

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Статья 3<sup>1</sup>

А. В. Раковский и Е. А. Никитина

Лаборатория неорганической химии Ин-та чистых химических реактивов

О КРИСТАЛЛОГИДРАТНЫХ ОБЛАСТЯХ У ФОСФОРНОВОЛЬФРАМАТОВ  
И ФОСФОРНОМОЛИБДАТОВ

1. При изыскании методов получения индивидуальных фосфорновольфраматов (в дальнейшем будем писать ф.-в.) и фосфорномолибдатов (ф.-м.) мы встретились с двумя особенностями. Первая особенность состоит в том, что обычно в результате реакции получают смеси близких соединений, напр. солей различных степеней замещенности; значительная часть описанных в литературе препаратов — не индивидуальные вещества; для получения последних требуются точно определенные условия реакции и часто дополнительные операции. Вторая особенность состоит в том, что количество воды в препаратах индивидуальных гетеросоединений непостоянно и, несмотря на огромный молекулярный вес их, с трудом может быть подведено к стехиометрическим отношениям. Это явление отчетливо выражено и в случаях, описанных в литературе, и в наших многочисленных опытах. Так в 8 препаратах двузамещенной соли ф.-в. кислоты  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , полученных нами, количества воды колебались от 7,22 до 10,95%, что отвечает значению  $x$  в формуле от 25,2 до 39,8; для трехзамещенной соли также найдены колебания от 6,39 до 9,10 ( $x = 22,34$  до 32,76), таковы же результаты и для препаратов ф.-в. кислоты, ф.-м. кислоты и ее солей. Этот факт заставляет нас все аналитические расчеты вести на безводные соединения.

Для выяснения характера воды в гетерополисоединениях нами поставлены опыты по определению упругостей водяного пара как при постоянной температуре методом ван-Беммелена, так и при разных температурах тензиметрическим способом. В настоящей статье мы сообщаем результаты опытов по обезвоживанию и оводнению фосфорновольфраматов и фосфорномолибдатов по первому методу. Опыты велись путем проведения тщательно приготовленных анализированных индивидуальных соединений по эксикаторам, содержащим растворы серной кислоты определенных концентраций, а следовательно и с определенными упругостями пара; навески препаратов были от 1 до 3 г; во всех случаях препараты выдерживались до постоянного веса, на что требовалось в различных случаях от 3 до 30 суток. Как правило, эксикаторы вскрывались не чаще раза в 3 дня.

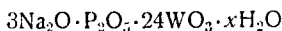
Для ряда соединений испытанию подвергались 2—4 препарата в разное время, причем некоторые из них были проведены в обоих направле-

<sup>1</sup> Статьи 1 и 2 см. Ж. О. Х. I, 240—252 (1931).

ниях (обезвоживание и оводнение). Результаты исследований даны в таблицах и в виде рисунков.

ТАБЛИЦА 1

Уругость водяного пара трехзамещенной натриевой соли фосфорновольфрамовой кислоты



мм (20°)	Количество воды в %			
	I препарат		II препарат	
17,4	7,66	(8,25)	8,74	9,07
16,7	7,45	7,55	8,37	8,71
15,7	—	—	8,21	8,56
14,3	7,28	7,22	—	8,38
12,7	—	7,22	—	—
10,9	7,24	7,22	—	7,95
9,7	7,20	7,20	—	—
6,5	7,11	7,05	—	3,79
5,4	—	—	—	3,79
5,2	7,06	6,95 ↑	8,00	—
4,6	5,75	5,67 ↑	—	3,66 ↑
4,0	↓ 5,26	5,36	↓ 5,82	—
3,5	—	—	5,54	3,66
3,0	—	—	5,54	—
2,7	4,61	4,66	—	3,66
1,45	4,57	4,57	—	3,58
0,65	4,55	4,05	—	—
0	4,05	↑	2,54	↑

Эти данные представлены на рис. 1, за исключением отдельных точек в областях, недостаточно изученных, во избежание затемнения рисунка.

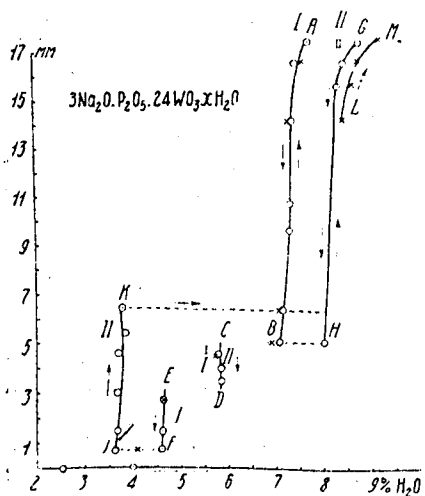


Рис. 1.

Как из цифровых данных, так и из рисунка видно, что этому гетерополисоединению не свойственны ни типичные кристаллогидраты, ни типичные кристаллоадсорбционные соединения. Почти вертикальный ход ряда кривых обезвоживания и оводнения несомненно указывает на наличие кристаллогидратов, но все эти кривые имеют определенный наклон, т. е. количество воды в них односторонне изменяется с ростом или падением давления водяного пара в окружающей среде. Мы можем выделить на основании имеющегося материала следующие кристаллогидратные области.

В разное время, отчасти разными методами, нами получено было 8 препаратов этой соли; по содержанию воды три из них попадают в область *AB*, два — в область *GH*, один — в *ML* и два препарата дали новую область между *AB* и *CD*.

Аналогичные данные получены для двузамещенной натриевой соли ф.-в. кислоты.

Из восьми препаратов этой соли по содержанию воды один препарат отвечал области *AB*, пять — области *DE*, два препарата дали новые области по сравнению с табл. 4.

ТАБЛИЦА 2  
Кристаллогидратные области  
 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Кривая на рис. 1	№ препарата	Область давления пара в мм	Содержание воды			
			‰	$x$	$n = \frac{x-4}{2}$	$p = \frac{x-36}{2}$
<i>ML</i>	II ↑	17,4—14,3	9,07—8,38	32,62—29,93	14,32—12,97	<0
<i>GH</i>	II ↓	17,4— 5,2	8,74—8,00	31,34—28,46	13,67—12,23	"
<i>AB</i>	I ↓ ↑	17,4— 5,2	7,66—6,95	27,15—24,44	11,58—10,22	"
<i>CD</i>	I и II	4,6— 3,5	5,82—5,71	20,22—19,82	8,11— 7,91	"
<i>EF</i>	I ↓ ↑	2,7—0,65	4,66—4,55	16,00—15,60	6,00— 5,80	"
<i>IK</i>	II ↑	6,5—0,65	3,79—3,58	12,89—12,18	4,45— 4,09	"

Способность кристаллогидратов этих солей (а также и других гетерополисоединений, как увидим ниже) растворять воду не велика, причем она тем больше, чем больше воды в кристаллогидрате. Это видно из рисунков, где кривые обезвоживания или оводнения образуют наибольшие

ТАБЛИЦА 3  
Упругость пара двузамещенной соли  
 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

мм (20°)	Количество воды в ‰		
	I препарат		II препарат
17,4	9,27	9,65	8,84
16,7	8,65	8,70	8,05 ↑
15,7			7,81 ↓
14,3	↓ 8,21	8,40 ↑	7,75
12,7		8,40	
10,9	8,12		
9,7	8,12	8,12	
6,5	8,02		
5,2	8,02		↓ 7,51
4,6	6,88	5,67	7,51
4,0			6,76
3,5	6,88	5,67 ↑	6,72
3,0			↓ 5,05
2,7	↓ 5,00	5,03	5,05
1,45	5,00	4,92	
0,65		4,45	
0	3,69	↑	

изгибы и наклоны в верхних частях рисунка. Колебания в содержании воды только у богатых водою (т. е. при высших упругостях пара) кристаллогидратов доходит и превышает 1‰, при меньшем же содержании воды колебания часто лежат по величине в пределах ошибок опыта, но по направлению они всегда указывают на определенный ход обезвоживания или оводнения вещества.

Следует отметить, что даже небольшие колебания в процентном содержании воды сильно отражаются на содержании молей воды в формуле вещества, так как обычно одному молю воды отвечает 0,25% от веса ве-

ТАБЛИЦА 4  
Кристаллогидратные области у  
 $2Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O$

Кривая на рис.	№ препарата	Область давления пара при 20°	Содержание воды			
			%	x	$n = \frac{x-5}{2}$	$p = \frac{x-37}{2}$
AB	I ↓	17,4—5,2	9,27—8,02	33,09—28,24	14,05—11,72	<0
AC	I ↑	17,4—12,7	9,65—8,40	34,59—29,70	14,80—12,35	"
DE	II ↓ ↑	17,4—4,6	8,84—7,51	31,40—26,29	13,20—10,65	"
HJ	II и I ↑ ↓	4,0—3,5	6,74—6,68	23,45—23,18	9,20—9,09	"
FG	I ↑	4,6—3,5	5,67	19,46	7,23	"
KL	I и II ↑ ↓	3,0—1,45	5,05—4,92	17,22—16,76	6,11—5,88	"

щества. Из 5-й графы таблиц 2 и 4 видно, что x в формулах соединения не отвечает целым числам и что трудно дать округленные значения x, даже пожертвовав точностью результатов.

Из этих данных видно также, что не только разные препараты, но и один и тот же препарат может давать разные кристаллогидратные области при обезвоживании и оводнении или в зависимости от резкости в изменении давления водяного пара в окружающей среде. Мы таким образом лишены возможности указать, какие из них являются стабильными или метастабильными.

ТАБЛИЦА 5  
Упругость водяного пара фосфорно-вольфрамовой кислоты  
 $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O$

мм	Содержание воды в %	
17,4	расплавляется	
16,7	(18,11)	15,24
15,7		15,03 ↑
14,3	↓ 13,26	13,26 ↓
12,7	↓ 13,14	13,26
10,9		12,95
9,7		10,06
6,5		8,86
5,2		6,71
4,5		5,88
4,2		5,78 ↑
2,95	↓ 5,84	5,77 ↓
2,7		5,78
1,4		5,77
0,65		5,67
0		5,74
		5,67
		5,67 — ↑

Данные табл. 5 представлены на рис. 2, из которого отчетливо видны наклоны линий AB, CD, NM; в областях EF, EH и JK мы имеем только

по одной точке, а поэтому здесь число и характер кристаллогидратных областей требуют дальнейшего уточнения. Здесь интересна линия MN, показывающая большую задержку в оводнении, благодаря которой кислота из области N сразу переходит в область P, минуя ряд кристаллогидратных областей, существование которых обнаружено на пути обезвоживания.

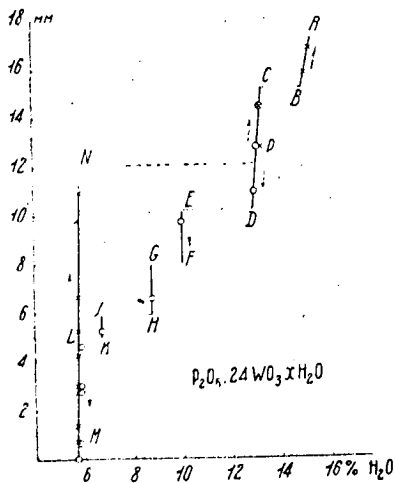


Рис. 2.

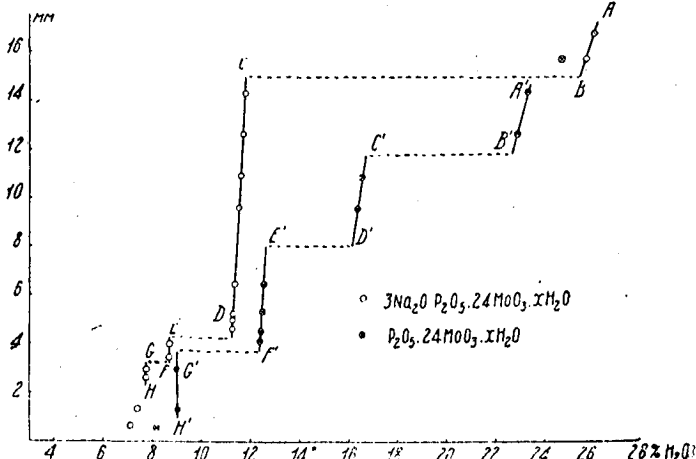


Рис. 3.

ТАБЛИЦА 6

Кристаллогидратные области у фосфорно-вольфрамовой кислоты

Кривая на рис. 2	Область давления пара	Содержание воды			
		в %	x	$n = \frac{x-7}{2}$	$p = \frac{x-39}{2}$
AB ↑	16,7—15,7	15,24—15,03	56,99—56,06	25,00—24,53	9,0 — 8,53
CD ↓ ↑	14,3—10,9	13,26—12,95	48,45—47,15	20,78—20,08	4,73— 5,08
Новый препарат	14,3—12,7	14,19—13,94	52,41—51,34	22,70—22,17	6,71— 6,17
MN	10,9—0	5,84— 5,67	19,51—19,05	9,26— 6,02	< 0

Разные препараты ф.-в. кислоты, полученные нами, содержали от 9,60 до 17% H<sub>2</sub>O, т. е. x колебалось от 33,66 до 64,92, и большинство из них принадлежало новым областям, не показанным в табл. 6.

Аналогичные данные были получены и для фосфорно-молибденовой кислоты и ее натриевой соли. Так как прочность этих соединений значительно меньше, чем вольфрамовых, мы ограничились только обезвоживанием их; из рис. 3 видно, что и ф.-м. соединениям свойственны те же явления, что и ф.-вольфрамовым. Неясные результаты при очень низких давлениях могут быть объяснены началом распада данных соединений.

Нами было получено 11 препаратов ф.-м. кислоты и 12 препаратов ф.-м. натрия; количество воды у первых колебалось от 21,57 до 30,59% (x от 54,93 до 77,87), у вторых — от 11,13 до 24,63% (x от 26,31 до 66,13). Большинство из них показывает существование новых областей, помимо показанных в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7  
Кристаллогидратные области

Кривая на рис. 3	Область давления пара	Содержание воды			
		в %	$x$	$n = \frac{x-7}{2}$	$n = \frac{x-39}{2}$
у фосфорно-молибденовой кислоты					
$A'B'$	14,3 — 12,7	23,19—22,85	60,30—59,15	26,65—26,08	10,65—10,08
$C'D'$	10,9 — 9,7	16,40—16,23	39,18—38,69	16,09—15,85	ок. 0
$E'F'$	6,5 — 4,2	12,48—12,36	28,48—28,17	10,74—10,59	< 0
$G'H'$	2,95— 1,3	9,01	19,78	6,39	< 0
у фосфорно-молибденово-кислого патрия					
$AB$	16,7—15,7	26,01—25,59	73,84—72,23	34,92—34,12	18,92—18,12
$CD$	14,3— 4,6	11,67—11,17	27,75—26,41	11,88— 11,21	< 0
$EF$	4,0— 3,5	8,62	19,81	7,91	< 0
$GH$	3,05— 2,7	7,68	17,47	6,74	< 0

С точки зрения теории Миолати-Розенгейма строение изучаемых здесь соединений отвечает следующим формулам:

Эмпир. формула	Формула Розенгейма	
$P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O$	$H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$	$n = \frac{x-7}{2}$
$2Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O$	$Na_2H_5[P(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$	$n = \frac{x-5}{2}$
$3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O$	$Na_3H_4[P(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$	$n = \frac{x-4}{2}$

Аналогичные формулы и переводные коэффициенты для воды верны и для соответствующих ф.-м. соединений. В табл. 2, 4, 6 и 7 вычислены значения  $n$  для формул Розенгейма; как видно из таблиц, в крайне редких случаях можно говорить о целых значениях для чисел  $x$  и  $n$ , т. е. о вполне определенных кристаллогидратах.

По теории Миолати-Розенгейма не вся вода, выделяющаяся из данных соединений ( $x$ ) при сильном прокаливании их, является кристаллогидратной; часть ее оказывается конституционной, водородами которой обуславливается основность соответствующих кислот и степень ненасыщения у кислых солей. Количества конституционной воды по этой теории у изученных соединений следующие:

	Найдено при 20° и 0 мм.	
$H_7[P(W_2O_7)_6]$	$H_2O$ — 2,16%	5,67%
$H_7[P(Mo_3O_7)_6]$	" 3,39%	3,14%
$Na_2H_5[P(W_2O_7)_6]$	" 1,52%	3,69%
$Na_3H_4[P(W_2O_7)_6]$	" 1,21%	2,54%
$Na_3H_4[P(Mo_3O_7)_6]$	" 1,87%	3,95%

Очевидно, что при комнатной температуре все эти соединения, за исключением ф.-м. кислоты, при сушении над серной кислотой до постоянного веса, не теряют даже всей кристаллизационной воды. Как происходит потеря воды при повышенных температурах, будет нами сообщено в одной из следующих статей.

2. В 1929 г. Линус Паулинг<sup>1</sup> (Linus Pauling) выдвинул интересную новую теорию строения гетерополисоединений вольфрама и молибдена.

Теория Миолати-Розенгейма представляет собою непосредственное и чисто спекулятивное приложение идей Вернера к гетерополисоединениям; в основе ее лежат произвольное приписывание всем центральным атомам координационного числа 6 и допущение групп  $W_2O_7$ , эквивалентных кислороду, откуда вытекают анионы гипотетических кислот  $[PO_6]^{-7}$ ,  $[SiO_6]^{-8}$ ,  $[VO_6]^{-9}$  и наконец  $[H_2O_6]^{-10}$  в метавольфраматах. По этой теории ф.-в. и ф.-м. кислоты семиосновны; однако, только в редких случаях удается заместить все семь водородов в них; странно, что наиболее сильные основания дают максимум трехзамещенные соли; трехзамещенная соль натрия ф.-в. кислоты может быть получена только из растворов, к которым прибавлен избыток щелочи NaOH.<sup>2</sup>

Теория Паулинга опирается на опытный материал, добытый рентгенокристаллографией при изучении структур комплексных соединений. Основное его положение состоит в том, что вокруг каждого катиона (в кристалле) анионы координируются в вершинах полиэдра так, что расстояние между катионом и анионом определяется суммой их радиусов, а координационное число катиона зависит от отношения этих радиусов.<sup>3</sup>

Размеры иона определяются радиусом электронной оболочки, а при аналогичных структурах обратно пропорциональны эффективному заряду ядра. Пользуясь волновой механикой, Паулинг вычисляет этот эффективный заряд, а потом и отношения радиусов пары ионов. Наконец, исходя из опытных данных, по расстояниям ионов в решетках различных соединений он находит эти радиусы в Å. Результаты расчетов Паулинга очень близки к эмпирическим значениям Гольдшмидта.

Координационному числу 4 (тетраэдр) отвечает минимальное значение отношения радиусов 0,225, числу 6 (октаэдру) — 0,414, числу 8 (кубу) — 0,732. В окислах молибдена и вольфрама отношения радиусов оказались равными 0,53 и соответственно 0,45, следовательно они обладают координационным числом 6; у фосфора это отношение равно 0,34, т. е. ему свойственно координационное число 4. В абсолютных значениях радиусы ионов (в кристаллах)  $Mo^{+6}$  и  $W^{+6}$  около 0,62 Å,  $O^{-2}$  — 1,35 — 1,40 Å. Непосредственное изучение структуры соли  $(NH_4)_3MoO_3F_3$  действительно показало, что около каждого иона  $Mo^{+6}$  группируется шесть ионов (три  $O^{-2}$  и три  $F^{-1}$ ). На этом основании Паулинг строит следующую теорию строения гетерополисоединений. В противоположность Розенгейму он считает, что каждый ион  $Mo^{+6}$  или  $W^{+6}$  находится в центре октаэдра, составленного шестью ионами кислорода. Три вершины каждого октаэдра имеют общие с другими октаэдрами ионы кислорода, ионы же кислорода у свободных вершин связаны дополнительно с водородом, т. е. октаэдры связаны друг с другом только вершинами.

Распределение электростатических сил между ионами в решетке таково, что в конечном результате октаэдры деформированы; по соображениям Паулинга, девять ребер октаэдра имеют длину в 2,65 Å, расстояние же между металлом и кислородом равно 2,00 Å.

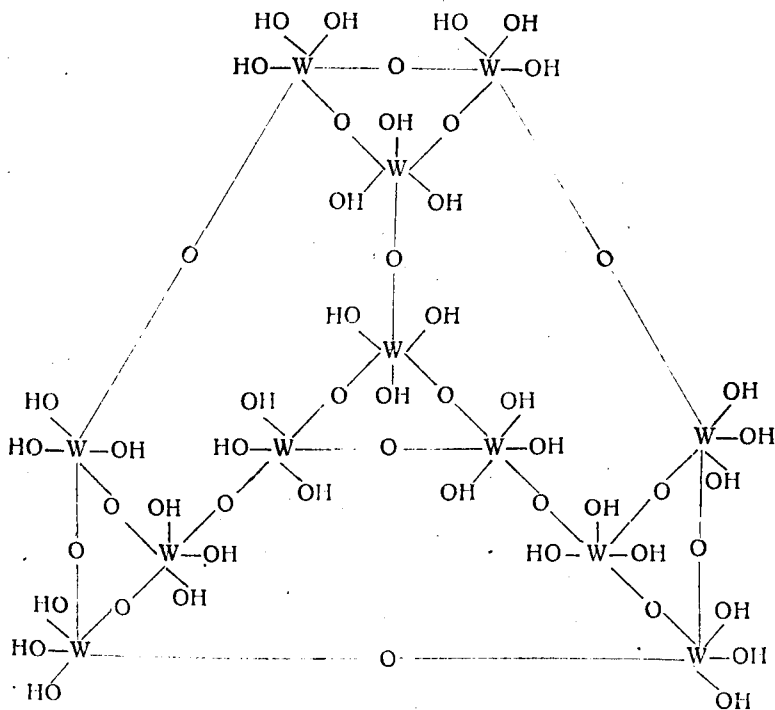
В молекуле предельной гетерополиокислоты имеется 12 атомов Mo

<sup>1</sup> J. Amer. Chem. Soc. 51, 2868 (1929).

<sup>2</sup> См. нашу статью 1-ю в этом же журнале 1,241 (1931).

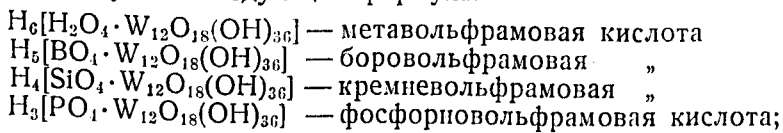
<sup>3</sup> J. Amer. Chem. Soc. 49, 765 (1927); 51, 1010 (1929). О вычислении ионных радиусов в кристаллах Гольдшмидтом и др. см. Ann. Reports on the Progress of Chemistry for 24, 274 (1929).

или W; соответственно 12 октаэдров, связанных только вершинами, можно расположить замкнутым образом в пространстве так, что общих двум октаэдрам ионов кислорода будет 18, остальные же 36 кислорода будут связаны с водородами; в результате получается электрически нейтральная группа  $W_{12}O_{18}(OH)_{36}$ , что можно схематически представить так:



Более правильное представление о распределении в пространстве октаэдров дает рис. 4, откуда видно наличие внутренней полости между октаэдрами со сравнительно большим положительным потенциалом; такой нейтральный комплекс станет значительно более устойчивым, если внутри полости помещается отрицательный ион  $(RO_4)^{-n}$ , где  $R = B^{+3}, Si^{+4}, P^{+5}, As^{+5}, N_2^{+2}$  и т. д. Подсчет размеров данных ионов показывает, что каждый из них умещается в полости нейтрального комплекса, и одновременно оказывается, что ион  $(RO_4)^{-n}$  требует минимум 12 октаэдров  $WO_6$  или  $MoO_6$ , для того чтобы уместиться между ними. Ион  $RO_4$  находится на расстоянии  $2,77 \text{ \AA}$  от шести кислородных ионов окружающей структуры и на расстоянии  $3,14 \text{ \AA}$  от  $W^{+6}$  или  $Mo^{+6}$ .

В результате получается сложный комплексный ион  $[RO_4 \cdot W_{12}O_{18}(OH)_{36}]^{-n}$  где  $n$  имеет то же значение, что и ион  $(RO_4)^{-n}$ , следовательно для гетерополикислот мы получаем следующие формулы:



вполне аналогичные формулы получаем и для гетеромолибденовых кислот.

По сравнению с теорией Миолати-Розенгейма теория Паулинга имеет два преимущества: теоретическое начальное обоснование и

правильное объяснение числа водородов, замещаемых металлами; с точки зрения этой теории понятно, почему ф.-в. кислота дает максимум трехзамещенную соль натрия. Образование со слабыми основаниями солей с большей степенью замещенности Паулинг объясняет образованием основных солей.

3. По теории Миолати-Розенгейма в гетерополикидкислотах, скажем в ф.-в. кислоте  $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$  или эмпирически  $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O$ , вода — двойного рода: та, водороды которой замещаются металлом, назовем ее солеобразующей, и кристаллизационная, причем очевидно  $n = \frac{x-7}{2}$ . Из табл. 2, 4, 6 и 7 видно, что  $n$  всегда больше нуля. При обезвоживании кислот и солей над серной кислотой уд. веса 1,84 при комнатной температуре только ф.-м. кислота теряет часть олеобразующей воды, вместе с тем происходит и разложение эти соединения.

По теории Паулинга эти соединения, напр. ф.-в. кислота  $H_3[PO_4 \cdot W_{12}O_{18}(OH)_{36}]_p H_2O$ , содержат воду тройного рода: солеобразующую  $3nH_2O$ , конституционную  $36nH_2O$  (на  $P_2O_5$  в эмпирической формуле) и кристаллизационную  $p = \frac{x-39}{2}$ . Просматривая указанные выше таблицы, мы видим, что в большинстве случаев отсутствует не только кристаллизационная вода Паулинга, но и часть конституционной, т. е. у большинства кристаллогидратных областей налицо большая или меньшая дегидратация.

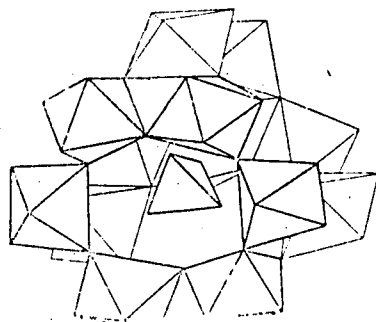


Рис. 4.

Паулинг, рассматривая только обычные кристаллогидраты гетерополисоединений (т. е. с высшими упругостями водяных паров), приходит к заключению, что отсутствие кристаллизационной и части конституционной воды — редкое явление, сказывающееся и на кристаллической форме соединений. Картина явнее, скажется, если мы учтем и те формы, которые существуют при пониженных упругостях пара.

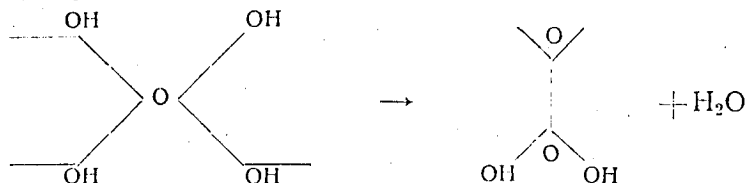
По Паулингу кристаллизационная вода — это та вода, которая „заполняет промежутки, появляющиеся в результате сложения больших составных групп в кристалл“. Такая вода может и не находиться в стехиометрических отношениях в веществе. Действительно, новейшие рентгенографические исследования веществ с кристаллогидратной водой в строго стехиометрических отношениях (напр.  $M_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ , где  $M = K, NH_4, Rb$ )<sup>1</sup> различные квасцы<sup>2</sup> показывают, что вода играет в структуре кристалла роль атома; так в случае  $M_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$  атом меди октаэдрически окружен четырьмя атомами хлора и двумя молекулами воды, в случае же квасцов, напр.  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , каждый атом металла симметрично окружен шестью молекулами воды, причем атомы серы с четырьмя атомами кислорода лежат по тригональной оси куба ближе к трехвалентному металлу, чем к одновалентному.

Если стать на точку зрения Паулинга, то сильный наклон или изгибы кривых обезвоживания и оводнения гетерополисоединений вполне понятны для случая кристаллизационной воды, не находящейся в стехиометрических отношениях. Значительно труднее объяснить такие же явления в случае конституционной воды. По Паулингу убыль конституционной воды происходит за счет двух гидроксидов  $2OH \rightarrow H_2O + O$ , что означает увеличение числа вершин октаэдров с общими ионами кислорода. Возможны

<sup>1</sup> S. B. Hendricks u. R. G. Dickinson. J. Amer. Chem. Soc. 49, 201 (1927).

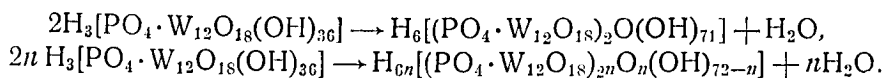
<sup>2</sup> J. M. Cook. Phil. Mag. 4, 688 (1927).

два пути такого увеличения общих вершин: октаэдры, уже соединенные вершинами, переходят на соединения по ребрам или граням:



или же в реакцию вступают гидроокислы октаэдров разных молекул, т. е. происходит соединение по вершинам октаэдров разных комплексов. Только второй путь не ведет к уменьшению внутренней полости нейтрального комплекса октаэдров, первый же путь неминуемо должен привести к распаду соединения.

Таким образом теория Паулинга приводит к заключению, что обезвоживание гетерополисоединения ведет к образованию новых все более крупных молекул (в кристалле):



Есть факты (некоторые из них еще будут опубликованы в ближайшее время), которые говорят в пользу такого хода обезвоживания; однако ряд уже полученных данных не объясняется этой теорией на данной ступени ее развития. Из просмотра таблиц и рисунков сразу видно отсутствие всякого различия между кристаллогидратной и конституционной водой, между тем можно было бы ожидать, что только первая будет вести себя как адсорбционная; рис. 1, а также табл. 1 и 3 показывают адсорбционный ход кривых обезвоживания и оводнение у конституционной воды. Обилие кристаллогидратных областей, невозможность выделения из их среды стабильных и метастабильных, редкие случаи повторяемости этих областей—повидимому могут быть объяснены разнообразием способов сопряжения октаэдров вершинами при конденсации различных молекул в более сложные комплексы. Как далеко может идти такая конденсация без разрушения основного комплекса, это должны решить дальнейшие исследования.

В заключение считаем своим долгом отметить, что часть настоящего исследования и дальнейшие исследования ведутся нами в неорганической лаборатории Института чистых химических реактивов за счет средств Комитета химизации, научной комиссии которого мы выражаем здесь глубокую благодарность.

Поступило в Редакцию  
7 июля 1932 г.