

Член-корреспондент АН СССР Викт. И. СПИЦЫН и И. Д. КОЛЛИ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Гетерополисоединения характеризуются значительным содержанием воды, природа связи которой мало изучена.

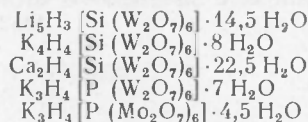
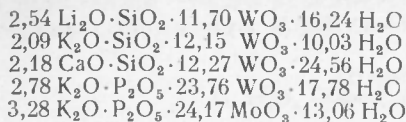
Согласно данным Мариньяка (1) и Г. Н. Вырубова (2), кремневольфрамовая кислота быстро обезвоживается в интервале температур 150—250°. Однако последние два моля воды удаляются лишь при температуре 350—370°, после чего препарат разлагается на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{WO}_3$ . Е. А. Никитина и А. С. Кокурина (3) нашли, что обезвоживание кремневольфрамовой кислоты и ее солей в атмосфере водорода происходит выше 400—500°. Фосфорновольфрамовая кислота, по данным М. Н. Соболева (4), при 200° еще устойчива, хотя и теряет около  $\frac{3}{4}$  содержащейся в ней воды. Полное обезвоживание происходит только при температуре красного каления.

Мы исследовали процесс изобарического обезвоживания кремневольфрамов лития, калия и кальция, а также фосфорновольфрамата и фосфорномолибдата калия на приборе, представлявшем собой несколько видоизмененные весы Мак-Бена. Навеска соли порядка 0,1 г была подвешена в чашечке на кварцевой спирали внутри стеклянной трубки. Через прибор пропусклся со скоростью 4 л/час воздух, насыщенный парами воды при температуре 20° ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 17,5$  мм). Наблюдение за положением чашечки производилось с помощью короткофокусной зрительной трубы, объектив которой был снабжен шкалой. Цена деления последней, в зависимости от диаметра нити спирали, составляла 0,20—0,35 мг. Спираль градуировалась в интервале температур, соответствовавшем условиям опыта.

Для нагревания от 25 до 100° прибор помещался в термостат. При проведении опытов в условиях температур 100—600° нагревание производилось с помощью нихромовой проволоки, которая была намотана непосредственно на трубку из молибденового стекла с соответствующей теплоизоляцией.

Состояние равновесия, обнаруживаемое постоянством веса, достигалось через 8—10 час. На основании опытов строились кривые изобарического обезвоживания солей. По оси абсцисс откладывалась температура, а по оси ординат — количество воды в молях, приходящееся на 1 моль безводной соли, содержащей 1 атом комплексообразователя (кремния или фосфора).

Состав изученных нами гетерополисоединений, согласно произведенным анализам, был следующий:



Кремневольфрамат лития при 25° поглощал влагу из пропускаемого воздуха, и содержание воды в препарате повышалось до 28 молей. Разложение этого гидрата начинается при температуре 35°, а при 50° содержание воды вновь достигает 16 молей. Однако трудно допустить существование определенного соединения указанного состава, так как

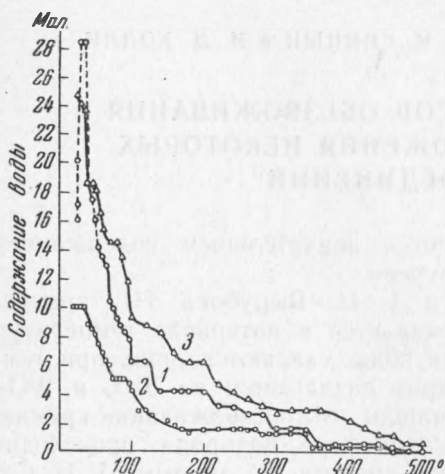


Рис. 1. Обезвоживание кремневольфраматов лития (1), калия (2) и кальция (3)

резкое падение кривой обезвоживания продолжается до 100° (см. рис. 1). Далее идет ступенчатая потеря воды, причем можно установить наличие по крайней мере трех гидратов, содержащих 4, 1,5 и 0,5 H<sub>2</sub>O. Последние 0,5 моля воды удерживаются в продолжение наибольшего интервала температур (360—440°).

Кривые обезвоживания кремневольфрамата, фосфорновольфрамата и фосфорномолибдата калия (см. рис. 1 и 2) весьма сходны между собой: до 100° имеет место интенсивная потеря воды, причем у кремневольфрамата можно предположить существование 10- и 5-водного гидрата, а у фосфорновольфрамата — 12- и 8,5-водной соли. После 100° уда-

ление воды замедляется. Дальнейшее обезвоживание кремневольфрамата идет в три, фосфорновольфрамата и фосфорномолибдата — в две стадии. Остаточное количество воды удерживается всеми тремя солями в большом интервале температур. Кремневольфрамат калия наиболее прочно связывает 0,5 моля воды (350—460°), а фосфорновольфрамат и фосфорномолибдат калия — 1 моль (последние в промежутке температур, соответственно, 240—480° и 180—400°).

Кривая обезвоживания кремневольфрамата кальция (см. рис. 1) несколько отличается от предыдущих. Область непрерывного удаления воды продолжается до 280°, когда содержание воды достигает 3 молей. Это количество воды удерживается до 360°. Затем наблюдается плавный переход в гидраты, содержащие 1 и 0,5 H<sub>2</sub>O. Область устойчивости последних невелика (соответственно, 440—460° и 480—500°).

Сравнение результатов исследования указанных солей показывает, что у фосфорновольфрамата и фосфорномолибдата остаточное количество воды удерживается более прочно, чем у кремневольфраматов. Замена калия на литий, ион которого обладает более сильным поляризующим действием, соответствует уменьшению прочности связи воды. Такое же действие оказывает увеличение заряда катиона при переходе от калия к кальцию. Фосфорномолибдат калия обезвоживается легче, чем фосфорновольфрамат, и область существования последнего гидрата у него короче.

Количество остаточной, наиболее трудно отщепляемой воды соответствует тому, что 1 или 2 атома водорода находятся в координационной

структуре изученных веществ в особом положении и, возможно, входят в состав комплексного ядра соединения.

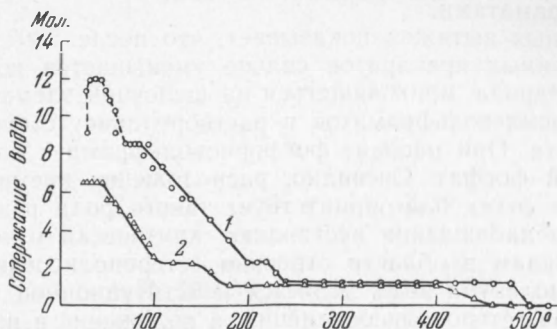


Рис. 2. Обезвоживание фосфорновольфрамата калия (1) и фосфорномолибдата калия (2)

Одновременно с обезвоживанием гетерополисоединений мы изучали действие воды на остаток от их нагревания, пользуясь методом, применявшимся для изучения изополивольфраматов (5). Растворимая часть и нерастворимый остаток подвергались анализу. Обработка водой производилась при комнатной температуре в течение 12 часов.

Исследование таким методом кремневольфраматов лития, калия и кальция, а также фосфорновольфрамата натрия состава  $2,18\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 23,94\text{WO}_3 \cdot 34,63\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Na}_2\text{H}_5[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , показало, что после нагревания до 200° кремневольфрамат лития дает небольшой нерастворимый остаток. У кремневольфраматов калия и кальция частичный распад становится заметным при 300°, а в случае фосфорновольфрамата натрия — только выше 300° (см. рис. 3).

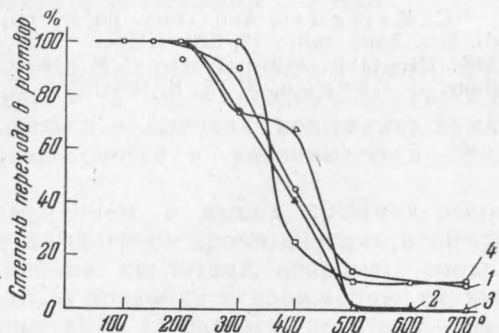


Рис. 3. Действие воды на гетерополисоединения, прокаленные при различной температуре. 1 — кремневольфрамат лития, 2 — кремневольфрамат калия, 3 — кремневольфрамат кальция, 4 — фосфорновольфрамат натрия

фосфорновольфрамата натрия — только

Таблица 1

Изменение состава растворимой части гетерополисоединений в результате прокаливания

Изученные соединения	Т-ра обезвоживания в °С	Соотношения окислов $\text{Me}_2\text{O} : \text{WO}_3$ в гетерополисоединениях	
		исходная соль	растворимая часть обезвож. соли
Кремневольфрамат лития . . . . .	700	1 : 4,6	1 : 1,5
Кремневольфрамат калия . . . . .	500	1 : 5,8	1 : 2,0
Фосфорновольфрамат натрия . . . . .	600	1 : 11,0	1 : 3,0

Эти данные подтверждают сделанный выше вывод о большей устойчивости в термическом отношении фосфорновольфрамов по сравнению с кремневольфраматами.

Анализ водных вытяжек показывает, что после  $500^{\circ}$  в растворимой части обезвоженных препаратов сильно уменьшается количество вольфрамового ангидрида, приходящегося на щелочной элемент (см. табл. 1).

В случае кремневольфрамов в растворе присутствует силикат щелочного элемента. При распаде фосфорновольфрамата натрия образуется растворимый фосфат. Очевидно, расположение кремния или фосфора в изученных солях благоприятствует такого рода реакции.

Изложенные наблюдения заставляют критически огнестись к существующим взглядам в области строения гетерополисоединений. Весьма вероятно, что молекула воды является конституционной частью координационного ядра гетерополисоединений, а положение в них кремния или фосфора по отношению к катиону наружной сферы до известной степени сближается с положением вольфрама и молибдена.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 I 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Maignas, *Ann. chim. phys.*, (4), **3**, 46 (1864). <sup>2</sup> Г. Н. Вырубов, *Bull. Soc. franç. min.*, **19**, 229 (1896). <sup>3</sup> Е. А. Никитина и А. С. Кокурина, *ЖОХ*, **21**, 1181, 1395 (1951). <sup>4</sup> М. Н. Соболев, *ЖРФХО*, **28**, 186 (1896). <sup>5</sup> Викт. И. Спицын, *ЖОХ*, **8**, 869 (1938).