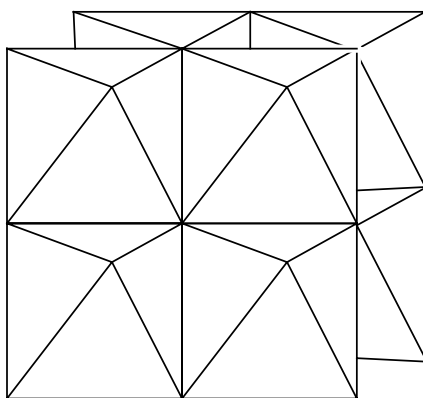




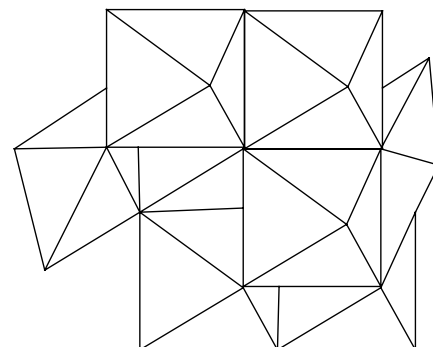
Схематическое строение $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$



$\alpha - \text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$



$\beta - \text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$

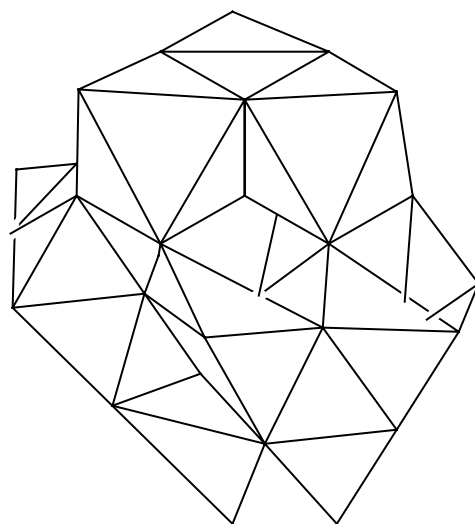
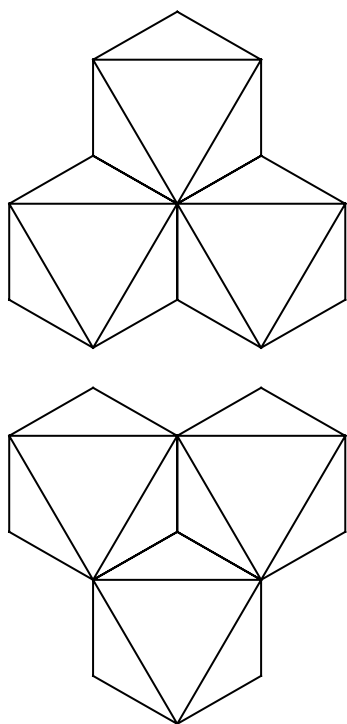


$\gamma - \text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$

Изополивольфрамат-анионы, выделенные из раствора.

Z	состав	строение
0	WO_4^{2-}	тетраэдр
0	$[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$	4 соединенных тетраэдра
1,14	$[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	октаэдры, аналогич. $\text{Mo}_2\text{O}_{24}^{6-}$
1,17	$[\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2]^{10-}$	12 октаэдров, 2H в полости
1,48	$\alpha - [\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$	ст-ра Кеггена, H в полости
1,50	$\beta, \alpha - [\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$	ст-ра Кеггена
1,60	$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	2x5 октаэдров, произв. M_6O_{19}
1,67	$[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$	6 октаэдров = M_6O_{19}

Гетерополианионы.



Элементы структуры Кеггена.

Структура Кеггена.

Соединения со структурой Кеггена (α -изомеры).

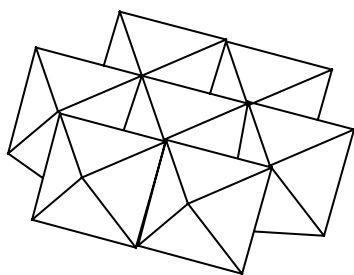
[XW₁₂O₄₀]ⁿ⁻: **X** = H, 2H, B, Al, Ga, Si, Ge, P, As, V(V), Cr(III), Mn(IV), Fe(III),
Co(III), Co(II), Cu(II), Cu(I), Zn, Se(IV), Te(IV), Sb(III).

[XW₁₂O₄₀]ⁿ⁻: **X** = Si, Ge, P, As, V(V), Ti(IV), Zr(IV), In, 2H, Mo(VI).

Межатомные расстояния в α -[M₁₂O₄₀]ⁿ⁻.

X	M	X-O _a	M-O _a	M-O _t	M...M μ_3 - O	M...M μ_2 - O
P	W	1,53	2,44	1,70	3,41	3,70
P	Mo	1,54	2,43	1,66	3,41	3,70
Si	W	1,63	2,38	1,68	3,42	3,68
Si	Mo	1,62	2,35	1,67	3,36	3,70
Ge	Mo	1,73	2,229	1,69	3,35	3,74
2H	W	-	2,26	1,70	3,32	3,69
Co ²⁺	W	1,92	2,14	1,71	3,25	3,73

ГПС со структурой Андерсена.



$[X(O_6)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$: X = Mn(II), Fe(II),
Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Al(III), Ga(III),
Cr(III), Fe(III), Rh(III).

Структура Андерсена.

$[XO_6Mo_6O_{38}]^{n-}$: X = Te(IV), I(VII).

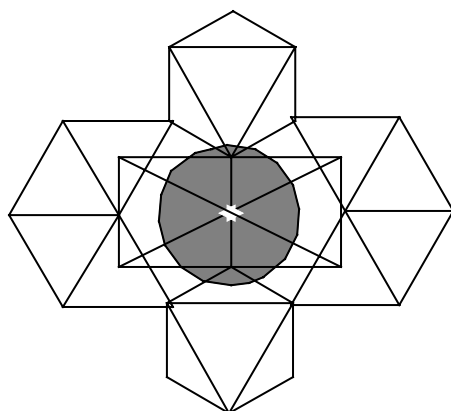
$[X(OH)_6W_6O_{18}]^{n-}$: X = Ni(II).

$[XO_6W_6O_{38}]^{n-}$: X = Mn(IV), Ni(IV),
Te(IV).

Межатомные расстояния (А) в анионах со структурой Андерсена.

анион	M-O _a	M-O _b	M-O _c	X-O	M...M
$[TeO_6Mo_6O_{18}]^{6-}$	1,71	1,94	2,29	1,93	3,29
$[IO_6Mo_6O_{18}]^{5-}$	1,71	1,92	2,34	1,89	3,31
$[Cr(III)(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$	1,71	1,94	2,29	1,97	3,33
-					
$[Ni(IV)O_6W_6O_{18}]^{8-}$	1,78	1,96	2,15	1,94	3,18
$[Mo(IV)O_6W_6O_{18}]^{8-}$	1,78	1,96	2,15	1,94	3,18
$[CoO_6]_3[Co_3O_{18}H_{12}]^{3-}$	1,80	1,89	2,04	1,92	2,93
	1,95		1,89		

ГПС с высокими координационными числами.



$[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$



центральный
атом -
к.ч.=12



12 биоктаэдров
MO₆

X = Ce^{IV}, Th^{IV}, U^{IV}

Окислительно-восстановительные свойства ГПС, в относительно
хлорсеребряного электрода (в скобках дано число e).

анион	$E_{1/2}$, в(не)	$E_{1/2}$, в (не)	$E_{1/2}$, в (не)	$E_{1/2}$, в (не)	$E_{1/2}$, в (не)
β -SiW ₉	-0,80 (2)	-0,90 (2)			
α -SiW ₁₁	-0,65 (2)	-0,91 (2)			
α -SiMo ₁₂	+0,25 (2)	+0,13 (2)	-0,06 (2)		
β -SiMo ₁₂	+0,35 (2)	+0,27 (2)	-0,13 (2)		
α -GeMo ₁₂	+0,36 (2)	+0,24 (2)	+0,06 (2)		
β -GeMo ₁₂	+0,50 (2)	+0,40 (2)	0,0 (2)		
β -PW ₉	-0,80 (2)	-0,89 (2)			
β -AsW ₉	-0,80 (2)	-0,90 (2)			
α -PMo ₁₂	+0,36 (2)	+0,22 (2)	-0,01 (2)	-0,15 (2)	
β -PMo ₁₂	+0,55 (2)	+0,37 (2)	-0,07 (2)		
α -AsMo ₁₂	+0,36 (2)	+0,24 (2)	+0,02 (2)	-0,13 (2)	-0,23 (2)
β -AsMo ₁₂	+0,58 (2)	+0,41 (2)	+0,10 (2)	-0,18 (2)	
α -P ₂ Mo ₁₈	+0,46 (2)	+0,34 (20)	+0,16 (2)	-0,14 (4)	
β -P ₂ Mo ₁₈	+0,53 (2)	+0,41 (2)	+0,22 (2)	-0,07 (4)	
α -As ₂ Mo ₁₈	+0,48 (2)	+0,36 (2)	+0,19 (2)	-0,17 (4)	
β -As ₂ Mo ₁₈	+0,55 (2)	+0,43 (2)	+0,25 (2)	-0,10 (4)	

Литература.

1. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", ч.3, 1969, стр. 364-373.
2. А.Поп, "Изополи- и гетерополиметаллаты", Новосибирск, "Наука", 1987.