

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.88:548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Na}_3[\text{TaO}_8] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ П. А. Абрамов^{1,2}, А. А. Шмакова^{1,2}, М. Н. Соколов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: abramov@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 18 августа 2016 г.

Медленная диффузия паров этилового спирта в раствор $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ в 30%-й перекиси водорода приводит к образованию бесцветных кристаллов $\text{Na}_3[\text{TaO}_8] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (1), состав и строение которых были установлены методом рентгеноструктурного анализа.

DOI: 10.15372/JSC20170426

Ключевые слова: тантал, натрий, пероксокомплекс, кристаллическая структура.

В водных растворах ниобий и тантал находятся при pH 7—14 в виде устойчивых шести-ядерных оксокомплексов $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, которые могут быть выделены в виде кристаллогидратов солей щелочных металлов [1]. В начале XX в. российскими химиками П.Г. Меликовым и Л.В. Писаржевским было обнаружено растворение таких солей в растворе перекиси водорода с образованием пероксотанталатов щелочных металлов [2]. В то же время при изучении свойств гидроксида тантала К. Болке [3] заметил, что он хорошо растворяется в щелочных растворах перекиси водорода. Это оказалось хорошим способом синтеза пероксотанталатов калия и натрия. Натриевая соль состава $\text{Na}_3[\text{TaO}_8] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ была синтезирована аналогичным образом [3]. Она образует твердые растворы с тетрапероксохроматом натрия $\text{Na}_3[\text{CrO}_8] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [4]. Ж.Е. Герше был получен тетрапероксотанталат аммония при растворении пятиоксида тантала в 30%-й перекиси водорода при нагревании [5]. К.И. Селезнева и Л.А. Нисельсон получали пероксотанталат аммония из пентахлорида тантала, 3—30%-й перекиси водорода и 26%-го водного раствора аммиака [6]. По методике [5] может быть получен $\text{Li}_3[\text{TaO}_8] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который устойчив до 50 °С, а при нагревании до 80 °С превращается в монопероксотанталат $\text{Li}_3[\text{TaO}_5] \times 7\text{H}_2\text{O}$ [7]. Тетрапероксотанталат рубидия был получен при добавлении избытка 3%-го раствора перекиси водорода к водному раствору гексатанталата рубидия $\text{Rb}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, содержащему избыток карбоната рубидия [8]. Аналогично был получен и тетрапероксотанталат цезия [8]. Таким образом, известен весь ряд тетрапероксотанталатов щелочных металлов и аммония [9]. Несмотря на известный состав и простое строение, кристаллическая структура тетрапероксотанталата натрия не была определена до сих пор.

Экспериментальная часть. Приборы и материалы: $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ был синтезирован по методике [10]. ИК спектры записаны на спектрометре Vertex 80. Спектры КР записаны на приборе Triplemate spectrometer (Spex, USA), оснащенный мультиканальным детектором LN-1340 PB (Princeton Instruments, USA).

Синтез $\text{Na}_3[\text{TaO}_8] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (1): 1 г (0,5 ммоль) $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ растворили при нагревании и перемешивании в 20 мл дистиллированной воды, затем к этому раствору медленно добавили 10 мл 30%-го раствора перекиси водорода. Для выделения аморфного продукта в жел-

Параметры водородных связей в кристаллической структуре комплекса **1**

D—H	$d(D—H)$, Å	$d(H…A)$, Å	$\angle DHA$, град.	$d(D…A)$, Å	A	Код симметрии
O1W—H1	0,675	2,116	170,45	2,784	O1	$[-x, -y, -z+1]$
O1W—H2	0,658	2,498	155,54	3,109	O6W	$[x, y-1, z]$
O2W—H4	0,599	2,121	146,42	2,641	O1B	
O2W—H4	0,599	2,258	157,75	2,821	O2A	$[-x, -y+1, -z]$
O2W—H3	0,696	2,103	170,20	2,792	O4W	$[x-1, y, z]$
O3W—H6	0,713	2,111	171,07	2,817	O2	$[x+1, y-1, z+1]$
O3W—H5	0,705	2,111	173,42	2,813	O7W	$[-x, -y+1, -z+1]$
O4W—H8	0,698	2,081	171,00	2,772	O7W	$[-x+1, -y+1, -z+1]$
O4W—H7	0,688	2,155	151,24	2,778	O1	$[-x+1, -y, -z+1]$
O5W—H10	0,648	2,217	157,85	2,828	O1B	$[x+1, y, z]$
O5W—H10	0,648	2,283	155,99	2,888	O2B	$[x+1, y, z]$
O5W—H9	0,814	1,992	168,86	2,795	O2W	$[-x+1, -y+1, -z+1]$
O6W—H12	0,660	2,115	171,76	2,769	O2	$[-x, -y+1, -z+1]$
O6W—H11	0,683	2,267	139,15	2,819	O1A	$[x+1, y, z+1]$
O6W—H11	0,683	2,015	154,22	2,647	O2A	$[x+1, y, z+1]$
O7W—H14	0,681	2,257	146,61	2,850	O1A	$[-x, -y+1, -z]$
O7W—H14	0,681	1,964	149,13	2,573	O2B	
O7W—H13	0,692	2,337	165,09	3,012	O6W	$[x-1, y+1, z-1]$

тый раствор можно добавить 50 мл этилового спирта, что вызывает выпадение белого осадка $\text{Na}_3[\text{TaO}_8] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, который отфильтровали и высушили на воздухе. Выход продукта 50 %. Для получения кристаллического продукта была использована медленная диффузия паров этилового спирта в полученный желтый раствор пероксидного комплекса тантала при охлаждении (2 °C). Продукт неустойчив при температуре выше 40 °C и требует хранения в холодильнике.

ИК (KBr, cm^{-1}): 3380 (с), 1638 (ср), 853 (с), 814 (с), 540 (с), 434 (с).

КР (cm^{-1}): 880 (с), 670 (ш), 560 (ш).

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения **1** установлено методом PCA по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Apex Duo, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150,0(2) К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ω - и ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов, поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [11]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELX 2014/7 в программе ShelXle [12]. Положения атомов водорода молекул воды уточнены по данным рентгеновского эксперимента, параметры водородных связей приведены в таблице. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в ICSD (Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, crysdata@fiz-karlsruhe.de) под номером 431820.

$\text{H}_{28}\text{Na}_3\text{O}_{22}\text{Ta}$ (**1**), сингония триклинная, $P-1$, $a = 7,6183(6)$, $b = 8,7622(6)$, $c = 9,1422(7)$ Å, $\alpha = 63,920(2)$, $\beta = 81,952(3)$, $\gamma = 69,759(2)^\circ$, $V = 514,23(7)$ Å³, $Z = 1$, $\mu = 5,50$ мм⁻¹, кристалл $0,08 \times 0,05 \times 0,04$ мм, область сбора данных по θ $2,5-27,5^\circ$, $-9 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 11$, $-11 \leq l \leq 11$, измерено отражений 5925, независимых 2376 ($R_{\text{int}} 0,029$) с $I \geq 2\sigma(I)$ 2375, уточняемых параметров 161, GOOF 1,02, $R1$ (по $|F|^2$ для отражений с $I \geq 2\sigma(I)$) 0,021, $wR2$ (по $|F|^2$ для всех отражений) 0,042, остаточная электронная плотность (мин/макс) $0,57/0,63$ е/Å³.

Результаты и их обсуждение. При медленном добавлении избытка 30%-й перекиси водорода к водному раствору $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ происходит его разогрев и появление желтой окраски, свидетельствующей об образовании пероксокомплекса в растворе. Быстрое высажива-

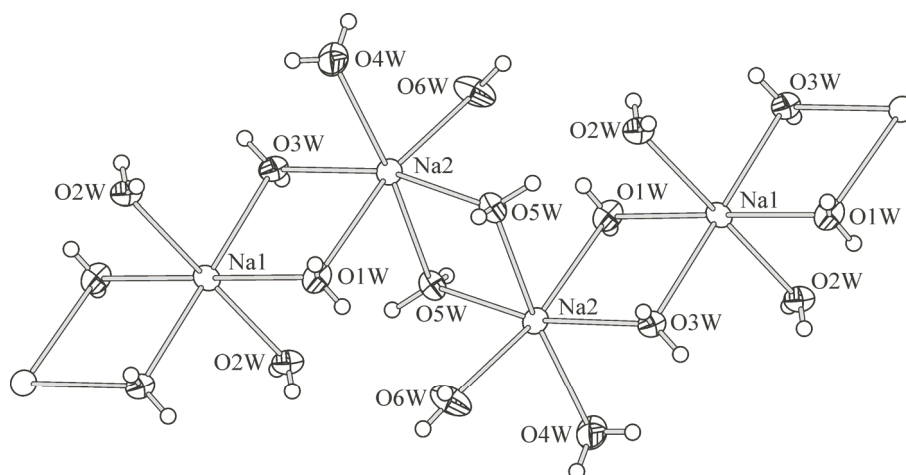


Рис. 1. Образование бесконечных цепочек из катионов натрия и молекул кристаллизационной воды в кристаллической структуре комплекса **1** (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности)

ние продукта добавлением этилового спирта при охлаждении приводит к выпадению белого осадка $\text{Na}_3[\text{TaO}_8] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Медленная же диффузия паров этилового спирта приводит к кристаллизации комплекса в виде сростков прозрачных призматических кристаллов. Строение и состав комплекса были определены методом PCA. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. $P-1$) и изотипно $\text{Na}_3[\text{NbO}_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [13], структура которого не депонирована в ICSD. В кристаллической структуре катионы натрия связаны мостиковыми молекулами кристаллизационной воды в бесконечные цепочки, направленные вдоль кристаллографического направления $[010]$ (рис. 1). В пространстве между цепочками находятся анионы пероксотанталата и молекулы кристаллизационной воды, не связанные с катионами натрия. В кристаллической структуре анион пероксотанталата $[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ имеет две различные ориентации (рис. 2), поскольку атом тантала находится в центре инверсии, а точечная группа симметрии комплекса — D_2 . Это типичное проявление эффекта "тяжелого" атома, когда симметрия лигандного окружения подавляется симметрией упаковки центров тяжести, локализующихся в центральном атоме комплекса при значительной разнице в электронной плотности на лигандах и центральном атоме. Такие эффекты были описаны ранее для комплексов с хиральными карбоновыми кислотами [14, 15]. Решение структуры в пр. гр. $P1$ не снимает разупорядочения координаци-

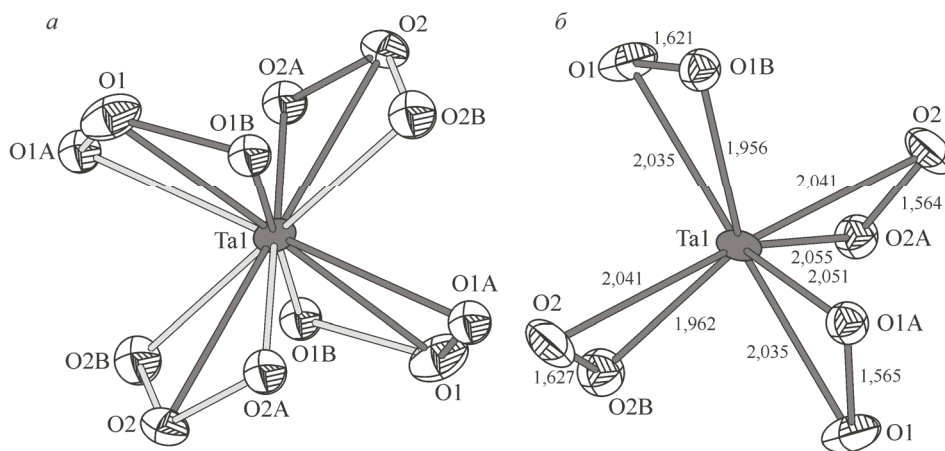


Рис. 2. Разупорядочение аниона $[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ в кристаллической структуре комплекса **1** (а); длины связей в анионе пероксотанталата (б)

онной сферы, что подтверждает реальность данного эффекта. Аналогичная ситуация наблюдается и в структуре $\text{Na}_3[\text{NbO}_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [13], но авторы связывают данный факт с образованием водородных связей между сольватными молекулами воды и пероксидными лигандами комплексного аниона. В структуре $\text{Na}_3[\text{TaO}_8] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ также наблюдается образование сильных водородных связей между молекулами воды и пероксотанталат-анионом (см. таблицу). Как видно из таблицы, водородные связи образуются как с упорядоченными атомами кислорода (O1 и O2), так и с атомами кислорода в обоих положениях пероксотанталат-аниона (O1A, O2A и O1B, O2B соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 15-33-20651.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nuytan M., Alam T.M., Bonhomme F. et al. // J. Clust. Sci. – 2006. – **17**. – P. 197.
2. Меликов П.Г., Писаржевский Л.В. // Зап. импер. АН. – 1900. – Сер. 8. – **9**, № 8. – С. 1.
3. Balke C.W. // J. Am. Chem. Soc. – 1905. – **27**. – P. 1140.
4. Boehm G. // Z. Kristallogr. – 1926. – **63**. – P. 319 – 322.
5. Guerchais J.E. // C. r. Acad. Sci. – 1964. – **259**. – P. 2647.
6. Селезнева К.Н., Нисельсон Л.А. // Журн. неорганической химии. – 1968. – **13**. – С. 89.
7. Guerchais J.E. // C. r. Acad. Sci. – 1965. – **260**. – P. 2907.
8. Balke C.W., Smith E.F. // J. Am. Chem. Soc. – 1908. – **30**. – P. 1637.
9. Вольнов И.И. Пероксокомплексы ванадия, ниобия и тантала. – М.: Наука, 1987.
10. Abramov P.A., Abramova A.M., Peresypkina E.V. et al. // J. Struct. Chem. – 2011. – **52**. – P. 1012.
11. Bruker. SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2001.
12. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. – 2011. – **44**. – P. 1281.
13. Passoni L.C., Siddiqui M.R.H., Steiner A., Kozhevnikov I.V. // J. Mol. Cat. A: Chem. – 2000. – **153**. – P. 103.
14. Sokolov M.N., Adonin S.A., Virovets A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – **395**. – P. 11.
15. Slawin A.M.Z., Woollins J.D., Zhang Qingzhi // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2001. – P. 621.