Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 5

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Викт. И. СПИЦЫН, Р. И. АИСТОВА
и В. Н. ВАСИЛЬЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА МЕЖДУ ТЯЖЕЛОКИСЛОРОДНОЙ ВОДОЙ И НЕКОТОРЫМИ ВОЛЬФРАМАТАМИ

Изотопные методы до настоящего времени почти не применялись для изучения строения анионов аквополи- и гетерополисоединений. Между тем, подвижность атомов, входящих во внутреннюю сферу комплекса, и характер связи воды, всегда присутствующей в указанных соединениях, наиболее удобно определить при помощи изотопного обмена.

В данном исследовании вода, обогащенная тяжелым изотопом кислорода O^{18}, была использована для изучения структуры одного из важнейших аквополисоединений вольфрама — паравольфрамата натрия, $Na_{10}W_{12} \cdot O_{41} \cdot 28H_2O$, которому приписывают координационную формулу $Na_5[H(W_2O_7)_3] \cdot aq$ (1) или $Na_5H_5[H_2(WO_4)_6] \cdot 10{,}5\ H_2O$ (2). Представляло интерес установить, вся ли вода, связанная в этой соли, может обмениваться с кислородом воды, взятой в качестве растворителя, и наблюдается ли кислородный обмен между водой и вольфрамат-ионами соединения. Для сравнения были проведены опыты кислородного обмена между нормальным вольфраматом натрия, Na_2WO_4, и тяжелокислородной водой. Холл и Александер (3) сообщали, что в указанной системе обмен кислорода совершается легко.

Исходные вольфраматы были получены и проанализированы обычными методами и показали следующий состав: паравольфрамат натрия — $5{,}08Na_2O \cdot 11{,}92WO_3 \cdot 27{,}37H_2O$; нормальный вольфрамат натрия — $Na_2WO_4 \cdot 2{,}06H_2O$. Опыты по изотопному обмену кислорода проводились при температуре 20 и 95° с растворами вольфраматов различной концентрации, обычно близкими к насыщению, и в течение различных промежутков времени (от 20 мин. до 500 час.). Обмен при комнатной температуре изучался без термостатирования в стеклянных пробирках с пришлифованными пробками, смазанными высоковакуумной смазкой. Опыты при температуре 95° проводились при помощи небольшого герметично закрывавшегося платинового сосуда, помещенного в ультратермостат. По окончании опыта вода из раствора быстро отгонялась и анализировалась на содержание O^{18} при помощи масс-спектрометра промышленного производства (МС-1) методом изотопного уравновешивания с CO_2, предложенным Коном и Юри (4). Для автоматической регистрации ионных токов использовался электронный потенциометр ЭПП-09 с временем пробега кареткой всей шкалы, равным 1 сек., и пределами измерения 0—10 мв.

Для каждого образца CO_2, уравновешенного изотопно с водой, подлежащей анализу, произоводилось параллельное измерение эталонного, осушенного пропусканием над P_2O_5, углекислого газа из баллона, что позволяло исключить ряд систематических погрешностей. Относительная ошибка в определении изменения изотопного состава кислорода в воде не превышала $\pm$ 1%.

Контрольные опыты не обнаружили обмена H_2O^{18} с воздухом и со стенками реакционных сосудов в условиях проводившихся опытов.

В табл. 1 приводятся результаты опытов вместе с рассчитанными значениями ожидаемого содержания O^{18} в растворителе после прохождения обмена между водой и паравольфраматом натрия до состояния равнораспределения кислорода. Указанный теоретический расчет производился как с учетом кислорода только воды соли, так и с учетом всего содержащегося в соли кислорода.

Таблица 1

Изотопный обмен кислорода между тяжелокислородной водой и паравольфраматом натрия при температуре 20 и 95°. Содержание O^{18} в исходной воде 1,28 ат.%

№ опытов	Взятые количества в г		Продолжительность опыта	Содержание O^{18} в воде после опыта в ат. %			Отношение	
	соли	воды		найдено a	вычислено для полного обмена O^{18}		$\frac{b}{a}$	$\frac{c}{a}$
					с водой соли, b	со всем кислородом соли, c		
				При температуре 20°				
1	0,1699	1,979	100 час.	1,27	1,27	1,25	1,00	0,984
2	0,1664	2,001	300 час.	1,24	1,27	1,25	1,02	1,01
3	0,1632	2,020	500 час.	1,16	1,27	1,25	1,09	1,08
				При температуре 95°				
4	0,1660	2,001	1 час	1,21	1,27	1,25	1,05	1,03
5	0,1630	2,182	2,5 часа	1,21	1,27	1,25	1,05	1,03
6	0,1626	2,025	5 час.	1,21	1,27	1,25	1,05	1,03
7	1,3080	2,010	20 мин.	1,13	1,19	1,08	1,05	0,956
8	1,3110	2,053	40 „	1,09	1,19	1,08	1,09	0,991
9	1,3050	2,029	3 часа	1,03	1,19	1,08	1,15	1,05

Как видно из табл. 1, все найденные величины содержания O^{18} в растворителе после обмена с паравольфраматом натрия характеризуются заметно более низкими значениями по сравнению с теоретически рассчитанными, за исключением опытов 1, 7 и 8, в которых продолжительность обмена была недостаточной для достижения равновесия. Это явление наблюдается, даже если считать, что весь кислород соли принимает участие в обмене с водой — растворителем.

Поскольку указанное отклонение лежит за пределами возможных в наших экспериментах погрешностей, то приходится сделать заключение о наличии значительного фракционирования изотопов кислорода в приведенных опытах по обмену. Это фракционирование, как показывают полученные данные, направлено в сторону обогащения соли более тяжелым изотопом кислорода. Аналогичное явление наблюдали Хант и Таубе ([5]), установившие, что хром-ион в водном растворе несколько больше связывает H_2O^{18}, чем H_2O^{16}. Интересные данные по фракционированию изотопов кислорода при гидратации ионов в водных растворах получили также Федер и Таубе ([6]). Было высказано ([7]) общее правило, по которому более тяжелые атомы при обмене имеют тенденцию накапливаться в более тяжелых молекулах.

Ввиду некоторой неопределенности времени обмена, связанной с отгонкой воды из раствора, полученные нами зависимости величины обмена от продолжительности опыта следует считать полуколичественными. Можно сделать заключение, что при 95° равновесие наступало примерно за 60—70 мин. При комнатной температуре обмен протекал с гораздо меньшей скоростью, так что равновесное состояние не было достигнуто даже за 500 час. обмена.

Данные опытов по кислородному обмену нормального вольфрамата натрия с водой приведены в табл. 2. Методика опытов и изотопного анализа не отличалась от опытов с паравольфраматом натрия.

Таблица 2

Изотопный обмен кислорода между тяжелокислородной водой и нормальным вольфраматом натрия. Содержание O^{18} в исходной воде 1,28 ат. %; состав водной соли—$Na_2WO_4 \cdot 2{,}06H_2O$

№№ опытов	Взятая соль	Взятые количества в г		Продолжительность опыта (час.)	Т-ра в °С	Содержание O^{18} в воде после опыта в ат, %		Отношение $\frac{c}{a}$
		соли	воды			найдено a	вычислено для полного обмена O^{18} со всем кислородом соли c	
10	Водная	1,098	2,049	5	95	1,13	1,13	1,00
11	Безводная	1,096	2,050	5	95	1,16	1,17	1,00
12	Водная	1,097	2,051	100	20	1,17	1,13	0,966

Данные табл. 2 показывают отсутствие заметного фракционирования (в пределах погрешностей измерений) при кислородном обмене нормального вольфрамата натрия с водой, обогащенной O^{18}. Эти результаты согласуются с данными Холла и Александера ([3]), полученными с водой, мало обогащенной O^{18} и вследствие этого менее точными.

Проведенное исследование показывает, что в изученных соединениях — нормальном вольфрамате и паравольфрамате натрия все атомы кислорода анионов и связанной воды доступны для изотопного обмена кислородом с водой — растворителем. При обмене наблюдается обогащение аниона паравольфрамата тяжелым изотопом кислорода, в то время как нормальный вольфрамат-ион этого явления не показывает. Таким образом, фракционирование изотопов кислорода может иметь место не только в зависимости от массы гидратированных элементарных ионов, но и от массы комплексных ионов, присутствующих в растворе.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. А. Киселеву и В. Л. Литвакову за помощь при работе с масс-спектрометром.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
22 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Copaux, Bull. Soc. chim., **13**, 820 (1913). [2] A. Rosenheim, A. Wolff, Zs. anorg. allg. Chem., **193**, 47 (1930). [3] N. F. Hall, O. R. Alexander, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3455 (1940). [4] M. Cohn, H. C. Urey, J. Am. Chem. Soc., **60**, 679 (1938). [5] J. P. Hunt, H. J. Taube, J. Chem. Phys., **19**, 603 (1951). [6] H. M. Feder, H. J. Taube, J. Chem. Phys., **20**, 1335 (1952); H. J. Taube, J. Phys. Chem., **58**, 523 (1954). [7] M. Dole, Chem. Rev., **51**, 262 (1952).