

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ.

Статья 2.

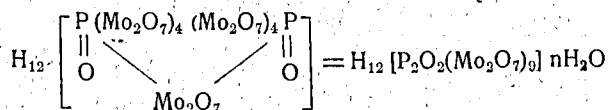
А. В. Раковский и Е. А. Никитина.

Из Лабора. неорганич. химии Ин-га чистых химических реактивов и б. 1 МГУ.

Об индивидуальном фосфорномолибденовокислом натрии.

§ 1. Фосфор образует с молибденом два класса гетерополисоединений: окрашенные желтые-красные соединения, богатые молибденом, являющиеся производными аниона $[\text{PO}_6]^{VII}$, содержащие 12 MoO_3 или 6 Mo_2O_7 , и белые соединения, бедные молибденом, производные аниона $[\text{PO}_4]^{III}$, содержащие группы MoO_4 . Под влиянием избытка H^+ белые соединения переходят в желтые с отщеплением фосфорной кислоты. Обратное под влиянием OH^- желтые соединения переходят в белые с выделением нормальных молибдатов.

Окрашенные фосфорномолибденовокислые соединения (в дальнейшем будем писать ф. м. соединения) в свою очередь распадаются на несколько подклассов, из которых важнейшими являются предельные и лутео-соединения. Предельная ф. м. кислота имеет формулу по М и а л а т и - Р о з е н г е й м у $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{nH}_2\text{O}$, по П ф е й ф ф е р у $\text{H}_7[(\text{PO}_6)(\text{MoO}_3)_{12}]\text{nH}_2\text{O}$; лутеокислота имеет формулу



С некоторыми основаниями эти кислоты образуют соли, в которых все водороды замещены, таковы, напр., соли гуанидина, серебра, рубидия. Но в случае сильных оснований замещаются только 2 — 3 водорода.

В литературе имеются указания на три способа получения ф. м. натрия. Один из них, состоящий в действии ортофосфорной кислоты на молибдат натрия, основан на недоразумении, так как гетерополисоединения не могут существовать в щелочной среде. Как показали наши опыты, даже парамолибдат в этих условиях не дает ф. м. натрия. Правда, непосредственно после смешения раствора парамолибдата и фосфорной кислоты жидкость принимает интенсивную желтую окраску, но при выпаривании раствора на водяной бане или в эксикаторе над серной кислотой при комнатной температуре, окраска постепенно исчезает и выделяется белая аморфного вида смесь фосфата и молибдата натрия.

§ 2. Второй способ состоит в воздействии молибденовой кислоты на фосфат натрия. Первые опыты были сделаны нами с продажной молибденовой кислотой, достаточно чистой (P_2O_5 — 0,005%, веществ, осаждаемых аммиаком < 0,01%, Cl', SO_4'' — нет), но содержащей значительные следы Ca^{++} , 3,37% NH_3 , и действующего начала (MoO_3) — 79,31%. Эти опыты дали отрицательные результаты: получаются ф. м. аммоний и H_2MoO_4 в виде белого осадка.

Во всех дальнейших опытах мы подвергали продажную молибденовую кислоту очистке, главным образом для удаления NH_3 из нее. Такую очистку мы вели кипячением кислоты с NaOH или с азотной кислотой или же путем возгонки. Последняя проводилась при 1000°, аэрозоль MoO_3 улавливался аппаратом Коттерелля, установленным в нашей лаборатории Н. А. Петровым, любезно помогавшим нам в этой работе. Полученный таким путем MoO_3 не содержал NH_3 и других примесей, кроме MoO_2 (синеватая окраска), но был аморфным и чрезвычайно объемистым. Такой молибденовый ангидрид прогревался дополнительно при 750°, в результате чего MoO_3 , не плавясь, переходил в кристаллическое состояние, а примесь MoO_2 за счет кислорода воздуха переходила в MoO_3 .

50 г такого MoO_3 вносились постепенно в раствор 10,3 г двузамещенного фосфата натрия в 500 cm^3 воды; реакционная смесь кипятилась 5 часов при сохранении уровня жидкости; около 6% MoO_3 не вошло в реакцию. Отфильтрованный раствор выпаривался; полученные кристаллы имели состав

	при полном анализе	при расчете на безводную соль найдено	вычислено для $2Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3$
MoO_3	78,35%	90,63%	90,69%
P_2O_5	4,33%	5,00%	4,97%
Na_2O	3,77%	4,36%	4,34%
H_2O	13,45%		
	99,90%		

Данный препарат оказался четырехзамещенной натриевой солью непердельной лутеофосфорномолибденовой кислоты $Na_4H_8 [P_2O_2(Mo_2O_7)_6] n H_2O$, в безводном виде $2Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18MoO_3$.

Если же полученный раствор выпаривать не на водяной бане, а в эксикаторе над серной кислотой при обыкновенной температуре, то первая фракция кристаллов оказывается той же лутеосолюю, но с примесью трехзамещенной предельной соли $Na_3H_5 [P (Mo_2O_7)_6] n H_2O$, вторая фракция близка к лутеосоли: MoO_3 — 90,34%, P_2O_5 — 4,93%, Na_2O — 4,72%.

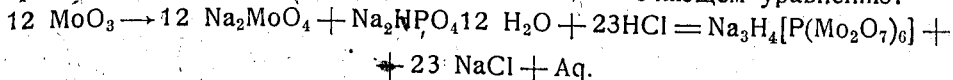
Таким образом, этот способ ведет к лутеосолям, причем повышенная температура при выпаривании растворов благоприятствует получению лутеосолей.

§ 3. К цели приводит третий способ, состоящий в конденсации MoO''_4 и PO_4''' в присутствии минеральной кислоты. Весьма скудные литературные данные ограничиваются только указанием на этот метод и рекомендуют применение азотной кислоты. Нам пришлось разрабатывать эту методику почти заново, причем мы повсюду применяли соляную кислоту.

Основная серия опытов была проведена с продажной молибденовой кислотой, содержащей около 80% MoO_3 и небольшое количество аммиака (1 — 3%).

Кипячением с едким натром кислота переводилась в Na_2MoO_4 и полностью удалялся NH_3 . Мы избегали избытка NaOH , чтобы не увеличивать количества NaCl в реакционной смеси, так как избыток NaCl сильно затемняет картину кристаллизации. Следует брать NaOH в количестве, вычисляемом по уравнению $\text{MoO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 3-5\%$ излишка. Обычно едкий натр растворяется в воде (1:8) в серебряной чашке на водяной бане; в горячий раствор вносится осторожно небольшими порциями молибденовая кислота (на 1 кг 80% молибденовой кислоты берут 460 г 97% едкого натра). После растворения всей кислоты (в случае надобности раствор отфильтровывают от механических примесей) нагревание продолжают 1—2 часа при сохранении уровня жидкости подливанием воды, после чего делают пробу на аммиак с реактивом Несслера; если аммиак имеется, то прибавляют 3—5 г NaOH и продолжают нагревание на водяной бане до полного удаления аммиака из реакционной смеси.

Раствор, отфильтрованный от мути (из едкого натра), переносится в фарфоровую чашку и нагревается на водяной бане; в нагретый раствор вносится фосфат натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ в количестве, отвечающем уравнению:



(напр., 166 г его на 1 кг 80%-й молибденовой кислоты). После растворения фосфата в чашку при помешивании вливают соляную кислоту уд. в. 1,19. Раствор принимает желтую окраску, признак образования $[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)]^{\text{VII}}$; такой раствор упаривается на водяной бане (3—4 ч.) до появления первых кристаллов. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают; причем для полного удаления Cl^- из них требуется до 4-х перекристаллизаций.

В одном из опытов было взято соляной кислоты в 5 раз больше того ее количества, которое требуется уравнением реакции; в этом случае первая фракция состояла из NaCl , вторая из гетерополисоли, которая после двукратной перекристаллизации имела состава в пересчете на безводную и без примесей соль:

Найдено	Найдено	Вычислено для $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$
MoO_3 — 78,56	92,94	92,85%
P_2O_5 — 3,14	3,71	3,82%
Na_2O — 2,83	3,35	3,33%
H_2O — 13,31		
NaCl — 5,13		
	99,97	

Следовательно из очень кислого раствора выделилась двузамещенная предельная соль $\text{Na}_2\text{H}_5[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]n\text{H}_2\text{O}$.

Для получения трехзамещенной соли $\text{Na}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]n\text{H}_2\text{O}$ надо брать небольшой избыток соляной кислоты, на 20—25% больше вычисляемого по уравнению реакции; так при загрузке 1 кг 80% молибденовой кислоты достаточно взять 1—1,1 л соляной кислоты уд. в. 1,19.

В этом случае первая фракция кристаллов состоит из ф. м. натрия, а не NaCl . Вместе с тем для получения чистой соли требуется несколько перекристалли-

заций; мы проводим две перекристаллизации из воды, третью из ацетона, четвертую опять из воды, но выпаривание раствора в последний раз вели в вакууме. Результаты таких опытов показаны в таблице.

Следует однако отметить, что иногда по этому методу получается и двузамещенная соль, повидимому в тех случаях, когда упаривание реакционной смеси слишком глубоко.

Т А Б Л И Ц А.

	I опыт	состав безв. соли	II опыт	состав безв. соли	III опыт	состав безв. соли	Вычислено для безводной трехзам. соли.
H ₂ O	19,91	—	20,97	—	21,41	—	—
MoO ₃	73,15	91,44	72,71	91,36	71,88	91,45	91,33%
P ₂ O ₅	2,98	3,72	3,03	3,81	2,85	3,63	3,75%
Na ₂ O	3,87	4,84	3,85	4,83	3,87	4,92	4,92%
	99,91		100,56		100,01		

§ 4. В отличие от фосфорновольфрамовокислого натрия ф. м. натрий с трудом очищается от примеси NaCl; в наших опытах перекристаллизации основной фракции кристаллов велись частью из воды, частью из ацетона; можно вполне ограничиться перекристаллизацией только из воды, но упаривание раствора перед последней перекристаллизацией следует вести в вакууме. Кристаллы в виду их высокой растворимости не промываются водой, а только хорошо отсасываются и сушатся в эксикаторах над серной кислотой или в сушилках при 35—40°.

Из маточных растворов после выделения кристаллов из реакционной смеси оставшийся ф. м. натрий извлекается ацетоном. На 500 см³ маточных растворов уд. в. 1,26—1,28 берут 300 см³ чистого ацетона; в результате их взбалтывания образуется три фазы: твердая, состоящая из NaCl и две жидких; верхний водноацетонный раствор NaCl и нижний окрашенный раствор ф. м. натрия в ацетоне. С помощью фильтра и делительной воронки отделяют ацетонный раствор и отгоняют из него ацетон; остаток переносят в чашку и окисляют образовавшиеся низшие окислы до MoO₃ азотной кислотой (идет около 70 см³ азотной кислоты уд. в. 1,20) по частям на холоду. Когда раствор вполне пожелтел, отфильтровывают продукты осмоления и фильтрат упаривают для выделения ф. м. натрия. Для такого препарата достаточно двух перекристаллизаций (последнее выпаривание в вакууме). Общий выход ф. м. натрия до 80%.

Метод извлечения ф. м. натрия можно применять не только к маточным растворам, но и к самой реакционной смеси без предварительного выделения первой фракции кристаллов. Если исходный раствор не упарен, то расход ацетона — повышенный (на 1 кг 80% молибденовой кислоты 3 л ацетона), при этом образуется только два жидких слоя. Можно предварительно упарить исходный раствор до выделения значительного количества кристаллов ф. м. натрия; слитый раствор и кристаллы в чашке обрабатываются ацетоном; все растворы смешиваются и переносятся в делительную воронку. Чем глубже выпаривание реакционной смеси, тем меньше расход ацетона и тем больше вы-

деление NaCl в твердую фазу после обработки ацетоном. Этот метод имеет то преимущество, что полученные таким способом препараты требуют только 1—2 перекристаллизаций.

§ 5. Ф. м. натрий может быть получен также из парамolibдата натрия:
 $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 9\text{HCl} + \text{Aq} = \text{Na}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]_n\text{H}_2\text{O} + 9\text{NaCl} + \text{Aq}$.

Мы имели парамolibдат с содержанием действующего начала ($5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3$) в 75% и без посторонних примесей. 1 кг такого парамolibдата растворяют в 4,5 л воды, прибавляют 133 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 320 см³ соляной кислоты уд. в. 1,19. Дальнейший ход операций — прежний. Один из препаратов ф. м. натрия, полученных этим способом, после перекристаллизаций содержал 17,01% H_2O и при расчете на безводную соль MoO_3 — 91,40%, P_2O_5 — 3,55%, Na_2O — 5,05%, т. е. отвечал трехзамещенной соли.

Вполне понятно, что исходным продуктом может быть и молибденово-кислый аммоний; требуется только предварительным нагреванием с раствором NaOH удалить из него весь NH_3 . Необходимо отметить, что ф. м. натрий не устойчив, сравнительно легко и по причинам, часто неуловимым, более или менее быстро разлагается, что конечно сказывается на выходах. Разлагается даже готовый препарат при хранении, в хорошо закрытой банке; так у нас через 13½ месяцев один из препаратов, хранившийся на свету в банке белого стекла разложился с выделением 12,1% H_2MoO_4 , другой, хранившийся в банке желтого стекла выделил 5,14% H_2MoO_4 .

Для физико-химических исследований очевидно надо готовить каждый раз новые препараты ф. м. натрия и следить за началом их разложения.

§ 6. Общие указания и критика аналитических методов в области гетерополисоединений дана Розенгеймом; к ним мы можем прибавить несколько замечаний, имеющих непосредственное отношение к фосфорномолибденовокислым солям.

Определением количества Na_2O в соли требует предварительного удаления PO_4''' и MoO_4'' . Испытанный нами метод Дебрая² осаждения этих ионов аммиачным раствором азотнокислого серебра не дал положительных результатов главным образом из-за неполноты осаждения MoO_4'' и отчасти PO_4''' . Равным образом неприменимым оказался метод Керманна с уксуснокислым хинолином, так как, в противоположность фосфорновольфрамвокислему хинолину, фосфорномолибденовокислый хинолин достаточно растворим в осадителе Керманна; по той же причине неприменим и уксуснокислый свинец, как осадитель комплексного иона $[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]^{VI}$.

Хорошие результаты дает ртутный метод. Мы применяли тот же осадитель, что и В. И. Спицын³ для осаждения MoO_4'' так как и ртутная соль фосфорномолибденовокислой кислоты оказалась нерастворимой в условиях опыта и вполне пригодной для полного осаждения комплексного иона. 240 г HgNO_3 растворяют в 1900 см³ воды при нагревании и отфильтровывают от

¹ Zts. anorg. Chem. 101, 215 (1917).

² С. R. 66, 702 (1868)

³ Ж. Р. Х. О. 60, 1230 (1928).

основной соли; 30—40 см³ фильтрата прибавляют к раствору 1 г ф. м. натрия в воде в присутствии 1 г желтой окиси ртути (на холоду). После отфильтрования ртутной соли ф. м. кислоты избыток Hg⁺ в фильтрате осаждают сероводородом и Na⁺ определяют окончательно в виде Na₂SO₄. Иногда Na₂SO₄ получается окрашенным следами молибдена; калориметрическим методом Стерба-Бема-Востребала¹ было найдено, что в окрашенных осадках Na₂SO₄ количество молибдена не превышает 0,02 м.

Количество PO₄^{'''} определяется обычным способом при охлаждении льдом по Розенгейму. Для определения MoO₃ вполне применимы как свинцовый метод (осаждение PbMoO₄ после удаления P₂O₅),² так и сероводородный,³ второй однако удобнее, так как в первом для удаления P₂O₅ требуется навеска 1—1,5 г ф. м. натрия, а такая навеска для определения MoO₃ велика и вызывает затруднения при промывании осадка.

Выводы.

1. При действии ортофосфорной кислоты на парамолибдат натрия образуются желтые фосфорномолибденовые соединения, но при выпаривании выделяются только смеси фосфата и молибдата натрия.

2. В результате взаимодействия между чистым MoO₃ и двузамещенным фосфатом натрия получается лутеосоли Na₄H₈[P₂O₂(Mo₂O₇)₉]nH₂O.

3. Разработана методика получения химически чистой трехзамещенной предельной соли Na₃H₇[P(Mo₂O₇)₆]nH₂O путем конденсации PO₄^{'''} и MoO₄^{''} в присутствии соляной кислоты. Из сильно кислых растворов может быть получена двузамещенная соль.

4. Фосфорномолибденовокислый натрий не устойчив и при хранении может разлагаться с выделением молибденовой кислоты:

Поступило в Редакцию
18 января 1931 г.

¹ Sterba-Böhm-Vostrebahl. Zts. anorg. Chem. 110, 81 (1920).

² Scott. Standard Methods of Chemical Analysis II, 275. Rüdizile. Nachweis, Bestimmung und Trennung d. chem. Elementen. 2, 623. l. phys. Chem. 20, 640 (1916).

³ Zts. anorg. Chem. 110, 81 (1920).