

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ.

О натриевых солях фосфорновольфрамовой кислоты.

Статья 1.

А. В. Раковский и Е. А. Никитина.

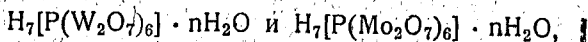
Из Лабор. неорганической химии Инст. чистых химических реактивов и б. 1 МГУ.

1. Введение.

В очень обширной области гетерополисоединений¹ подавляющее большинство работ носит предварительный характер; открыто много соединений, но только для немногих из них нет сомнений в их составе и характере. Аналитические трудности и сложность их строения делают то, что даже самые распространенные гетерополисоединения при ближайшем ознакомлении с ними оказываются недостаточно изученными.

По внешним причинам (задания Горно-химического треста) нам пришлось остановиться в первую очередь на фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой кислотах и их солях, в частности на фосфорновольфрамовокислом натрии (в дальнейшем мы будем писать «ф. в. натрий»).

По теории Миолати-Розенгейма² эти соединения являются производными гипотетической предельной семиосновной кислоты $P_2O_5 + 7H_2O = 2\{[PO_6]H_7\}$, в которой центральным атомом является атом пятивалентного фосфора с координационным числом 6. Если вместо атомов кислорода в комплекс входят группы W_2O_7 (или Mo_2O_7), то получаем [семиосновные фосфорновольфрамовую и фосфорномолибденовую кислоты:



где n — число молекул кристаллизационной воды.

Несомненно шагом вперед является теория Пфейффера,³ который исходит из кислоты $P(OH)_5$; к этой кислоте при помощи побочной валентности присоединяется одна молекула воды: $P \begin{matrix} (H_2O) \\ (OH)_5 \end{matrix} \rightarrow H_7 \left[\begin{matrix} O = \\ P \\ (O-)_5 \end{matrix} \right]$; получаем центральный атом фосфора с координационным числом 6, но в отличие от теории

¹ Handbuch der anorganischen Chemie herausgeg. von R. Abegg und Fr. Auerbach; IV т., 2 часть, стр. 976—1064 (1921). Дан подробный указатель литературы.

² Journ. prakt. Chem. 77, 417 (1908); Zts. anorg. Chem. 70, 73 (1913).

³ Zts. anorg. Chem. 105, 31 (1919).

Миолати-Розенгейма, не все атомы кислорода вокруг атома фосфора равноценны: один из них, обозначенный через $O=$, связан с двумя атомами водорода, остальные же — с одним. Вторым отличием теорим Пфейффера является то, что она считает группу PO_6 в свою очередь центральной группой с координационным числом 12; таким образом формула фосфорновольфрамовой кислоты по Пфейфферу имеет вид $H_7[(PO_6)(WO_3)_{12} \cdot nH_2O]$.¹

С практической точки зрения для фосфорных гетерополисоединений пока безразлично, какой из теорий пользоваться, так как в группе PO_6 только один атом кислорода отличен от остальных, что не дает повода к возникновению пространственной изомерии (cis- и trans) их соединений. В случае кремния и бора, где такая изомерия возможна, преимущества теории Пфейффера несомненны.

Только со слабыми основаниями, напр., с гуанидином, ф. в. кислота дает семизамещенные соли (Розенгейм) с сильными же основаниями только 2—3 атома водорода замещаются металлом.

Первой особенностью, бросающейся в глаза, препаратов фосфорно-вольфрамовокислого натрия как описанных в литературе, так и полученных нами, является колеблющееся количество воды в них от 6,9 до 11,3%, несмотря на их отчетливую кристаллическую природу; только случайно могут быть получены два препарата, в которых было бы дано одинаковое количество воды. Небольшая часть этой воды (ок. 1,5%) — конституционная, большая же часть — кристаллизационная. Одной из наших целей было изучение характера этой воды, для чего необходимо было получить индивидуальные соли. Для сравнения результатов надо все расчеты делать на безводные соли, только в этом случае можно прийти к заключению о составе соли, в противном случае подгонка формулы с кристаллизационной водой при наличии ошибок опыта при сложном анализе приводит к неясным результатам. Следует ожидать двух солей ф. в. натрия: дву- и трехзамещенной:

- 1) $Na_2H_5[P(W_2O_7)_6]nH_2O$ или $2Na_2O \cdot 24WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot (5 + n)H_2O$,
- 2) $Na_3H_4[P(W_2O_7)_6]nH_2O$ или $3Na_2O \cdot 24WO_3 \cdot P_2O_5 \cdot (4 + n)H_2O$.

Безводная часть двузамещенной соли имеет состав $2Na_2O \cdot 24WO_3 \cdot P_2O_5$, трехзамещенной $3Na_2O \cdot 24WO_3 \cdot P_2O_5$. Вычисленное содержание окислов в них

	двухзамещ. соль	трехзамещ. соль
Na_2O	2,13%	3,15%
P_2O_5	2,43%	2,41%
WO_3	95,44%	94,44%

Эти цифры наглядно показывают те высокие требования, которые должны быть предъявлены к анализу, для того чтобы на данных анализа основывать заключение о составе солей.

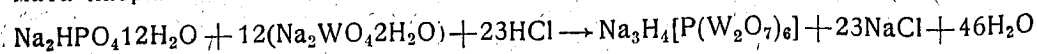
¹ Такое строение гетерополисоединений Пфейффера ставит в связь с возможным кристаллографическим строением их. В центре первого куба находится атом фосфора; в центрах граней куба — атомы кислорода (коорд. число 6, октаэдрическая группировка); это куб помещается внутри другого с тем же центром, середины ребер которого (12) заняты группами WO_3 или MoO_3 (кубооктаэдрическая группировка).

Пересчеты данных, имеющихся в литературе, показывают что Соболев¹ и Розенгейм² имели дело с трехзаменной солью, Брандгорст и Краут³ один раз получили двузамещенную, в остальных случаях также как и Гиббс⁴ они получали смесь дву- и трехзамещенных солей.

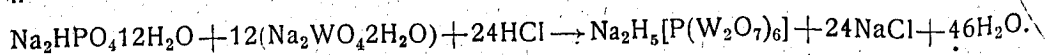
2. СИНТЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

Из трех методов получения ф. в. натрия первый, стоящий в растворе вольфрамовой кислоты в кипящем растворе фосфата натрия, в наших опытах дал отрицательные результаты, второй метод нейтрализации предварительно получаемой ф. в. кислоты соответствующим основанием надежен, но кропотлив и дорог, его можно применять для получения более редких и дорогих солей.

Мы из практических соображений остановились на третьем методе, состоящем в действии соляной кислоты на смесь растворов фосфата и вольфрамата натрия:



и



По первому уравнению на 100 г вольфрамата надо брать около 9 г фосфата и 48 см³ соляной кислоты уд. в. 1,19, причем образуется 75,4 г Na₃H₄[P(W₂O₇)₆] и 34 г NaCl. Во всех опытах мы брали около 10 г фосфата и от 75 до 100 см³ соляной кислоты; таким образом реакция шла в сильно кислом растворе, в котором ионы водорода способствуют конденсации PO₄^{'''} и WO₄^{''} в сложный комплексный ион [P(W₂O₇)₆]^{'''}.

Первые опыты были проведены с хим. чистыми фосфатом и вольфраматом натрия, причем в одном из опытов вместо приливания соляной кислоты в реакционную смесь пропускался HCl газ.

100 г Na₂WO₄ · 2H₂O растворяется в 450 см³ тепловатой воды одновременно с 10 г Na₂HPO₄ · 12H₂O. В смесь растворов вливается соляная кислота уд. в. 1,19 в количестве 75 см³, образующийся вначале студенистый осадок вольфрамовой кислоты при дальнейшем прилинии соляной кислоты растворяется; к концу приливания кислоты появляются мельчайшие кристаллы ф. в. натрия. Реакционная смесь выпаривается на водяной бане до половинного объема; выпавший осадок (фракция I) отсасывается, маточный раствор вновь упаривается и из него получается II фракция кристаллов.

Казалось бы, что первая фракция кристаллов должна состоять главным образом из NaCl, так как кристаллизация идет в солянокислой среде и растворимость ф. в. натрия значительно сильнее, нежели NaCl (порознь, в воде). Между тем именно первая фракция состоит из ф. в. натрия, вторая — почти на 80% из NaCl. Более глубокое выпаривание реакционной смеси ведет только к загрязнению ф. в. натрия хлористым натрием, как это видно из опыта V

¹ Ж. Р. Х. О. 28, 186 (1896).

² Zts. anorg. Chem. 101, 225 (1917).

³ Lieb. Ann. 249, 373 (1888).

⁴ Amer. Chem. Journ. 2, 217; 5, 361; 7, 313.

в табл. 1; для очистки соли требуется вторая перекристаллизация. В дальнейших своих опытах мы всегда вели выпаривание до половинного объема смеси, вторую же фракцию кристаллов подвергали особой обработке (см. ниже).

К вопросу о растворимости ф. в. натрия одного и совместно с NaCl мы вернемся в дальнейших статьях.

Первая фракция после однократной перекристаллизации дает соль, анализ которой приведен в табл. 1. Как видно из таблицы (1 оп.) в этом случае была получена смесь дву- и трехзамещенная ф. в. натрия. Заметим, что во всех анализах определялись все ингредиенты опытным путем; сумма их колебалась в разных опытах от 99,95 до 100,14, и только в одном случае она составила 100,31.

Аналогичные результаты были получены при применении HCl газа вместо соляной кислоты (II оп. в таблице). Так как ход опыта сложнее, а выгоды никакой, то в дальнейшем мы всегда применяли соляную кислоту уд. в. 1,19.

Применение хим. чистого вольфрамата для целей массового приготовления ф. в. натрия нежелательно, в силу его повышенной стоимости. Технический вольфрамат натрия, с которым нам пришлось работать, содержал 87,3% Na_2WO_4 и ряд примесей, в том числе около 1% Na_2SO_4 , 0,5% MoO_3 и 0,1% Na_2SiO_3 . При непосредственном получении ф. в. натрия из такого вольфрамата конечные перекристаллизованные препараты ф. в. натрия всегда содержали примесь сернокислой соли до 0,27% при расчете на SO_3 . Кроме того, и это особенно важно, такие препараты при растворении и кипячении растворов образуют муть и осадок, что совершенно недопустимо в виду целевого назначения ф. в. натрия (реактив на органические азотсодержащие основания). Из таблицы (III оп.) видно, что в этом случае мы получили двузамещенную соль.

Выходом из положения является предварительное превращение вольфрамата натрия в паравольфрамат. В первых опытах мы выделяли паравольфрамат натрия в кристаллическом виде, в дальнейших же опытах мы работали с растворами его. Технический вольфрамат натрия растворяется в воде (0,5 г его в 1 л воды) и медленно нейтрализуется соляной кислотой (уд. в. 1,12; 250 см³) до нейтральной или слабо щелочной на лакмус реакции; при последующем кипячении раствора выпадают осадки молибденовой и кремневой кислот, паравольфрамат же остается в растворе (вместе с примесями, содержащими SO_3). Отфильтрованный раствор может быть или непосредственно применен для получения ф. в. натрия, или упарен для выделения паравольфрамата натрия в кристаллическом виде; в последнем случае понижается примесь SO_3 в конечных продукциях (см. опыт IV в табл. 1).

К отфильтрованному раствору паравольфрамата прибавляется фосфат натрия, а потом соляная кислота в количествах, указанных выше при расчете на действующее начало $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в исходном техническом вольфраamate. Дальнейшие операции те же, что и описанные выше. Результаты опытов приведены в таблице (IV и V оп.), из которой видно, что была получена трехзамещенная соль.

Во всех наших опытах мы получали то дву-, то трехзамещенную соль, то их смесь, и в виду сложности реакционной смеси не смогли уловить моментов, определяющих состав конечного продукта. Мы поэтому обратили внима-

ние на перекристаллизацию соли. Опыты VII и VIII в таблице показывают, что мы всегда можем получить ту или другую индивидуальную соль путем перекристаллизации соли или из щелочного или из кислого раствора. Для получения трехзамещенной соли 100 г данной соли (мы брали двузамещенную) растворяется в 250 см³ воды, к которой прибавлено 2 г NaOH; после упаривания выделяется трехзамещенная соль (оп. VII в таблице). Если же перекристаллизацию вести из кислого раствора (на 100 г соли к воде прибавляется 50 см³ соляной кислоты уд. в. 1,19), то всегда получается двузамещенная соль.

Т А Б Л И Ц А.

Состав препаратов фосфорновольфрамвокислого натрия при расчете на безводную и без примесей соль.

	Вычислено для		Из чистого вольфрамата		Непосредств. из тех. вольфрамата III оп.	Из кристал. паравольфрамата IV оп.	Из растворов паравольфрамата V оп.	То же более густо выпаривание, одна перекристаллиз. VI оп.	Перекристаллиз. двузамещенной соли из щелоч. раствора. VII оп.	Перекристаллиз. трехзамещенной соли из кислого раствора. VIII оп.
	двузамещенной соли	трехзамещенной соли	I оп. соляная кислота	II оп. газ HCl						
Na ₂ O	2,13	3,15	2,78	2,95	2,10	3,38	2,90	3,14	2,79	1,95
P ₂ O ₅	2,43	2,41	2,48	2,48	2,77	2,58	2,53	2,66	2,67	2,64
WO ₃	95,44	94,44	94,74	94,57	95,13	94,04	94,47	94,20	94,54	95,41
H ₂ O	—	—	9,39	6,86	7,22	7,16	8,07	9,10	6,85	8,23
SO ₃	—	—	—	—	0,21	0,14	0,27	0,14	0,24	0,18
Cl ¹	—	—	—	—	—	—	—	0,70	—	—
MoO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	—	—	есть	—	—	—	—	—

Заметим еще, что в некоторых случаях происходит раскисление растворов ф. в. натрия во время выпаривания, вероятно за счет пыли воздуха: бесцветные растворы приобретают синеватую окраску вследствие перехода WO₃ в W₂O₅. По нашим опытам обратное окисление удобнее вести путем прибавления бромной воды, нежели азотной кислоты.

Вторая фракция кристаллов, после упаривания маточников, содержит до 20% ф. в. натрия. Для извлечения последнего смесь кристаллов обрабатывают ацетоном в количестве 90 см³ на 100 г кристаллической смеси. В раствор переходит только ф. натрий; после отгонки избытка ацетона, оставшийся раствор обрабатывают бромной водой, фильтруют и ставят на кристаллизацию.

Средний выход ф. в. натрия около 60% в первой фракции и ок. 16% во второй.

3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

Анализ гетерополисоединений требует особого внимания по указанным выше причинам; он разнообразен и в ряде случаев окончательно не установлен. Сводная аналитическая методика с частичной критикой описана Розенгеймом.¹

¹ Zts. anorg. Chem. 101, 217 (1917).

Мы остановимся только на некоторых дополняющих или спорных вопросах. Из различных методов определения WO_3 или суммы WO_3 и P_2O_5 заслуживают внимания три метода: ртутный, хинолиновый и комбинированный Розенгейма.

Ртутный метод Гиббса¹ состоит в осаждении ртутной соли и последующем ее прокаливании до полного удаления ртути; остаток после прокаливания состоит из смеси P_2O_5 и WO_3 . В другой пробе определяется P_2O_5 и по разности вычисляется количество WO_3 . В случае фосфорновольфрамовых гетерополисоединений этот метод не точен, так как после осаждения ртутной соли фильтрат содержит PO_4^{3-} . Мало пригоден этот метод и для осаждения только WO_3 после предварительного удаления P_2O_5 , так как выделение из раствора Hg_2WO_4 идет медленно и не заканчивается и через 24 часа.

Комбинированный метод Розенгейма дает хорошие результаты, но достаточно кропотлив. Мы остановились на хинолиновом методе. После удаления P_2O_5 в виде $Mg_2P_2O_7$ маточные растворы и промывные воды кипятят до полного удаления NH_3 , подкисляют уксусной кислотой и осаждают уксуснокислым хинолином на холоду. Осадитель готовится по Керманну: 2 ч. хинолина, 5 ч. ледяной уксусной кислоты, 100 ч. воды. Осадок вольфрамовокислого хинолина промывается вдвое разбавленной водой осадителем. Промытый осадок сушится при $60-70^\circ$ и затем прокаливается; полученный WO_3 взвешивается. Если при прокаливании наблюдалось восстановление WO_3 , то осадок выпаривается с 3—4 $см^3$ азотной кислоты и вновь прокаливается.

Практически полная нерастворимость фосфорновольфрамовокислого хинолина дает удобный метод определения Na_2O в гетерополисоединениях. Для этого растворяют 1 г ф. в. натрия в 300 $см^3$ и к раствору прибавляют осадитель Кермана; фильтрат и промывная жидкость, совершенно свободные от P_2O_5 и WO_3 , выпариваются до суха в платиновой чашке, остаток прокаливается для удаления органических веществ, обрабатывается соляной (или серной) кислотой, снова выпаривается, прокаливается, и $NaCl$ (или Na_2SO_4) взвешивается. В случае надобности в полученном остатке определяется SO_4^{2-} (или Cl^-). Для большей уверенности можно прокаленный остаток после обработки соляной или серной кислотой растворить в воде, раствор отфильтровать и затем выпаривать фильтрат.

Точность всех указанных определений зависит от величины растворимости вольфрамовокислого и фосфорновольфрамовокислого хинолина в осадителе (разбавленном вдвое водой) Кермана. Мы определяли эту растворимость при 20° и получили следующие результаты.

1 л разбавленного осадителя Кермана дал после осторожного выпаривания 0,0012 г сухого остатка.

Навеска около 3 г фосфорновольфрамовокислого хинолина взбалтывалась в течение 6 и 12 часов с осадителем Кермана; 1 л раствора дал 0,0008 г сухого остатка (за вычетом остатка свойственного самому осадителю). В тех же условиях растворимость вольфрамовокислого хинолина оказалась равной 0,0006 г в 1 л.

Следовательно, эти растворимости такого порядка, что в указанных выше аналитических определениях ими вполне можно пренебречь.

¹ Amer. Chem. Journ. 2, 217 (1880); Proc. Amer. Acad. 16, 109 (1881).

Выводы.

1. Наиболее удобным способом получения фосфорновольфрамнокислого натрия является конденсация PO_4''' и WO_4'' в виде их натриевых солей действием соляной кислоты.

2. Для получения химически чистого ф. в. натрия требуются химически чистые исходные вещества; предварительный перевод технического вольфрамнокислого натрия в паравольфрамат позволяет получить ф. в. натрий без Mo, Si и других примесей, но с содержанием SO_4'' , не мешающим целевому назначению ф. в. натрия, как реактива на алколоиды.

3. Путем перекристаллизаций из щелочных растворов всегда можно получить индивидуальную трехзамещенную соль $Na_3H_4 [P(W_2O_7)_6] nH_2O$, а из кислых растворов — индивидуальную двухзамещенную $Na_2H_5 [P(W_2O_7)] nH_2O$.

4. В области фосфорвольфрамовых гетерополисоединений наиболее удобным методом осаждения вольфрамовой и фосфорновольфрамовой кислоты является метод Кермана с уксуснокислым хинолином. Растворимости вольфрамово- и фосфорновольфрамнокислого хинолина в растворах уксуснокислого хинолина порядка меньше 1 мг в 1 л.

Поступило в Редакцию

18 января 1931 г.