

Член-корреспондент АН СССР ВИКТ. И. СПИЦЫН и Е. А. ТОРЧЕНКОВА

**ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА К ИЗУЧЕНИЮ СТРОЕНИЯ
АКВОПОЛИ- И ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ**

Обычным методом получения гетерополисоединений является подкисление растворов, содержащих соль металлического кислотообразующего элемента (например, щелочной вольфрамат) и соль кислоты, образованной неметаллическим элементом (фосфат, силикат или др.). В тех же условиях нормальные вольфраматы переходят в акваполисоединения типа пара-вольфраматов и мета-вольфраматов. Неоднократно высказывалось мнение о том, что гетерополисоединения по своему химическому строению сходны с мета-вольфраматами (1).

В данном исследовании изотопный обмен при помощи радиоактивного изотопа вольфрама (W^{185}) был применен для изучения механизма образования акваполи- и гетерополисоединений и относительной прочности их анионов в растворах. Радиохимическая чистота использованного препарата вольфрама-185 была проверена измерением его периода полураспада ($T = 73,2$ дня) и максимальной энергии β -излучения (0,43 Мэв).

Исходя из нормального вольфрамата натрия, обычного или содержавшего радиоактивный изотоп, были получены стабильный и меченый пара-вольфрамат натрия состава $Na_5H_5 [H_2(WO_4)_6] \cdot 10H_2O$, меченый мета-вольфрамат натрия состава $Na_6H_4 [H_2(W_2O_7)_6] \cdot 27H_2O$ и следующие гетерополисоединения (наличие радиоактивного индикатора отмечено звездочкой).

Состав соединения в окислах	Ближайшая координационная формула
2,13 $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 11,50 WO_3$ 14,01 H_2O	$Na_4H_4 [Si(W_2O_7)_6] \cdot 12 H_2O$
14,5 $H_2O \cdot SiO_2 \cdot 11,85 W_2O_7$	$H_8 [Si(W_2O_7)_6] \cdot 10,5 H_2O$
2,18 $Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 23,94 WO_3 \cdot 34,63 H_2O$	$Na_2H_5 [P(W_2O_7)_6] \cdot 15 H_2O$
40,54 $H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24,72 WO_3$	$H_7 [P(W_2O_7)_6] \cdot 16,5 H_2O$

После проведения опыта изотопного обмена анион одного из исследуемых веществ выводился в осадок и определялась удельная активность содержащегося в нем вольфрама. Сопоставление с удельной активностью, вычисленной для состояния равнораспределения радиоактивного вольфрама, позволяло подсчитать степень обмена.

Осаждению, как правило, подвергался исходный нерадиоактивный анион. Вольфрам выделялся из осадка в форме вольфрамового ангидрида, который сплавлением с вычисленным количеством Na_2CO_3 переводился в нормальный вольфрамат. Последний растворялся в воде. Измеренный объем раствора испарялся на специальной кассете, после чего производилось определение радиоактивности осадка на счетной установке. Для отдельных измерений активности средняя ошибка,

вызванная статистическими причинами, составляла 5%, а неточность вследствие различий в приготовлении образцов для счета в среднем 8%.

В первую очередь был изучен изотопный обмен вольфрама между подкисленным раствором нормального вольфрамата и пара-вольфраматом натрия. Растворы Na_2WO_4 и неактивного пара-вольфрамата натрия, доведенные добавлением большого количества HNO_3 до определенного значения pH, сливались вместе и выдерживались заданное время при постоянной температуре. В расчете на вольфрам концентрация растворов нормального вольфрамата составляла 0,02—6 мг/мл, а пара-вольфрамата 4—20 мг/мл.

Превращение нормального вольфрамата в пара-вольфрамат мы обнаруживали выделением в осадок малорастворимого смешанного пара-вольфрамата натрия — цезия, который имеет, по нашим исследованиям, состав $\text{Na}_2\text{Cs}_3\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и захватывает из раствора за счет адсорбции не более 0,5—0,8% Na_2WO_4 .

Оказалось, что обмен вольфрама между подкисленным нормальным вольфраматом и пара-вольфраматом не происходит моментально. Таким образом, при pH 6,8, соответствующем области существования пара-вольфрамата, это соединение не образуется сразу (см. табл. 1).

Таблица 1

Скорость превращения Na_2WO_4 в пара-вольфрамат (температура 25°, pH 6,8)

Время реакции	Переход вольфрама-185 из Na_2WO_4 в пара-вольфрамат в %
5 мин.	4,4—2,6 (средн. 3,5)
1 час	9,7—10,8 (" 10,2)
24 час.	20,6—15,4 (" 18,0)
268 час.	55,6—74,4 (" 65,0)

Таблица 2

Влияние pH на скорость превращения Na_2WO_4 в пара-вольфрамат (температура 25°, продолжительность реакции 5 мин.)

pH раствора	Переход вольфрама-185 из Na_2WO_4 в пара-вольфрамат в %
6,8	3,0; 4,5 (средн. 3,7)
5,8	22,5; 18,1 (" 20,3)
5,1	28,4; 28,2 (" 28,3)
1,5	61,0; 49,4 (" 55,2)

Как следует из дальнейшего, изотопный обмен вольфрама между пара-вольфраматом и продуктом, образующимся при подкислении Na_2WO_4 , происходит гораздо быстрее, чем получается этот продукт. Отсюда можно заключить, что при температуре 25° за короткий промежуток времени (5 мин.—1 час) из

Таблица 3

Влияние температуры на скорость превращения Na_2WO_4 в пара-вольфрамат (pH 6,8—7,0)

Т-ра в °	Продолжит. реакции в час.	Переход вольфрама-185 из Na_2WO_4 в пара-вольфрамат в %
25	1	3,5
50	1	25,9
25	24	18,0
50	8	52,0

Na_2WO_4 образуется обменивающегося продукта 3—10%, а через 268 час. 65%. Подобное поведение заставляет критически отнестись к взглядам, развивавшимся Яндером (2) и Суше (3) о механизме образования пара-вольфрамата в растворе, согласно которым при pH, равном 6—8, нормальный вольфрамат-ион, связывая ионы водорода, мгновенно переходит в анион гексавольфрамата $(\text{HW}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})^{-6}$, соответствующий пара-вольфрамату.

Превращение Na_2WO_4 в продукт, обменивающийся с пара-вольфраматом, ускоряется при низких значениях pH и замедляется при переходе к нейтральной среде (см. табл. 2). Одновременно следует сделать вывод, что нормальный вольфрамат-ион очень медленно обменивается атомами вольфрама с пара-вольфрамат-ионом.

При повышении температуры скорость перехода Na_2WO_4 в паравольфрамат увеличивается (см. табл. 3).

Для исследования изотопного обмена между подкисленным раствором Na_2WO_4 и гетерополисоединениями были применены растворы кремневольфрамата и фосфоровольфрамата натрия с концентрацией (в расчете на вольфрам) 10—20 мг/мл. Опыты показали, что в кислой среде Na_2WO_4 обменивается вольфрамом с обоими изученными гетерополисоединениями. Кремневольфрамат натрия при pH 4,5 и температуре 25° за несколько часов (5—24) полностью обменивается вольфрамом с подкисленным раствором Na_2WO_4 . Поэтому пришлось поставить аналогичные опыты в условиях более высокого значения pH, чтобы замедлить образование паравольфрамата. При pH 6,1 обмен вольфрама идет с умеренной скоростью (см. табл. 4).

Повышение pH до 6,8 еще больше замедляет обмен (см. табл. 5).

Таким образом, нужно заключить, что нормальный вольфрамат-ион не обменивается вольфрамом с гетерополианионами. Обмен идет с гексавольфрамат-анионом паравольфраматов, который, возможно, и является структурной единицей гетерополианионов.

Опыты с фосфоровольфраматом натрия и подкисленным раствором Na_2WO_4 показали, что при pH 1,8 (25°) изотопный обмен вольфрама

Таблица 5

Влияние pH на скорость изотопного обмена вольфрама между подкисленным раствором Na_2WO_4 и кремневольфраматом натрия (температура 25°)

Продолжит. обмена в час.	pH	Степень обмена вольфрама в %
24	6,1	15,4; 11,9 (средн. 13,6)
14	6,8	7,3; 9,4 (" 8,4)
77	6,1	63,3
60	6,8	10,8; 10,3 (" 10,5)
480	6,8	19,6; 19,5 (" 19,5)

Таблица 4
Изотопный обмен вольфрама между подкисленным раствором Na_2WO_4 и кремневольфраматом натрия (температура 25°, pH 6,1)

Продолжит. обмена	Степень обмена вольфрама в %
5 мин.	1,7; 1,9 (средн. 1,8)
1 час	4,0; 3,8 (" 3,9)
24 час.	15,4; 11,4 (" 13,4)
77 час.	63,3

идет с большой скоростью и составляет за 1 час 85—90%. Паравольфрамат, меченный вольфрамом-185 и выделенный из раствора в виде кристаллов, вступает в обмен с фосфоровольфраматом заметно медленнее, чем подкисленный раствор Na_2WO_4 , т. е. свежееобразовавшийся паравольфрамат. При pH 2,25 за 24 часа обмен проходит только на 28%.

Для проведения изотопного обмена между двумя гетерополисоединениями были применены фосфоровольфраматная и радиоактивная кремневольфраматная кислоты. Опыты проводились при различных значениях pH (1,8; 4,4; 5,67). Фосфоровольфраматная кислота после опыта осаждалась

в виде калийной соли (кремневольфрамат калия растворим). Адсорбции радиокомпонента на осадке фосфоровольфрамата калия не наблюдалось.

При pH 1,8 и температуре 25° обмен протекает примерно на 20%, независимо от времени взаимодействия (5 мин.—240 час.). Причина этого нуждается в дополнительном исследовании. Возможно, что в обмен способна вступать только часть атомов вольфрама из гетерополианиона. Кипячение позволяет повысить степень обмена до 30%

за 3 часа и до 50% в течение 16 час. Здесь повидимому, уже имеет место частичный распад соединений. При pH 4,4 обмен идет быстрее: около 80% за 5 мин., 100% за 1 час. Повидимому, продукты частичного разложения гетерополикислот обмениваются легче атомами вольфрама.

Из приведенных опытов можно сделать вывод, что изотопный обмен аддендами внутренней сферы может происходить между двумя гетерополианионами. Обмен увеличивается при частичном распаде гетерополисоединений.

Весьма интересные результаты дали опыты изотопного обмена вольфрама между фосфоровольфрамовой кислотой и меченым мета-вольфрамом натрия. При pH 1,3, когда оба соединения вполне устойчивы, обмена в пределах ошибок опыта не наблюдалось даже по истечении 72 час. (см. табл. 6). В менее кислой среде (pH 6,3) обмен начинает идти, однако, несомненно за счет частичного разложения исходных веществ.

Приведенные опыты показывают, что характер связи аддендов внутренней сферы в мета-вольфраматионе и фосфоровольфрамовой кислоте весьма различен. Может быть, имеются и различия в химическом

Таблица 6
Изотопный обмен вольфрама между мета-вольфрамом натрия и фосфоровольфрамовой кислотой (температура 25°, pH 1,3)

Продолжит. опыта	Степень обмена вольфрама в %
5 мин.	0; 9,8 (средн. 4,9)
1 час	4,6; 0 (" 2,3)
24 час.	5,8; 1,0 (" 3,4)
72 час.	0; 0 (" 0)

строении координированных анионов.

Метод изотопного обмена позволяет заключить, что между паравольфраматами и гетерополисоединениями имеется генетическая связь. В этом отношении мета-вольфраматы, повидимому, отличаются от гетерополисоединений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Соболев, ЖРФХО, 28, 186 (1896); Н. Сораух, Bull. Soc. chim. France [4], 13, 820 (1913). ² G. Jander, D. Mojert, Zs. anorg. allg. Chem., 180, 129 (1929); G. Jander, K. F. Jahrg, ibid., 194, 383 (1930). ³ P. Souchay, Ann. chim., 18, 84 (1943); 20, 75 (1945).