Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 2

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР ВИКТ. И. СПИЦЫН и Ю. И. БЫКОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

В. И. Спицын и Е. А. Торченкова (1) применили радиоактивный изотоп вольфрама (W^{185}) для изучения механизма образования и относительной прочности аквополи- и гетерополисоединений этого элемента. Ими было установлено, что образование аквополисоединений в подкисленном растворе Na_2WO_4 происходит с измеримой скоростью; обмен вольфрама между нормальным вольфраматом и паравольфраматом совершается медленно, а между паравольфраматом и гетерополисоединениями мгновенно. В то же время обмен между метавольфраматом натрия и гетерополисоединениями практически не наблюдается. Отсюда авторы сделали вывод о том, что паравольфрамат-ион может играть важную роль в качестве структурной единицы гетерополивольфраматов. Обмен аддендов внутренней сферы между двумя гетерополисоединениями происходит лишь частично, независимо от времени взаимодействия. Это позволяет высказать предположение о неравноценности атомов вольфрама в гетерополианионе.

Настоящее исследование распространено на некоторые другие комплексные соединения вольфрама, а также гетерополисоединения молибдена. Работа проводилась при помощи радиоактивных изотопов молибдена (Mo^{99}), вольфрама (W^{185}) и фосфора (P^{32}). Пользуясь мечеными препаратами $\overset{*}{M}oO_3$ и $Na_2\overset{*}{W}O_4$, были приготовлены нормальный молибдат натрия, $Na_2\overset{*}{M}oO_4$, фосфорновольфрамат натрия, $Na_2H_5[P(\overset{*}{W}_2O_7)_6]\cdot 16H_2O$, лютеофосфорновольфрамат натрия, $Na_3[PW_9O_{31}]\cdot 20H_2O$, препараты неактивного и меченого по фосфору фосфорномолибдата натрия и кремнемолибденовая кислота. Состав синтезированных соединений приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав полученных гетерополисоединений

№№ препаратов	Найденное соотношение окислов	Ближайшая координац. формула
1	$3{,}11Na_2O : P_2O_5 : 23{,}94MoO_3 : 40{,}00H_2O$	$Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\cdot 18H_2O$
2	$2{,}28Na_2O : P_2O_5 : 25{,}21\overset{*}{W}O_3 : 36{,}78H_2O$	$Na_2H_5[P(\overset{*}{W}_2O_7)_6]\cdot 16H_2O$
3	$SiO_2 : 12{,}00MoO_3 : 11H_2O$	$H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot 7H_2O$
4	$3{,}00Na_2O : P_2O_5 : 18{,}00\overset{*}{W}O_3 : 39{,}00H_2O$	$Na_3(P\overset{*}{W}_9O_{31})\cdot 20H_2O$

Измерение активности препаратов производилось сравнительным методом с переводом изучаемого элемента в постоянную химическую форму. Удельная активность меченых солей устанавливалась выпариванием на алюминиевой кассете определенных объемов растворов этих соединений известной концентрации. Измерения активности производились по счетной

установке всегда в одинаковых геометрических условиях. Для отдельных измерений активности средняя ошибка, вызванная статистическими причинами, составляла 5%, а неточность вследствие различий в приготовлении образцов для счета — 7—8%.

Вначале был изучен обмен молибдена между подкисленным раствором нормального молибдата и фосфорномолибдатом натрия. Растворы $Na_2\overset{*}{M}oO_4$ и неактивного фосфорномолибдата натрия, доведенные до определенного pH добавлением небольшого количества HNO_3, сливались вместе и помещались в термостат. Через определенные промежутки времени отбирались пробы. Концентрации растворов $Na_2\overset{*}{M}oO_4$ и фосфорномолибдата были одинаковыми и составляли 0,02 г/мл в расчете на молибден. Ход изотопного обмена контролировался выделением в осадок малорастворимого фосфорномолибдата калия. Результаты опытов (табл. 2) показывают, что в сильно кислой среде молибдат натрия практически мгновенно обменивается молибденом с фосфорномолибдатом. При переходе к более высоким значениям pH скорость обмена несколько уменьшается.

Таблица 2

Обмен молибдена между подкисленным раствором молибдата натрия и фосфорномолибдатом натрия (Содержание молибдена в исходных растворах 0,02 г/мл; температура 20°)

Серии опытов	pH раствора	Степень обмена в %			
		0,25 ч.	1 ч.	4 ч.	24 ч.
1	1,2	100	100	100	100
2	4,5	74,4	88,1	84,5	81,3
3	7,0	81,5	100	—	84,5
4	11,0	100	—	93,0	81,3

Согласно исследованиям Яндера (2), в кислой среде нормальный молибдат превращается в гексамолибдат, характеризующийся ионом $[H_3Mo_6O_{21})]^{3-}$. На основании наших опытов можно заключить, что гексамолибдат-ион является структурной составной частью фосфорномолибдат-иона. Это вполне согласуется с упомянутыми выше результатами исследования аналогичных соединений вольфрама. Возрастание степени обмена при pH 7 следует отнести за счет частичного разложения компонентов реакционной смеси. Нужно отметить, что в процессе отбирания пробы и осаждения фосфорномолибдата калия реакционная смесь подкислялась несколькими каплями HNO_3, что, естественно, вызывало повышение кислотности смеси после изучения обмена в слабо кислой и щелочной средах. Возможно, этим объясняются сравнительно небольшие изменения степени обмена в зависимости от pH среды.

Несколько меньшая скорость обмена наблюдается между фосфорномолибдатом натрия и подкисленным раствором $Na_2\overset{*}{W}O_4$ (41,9% за 15 мин. и 60% за 24 часа), что следует объяснить неполной эквивалентностью свойств и прочности связи молибдат- и вольфрамат-ионов во внутренней сфере гетерополисоединений.

Для изучения изотопного обмена между двумя гетерополисоединениями были применены меченный по вольфраму фосфорновольфрамат натрия и кремнемолибденовая кислота. Опыты проводились в кислой среде при различных температурах. Фосфорновольфрамат осаждался в виде калийной соли (аналогичная соль кремнемолибденовой кислоты хорошо растворима). Результаты опытов показаны в табл. 3.

При pH 1,6 и температуре 20° обмен протекает за первые 15 мин. приблизительно на 8—10%. В течение последующих 24 час. степень обмена не изменяется. Затем происходит резкое возрастание степени обмена до 22—24%. Аналогичные скачки имеют место через 96 и 192 часа. Таким образом, кривая, изображающая ход обмена (рис. 1), имеет ступенчатый характер. Это является подтверждением неравноценности связи отдельных вольфрамат-ионов внутри гетерополианиона и позволяет сделать предположение о многослойной структуре внутренней сферы гетеропо-

лисоединений. Резкое возрастание степени изотопного обмена в определенные промежутки времени связано, очевидно, с началом обмена в новом слое аддендов. Нагревание способствует увеличению степени обмена.

Таблица 3

Обмен аддендами внутренней сферы между фосфорновольфраматом натрия и кремнемолибденовой кислотой
(Содержание вольфрама и молибдена в исходных растворах 0,02 г/мл; температура 20°; pH 1,6)

Время в час.	Степень обмена в %			Время в час.	Степень обмена в %		
	1-я серия	2-я серия	Средн.		1-я серия	2-я серия	Средн.
0,25	9,3	9,3	9,3	96	34,7	35,0	34,8
1	11,3	11,3	11,3	120	32,5	33,8	33,2
3	12,5	11,1	11,8	144	33,3	32,6	33,0
6	9,1	7,6	8,4	168	32,7	48,3	40,5
24	9,0	9,1	9,0	192	45,9	46,0	46,0
48	25,4	24,6	25,0	216	—	55,5	55,5
72	20,9	22,4	21,6	240	54,1	50,9	52,5

Весьма интересные результаты дали опыты по изучению обмена аддендов внутренней сферы в случае ненасыщенных гетерополисоединений. Нами был исследован изотопный обмен вольфрама между меченым лютеофосфорновольфраматом натрия и подкисленным раствором Na_2WO_4. Опыты проводились при pH 2,9 и различных температурах. Для разделения компонентов реакционной смеси использовался разбавленный раствор $AgNO_3$. При этом вольфрамат выделялся в осадок, а соответствующая лютеосоль оставалась в растворе. Результаты опытов сведены в табл. 4 (см. также рис. 2).

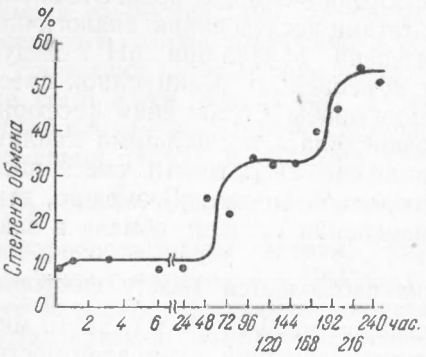


Рис. 1. Обмен аддендами между фосфорновольфраматом натрия и кремнемолибденовой кислотой

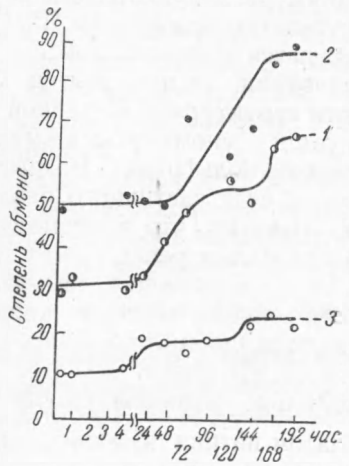


Рис. 2. Изотопный обмен вольфрама в лютеофосфорновольфрамате натрия (*1* — обмен с подкисленным раствором Na_2WO_4 при 20°; *2* — то же при 50°; *3* — обмен с фосфорно-12-вольфраматом натрия при 20°)

Обмен в данной системе протекает гораздо медленнее, чем с аналогичными гетерополисоединениями насыщенного ряда. Так, если между фосфорно-12-вольфраматом и подкисленным раствором Na_2WO_3 при 20° наблюдается практически мгновенный обмен, то фосфорно-9-вольфрамат в тех же условиях обменивается уже с вполне измеримой скоростью. За 15 мин. степень обмена достигает всего 30%. Повышение температуры до 50° способствует возрастанию степени обмена. В этом случае за 15 мин.

обмен проходит приблизительно на 50%. Дальнейшее повышение температуры приводит к новому увеличению степени обмена.

Контрольные опыты показали, что адсорбция лютеосоединения на осадке вольфрамата серебра достигает значительной величины, порядка

Таблица 4

Изотопный обмен вольфрама между лютеофосфорновольфраматом натрия и подкисленным раствором Na_2WO_4
(Содержание вольфрама в исходных растворах 0,02 г/мл; pH 2,9)

Серии опытов	Т-ра в °С	Степень обмена в %									
		0,25 ч	1 ч.	4 ч.	4 ч.	48 ч.	72 ч.	120 ч.	144 ч.	168 ч.	192 ч.
1	20	29,1	33,5	30,2	33,5	41,1	48,2	55,2	50,4	63,0	66,5
2	50	49,3	—	52,0	51,3	49,2	70,4	60,3	67,8	83,2	88,4
3	80	67,6	—	62,7	60,4	—	—	—	—	—	—

20%. Ввиду отсутствия других подходящих методов разделения лютеосоли и нормального вольфрамата в радиометрические данные вводилась соответствующая поправка.

Меньшая степень обмена в лютеосоединениях обусловлена, очевидно, большей прочностью этих соединений по сравнению с гетерополисоединениями насыщенного ряда. Уменьшение числа аддендов соответствует

Таблица 5

Изотопный обмен вольфрама между фосфорно-12-вольфраматом и фосфорно-9-вольфраматом натрия
(Содержание вольфрама в исходных растворах 0,02 г/мл; температура 20°; pH 2,9)

Серии опытов	Степень обмена в %									
	0,25 ч.	1 ч.	4 ч.	24 ч.	48 ч.	72 ч.	96 ч.	144 ч.	168 ч.	192 ч.
1	10,4	10,2	12,4	18,3	17,7	12,9	20,2	22,2	26,9	21,1
2	11,2	10,2	11,8	19,4	17,5	16,8	16,4	21,5	20,0	21,1
Средн.	10,8	10,2	12,1	18,8	17,6	14,8	18,3	21,8	23.4	21,1

таким образом, увеличению силы взаимодействия между центральным атомом и вольфрамат-ионами внутренней сферы.

К аналогичным выводам привело изучение изотопного обмена между фосфорновольфраматами насыщенного и ненасыщенного рядов. Опыты проводились при pH около 3 в условиях комнатной температуры. Ход процесса обмена контролировался путем осаждения фосфорно-12-вольфрамата в виде калийной соли. Аналогичная соль лютеофосфорновольфрамовой кислоты растворима. Результаты опытов сведены в табл. 5 (см. также рис. 2). За 240 час. обмен проходит всего на 20—22%, в то время как между двумя насыщенными гетерополипроизводными (фосфорновольфрамат натрия — кремнемолибденовая кислота) за то же время степень обмена достигает 58—60%. Наблюдаемый ступенчатый характер роста величины степени обмена еще раз подтверждает предположение о неравноценности атомов внутренней сферы в гетерополианионе.

Опыты по изучению возможности обмена центральных атомов гетерополисоединений дали отрицательные результаты.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Викт. И. Спицын, Е. А. Торченкова, ДАН, 95, 293 (1954).
[2] G. Jander, K. Jahr, W. Heukeshoven, Z. anorg. allg. Chem., 194, 413 (1930).