

Е. А. НИКИТИНА

**О ВЫСОКОЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФОРНОМОЛИБДАТАХ НАТРИЯ***(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 17 XII 1939)*

Вопрос об основности предельных насыщенных гетерополикислот оживленно обсуждается в научной литературе<sup>(1)</sup>, начиная с 80-х годов прошлого столетия, и служит объектом для создания многочисленных теорий строения гетерополисоединений также и в последнее время [Паулинг<sup>(2)</sup>, Кеггин<sup>(3)</sup>, Яндер<sup>(4)</sup> и др.]. Однако подавляющее большинство существующих теорий строения гетерополисоединений не имеет под собой сколько-нибудь надежного экспериментального обоснования.

Мы предприняли систематическую проверку теорий Миолати-Розенгейма-Пфейффера<sup>(5)</sup>, постулирующих семиосновность гетерополикислот с комплексообразователем фосфором; в качестве объекта для исследования был взят трехзамещенный фосфорномолибдат натрия  $\text{Na}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; эта соль, как видно из ее формулы, является кислой солью (Розенгейм); с точки зрения рентгенокристаллографических теорий Паулинга и Кеггина эта соль средняя и формула ее:  $\text{Na}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Действуя на фосфорномолибдат натрия вычисленным по уравнению  $\text{Na}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_4\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] + \text{H}_2\text{O}$  количеством едкого натра, мы получили четырехзамещенную соль. Из четырехзамещенной соли, действуя на последнюю также взятым по расчету количеством едкого натра, мы получили пятизамещенную соль  $\text{Na}_5\text{H}_2[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и т. п.

В результате серии таких последовательно проведенных замещений, вопреки всем теоретическим положениям, мы получили ряд солей фосфорномолибденовой кислоты, в которых 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 атомов водорода были замещены на натрий. Все полученные соли прекрасно кристаллизуются; они сильно растворимы в воде; водные растворы их обнаруживают кислую реакцию; соли имеют золотисто-желтую окраску, характерную для иона фосфорномолибденовой кислоты. 11-замещенный фосфорномолибдат натрия мало устойчив и разложился приблизительно через  $1\frac{1}{2}$  месяца хранения. При попытке заместить натрием двенадцатый атом водорода фосфорномолибденовой кислоты был констатирован распад гетерополианиона на ингредиенты, что сопровождалось изменением реакции раствора, которая приобрела щелочной характер.

В качестве продуктов распада 11-замещенного фосфорномолибдата натрия при определенных условиях кристаллизации были выделены парамolibдат и двузамещенный фосфат натрия. Дальнейшее изучение продуктов распада фосфорномолибдатов продолжается.

Состав 11-замещенного фосфорномолибдата натрия может быть выражен формулой  $\text{Na}_{11}\text{Hx}[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; появление щелочной реакции при замещении 12-го атома водорода и сила фосфорномолибденовой кислоты ( $\text{pH} = 2,24$ ;  $[\text{H}^+] = 5,8 \cdot 10^{-3}$ )<sup>(6)</sup> дают возможность предположить, что она имеет еще  $\text{H}^+$ , способные замещаться металлом, но чувствительность гетерополианиона по отношению к  $\text{OH}^-$ , характерная для всех представителей этого класса, делает полное замещение  $\text{H}^+$  сильным основанием ( $\text{Na}^+$ ) неосуществимым.

Предложенная нами формула  $\text{Na}_{11}\text{Hx}[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  стоит в противоречии с понятием валентности, но это не первый случай в химии комплексных соединений<sup>(7)</sup>.

Пути к ее обоснованию лежат в особенностях чрезвычайно сложного строения внутренней сферы гетерополианионов, а также в поляризационных представлениях. К этому вопросу мы подходим в следующем сообщении.

Институт общей и неорганической химии  
Академия Наук СССР

Поступило  
17 XII 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Journ. prakt. Chem., [2], **22**, 418 (1880); ZS. anorg. Chem., **100**, 325 (1917); Lieb. Ann., **245**, 45 (1888); ZS. anorg. Chem., **4**, 138 (1893); Успехи химии, т. 8, вып. 6, 889 (1939). <sup>2</sup> Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 2868, 1010 (1939). <sup>3</sup> Proc. Roy. Soc., A, **144**, 75 (1934); Journ. Chem. Soc., London, 575 (1935); Helv. Chim. Acta, **5**, 1076 (1934); <sup>4</sup> Koll.-Beihefte, **41**, 1 и 297 (1934). <sup>5</sup> Journ. prakt. Chem., [2], **77**, 419 (1908); ZS. anorg. Chem., **100**, 320 (1927); ZS. anorg. Chem., **105**, 26 (1919). <sup>6</sup> Abegg Handb., **4**, 1002 (1921). <sup>7</sup> Chem. Reviews, **23**, 65 (1938); Черняев, Успехи химии, т. 6, 1171 (1936).