

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Статья 4-я

О БОРО И МЕТАВОЛЬФРАМАТАХ

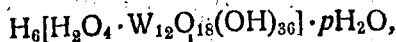
А. В. Раковский и А. В. Бабаева

Лаборатория физической химии МИХИ НКТП

§ 1. Метавольфраматы представляют особый интерес с точки зрения строения гетерополисоединений. Хотя эмпирический состав метавольфраматов отвечает формуле $R_2 W_4 O_{13} \cdot x H_2 O$, но ряд их свойств и в частности найденный Копо¹ изоморфизм мета- и гетерополисоединений привели исследователей к заключению, что метавольфрамы принадлежат к классу гетерополисоединений и, следовательно, имеют общую с ними формулу строения.

По теории Миолати-Розенгейма метавольфраматы являются производными гипотетической аквокислоты $H_{10}[H_2 O_6]$, в которой атомы кислорода замещены группами $W_2 O_7$; таким образом формула метавольфрамовой кислоты $H_{10}[H_2(W_2 O_7)_6] \cdot n H_2 O$; большинство же ее солей отвечает формуле $R_6 H_4 [H_2(W_2 O_7)_6] \cdot n H_2 O$. Самым интересным моментом в этой теории является то, что роль центрального атома в комплексном анионе играет молекула водорода с координационным числом шесть. Если считать, что связи внутри комплексного иона гомеополарны, то выходит, что H_2 обладает совместно с другими атомами двенадцатью электронами, что кажется мало вероятным.

Мы не останавливаемся на некоторых других теориях,² мало обоснованных и мало разработанных, которые по существу ничего нового не вносят в трактовку вопроса, и переходим сразу к последней теории Линууса Паулинга.³ Паулинг специально не занимался метавольфрамами, а только мимоходом, зачислив их в число гетерополисоединений, дает им формулу



а борвольфраматам формулу $H_5 [B O_4 \cdot W_{12} O_{18} (OH)_{36}] \cdot p H_2 O$. Теория Паулинга опирается на серьезные данные по размерам ионов в кристаллической решетке, вычисленным на основании волновой механики и подтверждаемым эмпирическими расчетами Гольдшмидта. Из таблицы таких размеров видно, что уже у бора отношение радиусов его иона B^{+3} и иона кислорода в окислах равно 0,20, между тем как при тетраэдрическом расположении ионов (координационное число 4) минимальное отношение радиусов должно быть 0,225. Отсюда следует, что наиболее

¹ Н. Сораух. Ann. chim. phys. (8). 17, 217 (1909).

² Например, см. L. Forsén. C. R. 172, 215, 681 (1912); G. Jander und W. Heuckshoven. Zts. anorg. Chem. 187, 60 (1930).

³ J. Amer. Chem. Soc. 51, 2868 (1929). Основы этой теории изложены в 3-й статье А. В. Раковского и Е. А. Никитиной.

вероятное координационное число бора равно 3, и только при наличии деформирующих моментов оно может равняться 4. Нет никаких опытных данных для расчетов такого отношения радиусов у водорода и кислорода в комбинации их H_2O_4 ; экстраполирование же данных самого Паулинга¹ не дает никаких оснований для того, чтобы приписать H_2 координационное число 4.

В теории Паулинга группа $W_{12}O_{18}(OH)_{36}$, электрически нейтральная, состоит из 12 октаэдров, расположенных так, что образуется внутренняя полость, в которой располагается ион $(RO_4)^{-}$, во-первых, стабилизирующий группу, во-вторых, превращающий ее в комплексный анион той же основности, что и он сам. В случае метавольфрамов таким ионом должен быть ион $(H_2O_4)^{-6}$, делающий метакислоту шестиосновной. Редкий случай восьмизамещенных солей (ртутные соли) относятся, по Паулингу, к основным солям.

По нашему мнению, обе главные теории строения метавольфрамов внушают сильные сомнения, и нужны весьма солидные опытные данные, чтобы или рассеять эти сомнения, или окончательно отказаться от зачисления метавольфрамов в один и тот же класс с гетерополисоединениями. Однако опытный материал, накопленный за сто лет в литературе, хотя и велик по объему, но далеко недостаточен по качеству для решения поставленного вопроса.

§ 2. Анализы гетерополисоединений требуют к себе большого внимания как в виду их трудности, так и в виду того, что на долю окиси вольфрама падает подавляющая часть веса молекулы, на долю остальных ингредиентов подчас ничтожная часть; например, в борвольфраматах содержание B_2O_3 около 1%. Между тем в литературе по гетерополисоединениям мы часто встречаемся с очень легким отношением к этому вопросу. Так, некоторые авторы считают приемлемыми анализы, в которых сумма ингредиентов равна 99,50 или 99,64 или 100,69 и т. д.;² авторов не смущают такие расхождения между вычисленным и найденным содержанием воды в ряде препаратов:³

Вычислено	Найдено
15,34	15,86%
19,95	20,38%
13,96	13,64%

и т. д.

Одновременно ведется спор о том, содержит ли метавольфрамат бария $9H_2O$ или $9,5H_2O$. Розенгейм и Енике приписывают метавольфрамовой кислоте формулу $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ и в подтверждение приводят анализы различных авторов, в которых количество воды колеблется от 14,93 до 16,12%.⁴ Если сделать необходимые пересчеты, то эти содержания воды в метавольфрамовой кислоте отвечают от 21,12 до 23,70 молекулы воды. В большинстве случаев 0,25% воды соответствует одной молекуле ее в формуле кристаллогидрата. Желание выразить содержание воды в формуле вещества целым числом и притом не любым, а определенным, в виду заранее составленного мнения, что различным гетерополисоединениям свойственны определенные кристаллогидраты, например с 30,24 или 22 и т. д. молекулами воды, заставляют авторов легко относиться к результатам анализа; повышенные значения воды объясняются недоста-

¹ J. Amer. Chem. Soc. 51, 1016 (1929).

² Соранх. Ib. 231, 228; A. Rosenheim und H. Schwer. Zts. u anorg. Chem. 89, 237 (1914).

³ A. Rosenheim und J. Jaenicke. Zts. anorg. Chem. 101, 238, 239, 249 и т. д. (1917). Для примера взята только одна статья.

⁴ A. Rosenheim und J. Jaenicke. Zts. anorg. Chem. 77, 247 (1912).

точной очисткой кристаллов, пониженные — пересушиванием, при этом забывают, что неправильности в определении содержания воды должны отразиться и на расчетах других ингредиентов. Поэтому не удивительно, что в то время как автор находит формулу вещества $B_2O_3 \cdot 28WO_3 \cdot xH_2O$, другой находит для этого же вещества формулу $B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot yH_2O$. Резко выраженные неправильности в содержании воды в гетерополи соединениях заставляют нас осторожнее относиться к ней, и во всяком случае все расчеты формул делать на безводное вещество и ни в каком случае не ограничиваться одним только определением воды для подтверждения формулы вещества.¹

§ 3. Мы получали боро- и метавольфраматы по методам Ко по.² При взаимодействии между нейтральным вольфраматом натрия и борной кислотой образуются, наряду с полиборатами, соли двух борвольфраматов кислот. После обработки серной кислотой, эфиром и водой смесь кислот нейтрализуется углекислым барием; бариевая соль „гексагональной“ кислоты нерастворима, ее можно отфильтровать, фильтрат после упаривания дает хорошо образованные кристаллы „квадратной“ кислоты. Щелочные соли этой кислоты мы получали обменным разложением бариевой соли с содой или поташом. Все наши опыты проведены с солями „квадратной“ кислоты, относительно состава которой $B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O$ в литературе нет разногласий.

Анализ борвольфрамата бария			
Найдено		Вычислено для	
в водном	в безводном	$5BaO \cdot B_2O_3 \cdot 24WO_3$	
BaO	10,45	12,03	11,97%
B_2O_3	1,04	1,20	1,03%
WO_3	75,47	86,77	86,94%
H_2O	13,11		
	99,97		

Количество воды $x = 53,64 H_2O$.

Анализ борвольфрамата натрия:			
Найдено		Вычислено для	
в водном	в безводном	$5Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 24WO_3$	
B_2O_3	1,05	1,16	1,17%
WO_3	84,46	93,69	93,62%
H_2O	9,85		
(Na_2O)	4,64	5,15	5,21%

Метавольфрамат натрия мы получали из паравольфрамата натрия и вольфрамовой кислоты. Эта соль хорошо кристаллизуется из некрепких растворов, концентрированные же растворы дают гуммиобразную массу. Бариевую соль мы получали обменным разложением натриевой соли с хлористым барием; после смешения горячих растворов, на холоду выпадают кристаллы метавольфрамата бария. Калиевая соль получается обменным разложением бариевой с сернокислым калием.

Анализ метавольфрама бария.			
Найдено		Вычислено для	
в водном	в безводном	$BaO \cdot 4WO_3$	
BaO	12,12	14,06	14,18
WO_3	74,07	85,94	85,82
H_2O	13,71		
	99,90		

Для выяснения характера воды в боро- и метавольфрамате полученные нами соли были проведены через эксикаторы с растворами серной кислоты определенного состава (метод ван Бем мелена.) Приводим часть материала.

¹ Напр., А. Rosenheim u. J. Jaenicke. Ib., стр. 237, 239 и т. д.

² Н. Сор'аух. Ib., стр. 222, 245.

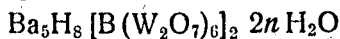
ТАБЛИЦА 1

Боровольфрамат бария $5\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
 Боровольфрамат калия $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

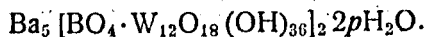
<i>p</i> мм	Содержание воды в %			
	в боровольфрамате бария		в боровольфрамате калия	
	I	II		
17,1		13,35		9,57
16,65		13,09	12,91	9,52
13,5	13,18	10,07	12,83	9,49
11,6	13,13	9,76	9,67	9,43
10,7	10,05	—	—	↓ 9,38
9,6	—	8,37	9,59	9,34
7,3	9,90	6,32	9,55	9,22
5,1	9,78	4,71 ↑	9,44 ↓	8,68
3,1	9,69	4,62	9,24	—
2,6	↓ 9,45	—	—	7,17
2,1	—	—	5,39	—
1,25	5,82	4,42	4,99	—
0,75	—	—	—	—
0	4,57	4,01	3,52	—
	3,36	↑		

Эти данные представлены графически на рис. 1, откуда видно, что при постепенном обезвоживании мы несомненно имеем кристаллогидратные области. У боровольфрамата бария одна область отвечает содержанию воды от 13,35 до 12,83% воды, другая, резко отличная от первой, — от 10,07 до 0,24% воды, в молях эти данные соответствуют $x = 54,77 - 52,32$ и 39,16 — 36,19 H_2O в эмпирических формулах, или $n = \frac{x-9}{2} = 22,89 -$

— 20,66 и 15,08 — 13,55 в формуле Миолати—Розенгейма



или $p = \frac{x-36}{2} = 9,39 - 8,16$ и 1,59 — 0,1 в формуле Паулинга



Кристаллогидратные области имеют то общее с типичными кристаллогидратами, что при переходе от другой налицо разрыв в свойствах вещества, но они отличаются от кристаллогидратов тем, что вода в них не находится в стехиометрических отношениях и количество ее непрерывно изменяется с изменением условий в пределах, значительно превышающих ошибки опыта.

Около 3 мм давления пара у бариевой соли несомненный новый разрыв в содержании воды, но дальнейший ход обезвоживания, а равно и последующее оводнение, повидимому, говорит за то, что здесь мы имеем дело с адсорбционной водой.

Калиевая соль $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_5\text{H}_4 [\text{V}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, или $\text{K}_5 [\text{VO}_4 \cdot \text{W}_{12}\text{O}_{18} (\text{OH})_{36}] \cdot p\text{H}_2\text{O}$, показывает отчетливо одну кристаллогидратную область с содержанием воды от 9,57 до 9,22% ($x = 35,88 - 33,91$ H_2O ; $n = 13,44 - 12,46$; $p < 0$); имеем ли мы дело при более низких давлениях пара с новыми кристаллогидратными областями, или здесь имеется типичная кристаллоадсорбционная вода, пока решить нельзя.

Таблица 2 и рис. 2 показывают, как изменяется количество воды в метавольфрамате бария $\text{BaO} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Ba}_3\text{H}_4 [\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по Миолати—Розенгейму, где $n = 3x - 3$, или $\text{Ba}_3 [\text{H}_2\text{O}_4 \times \text{W}_{12}\text{O}_{18} (\text{OH})_{36}] \cdot p\text{H}_2\text{O}$ по Паулингу, где $p = 3x - 19$. При обезвожива-

нии мы находим отчетливые две кристаллогидратные области: для первой % $H_2O = 13,78 - 13,39$, $x = 9,59 - 9,28$, $n = 25,77 - 24,84$, $p = 9,77 - 8,84$; для второй % $H_2O = 10,68 - 9,95$, $x = 7,18 - 6,63$, $n = 18,54 - 16,89$, $p = 2,54 - 0,89$.

ТАБЛИЦА 2
Метавольфрамат бария

p мм	Содержание воды в %			
	I	II	III	III
16,65	13,77	13,75		
13,5	13,58	13,58	10,19	13,61
11,6	13,41	13,44		13,52
10,75	—	—	9,95	—
9,6	13,39	10,57	9,79	10,68
7,3	10,40	10,57	9,41	10,49
5,1	10,34	10,44	7,21 ↑	10,38
3,1	10,21	10,29	5,94	10,24
2,6	—	—	—	10,16
2,1	9,95	9,97	5,46	—
1,45	—	—	—	8,91
1,25	—	—	—	8,59
0,75	5,3	4,74	4,32	5,69
0	—	3,77	↑	—

Конец обезвоживания и оводнение метавольфрамата бария напоминает такие же процессы в случае типичных адсорбционных соединений: в виду

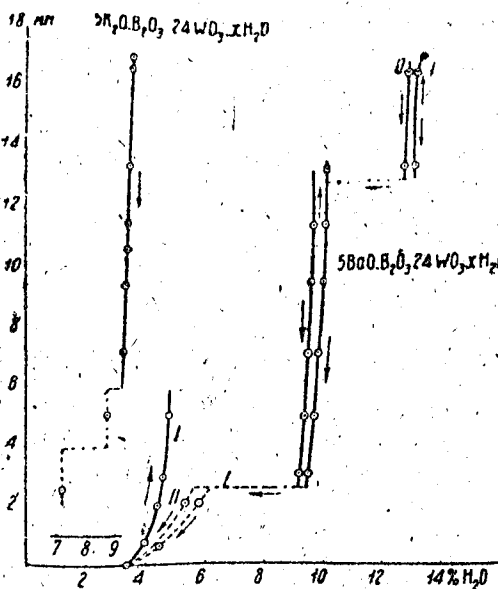


Рис. 1.

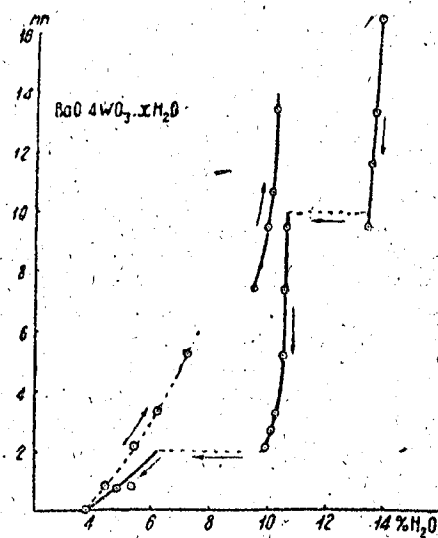
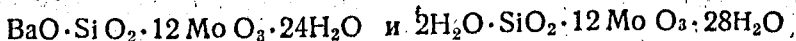


Рис. 2.

важности выяснения характера воды в метавольфрамах эти опыты нами продолжаются, и более полные данные будут нами приведены в одной из последующих статей.

§ 4. Гетерополисоединения с различными центральными атомами, с различными катионами и различным содержанием кристаллизационной воды

могут давать смешанные кристаллы. Наиболее сильным доводом в пользу зачисления метавольфраматов в один класс с гетерополисоєдинениями является изоморфизм их, открытый Копо; так, например, изоморфны



мета- и борвольфрамат бария, также ведут себя натриевые, калийные, аммонийные соли этих двух кислот и т. д. Для объяснения столь странного явления создана теория о массовом изоморфизме (*Massenisorphismus*), сущность которой состоит в том, что в большой молекуле гетерополисоєдинения 12WO_3 или 12MoO_3 подавляют своей массой влияние других составных частей молекулы и позволяют образоваться смешанным кристаллам даже при резко отличных ингредиентах меньшего веса в молекуле.¹

Однако изучение литературного материала привело нас к заключению, что не только теория массового изоморфизма мало обоснована, но что и самые факты образования смешанных кристаллов недостаточно изучены. Во всей литературе описан только один случай (Копо) с полными анализами смешанных кристаллов мета- и кремневольфрамата калия; во всех других случаях мы имеем только простое констатирование факта получения авторами смешанных кристаллов без численных данных.

Мы считаем, что данных, имеющихся в литературе, недостаточно для доказательства существования массового изоморфизма у гетерополисоєдинений; даже опыты Копо с мета- и кремневольфраматами калия не являются решающими, так как Копо ограничился только анализами выпавших кристаллов, но не исследовал соляной массы растворов, находившихся в равновесии с этими кристаллами, и не показал, существует ли функциональная зависимость между составом кристаллов и соляной массой растворов, а между тем последнее обстоятельство является обязательным для утверждения существования изоморфизма. Простых анализов недостаточно по ряду причин: во-первых, явления совместной растворимости гетерополисоєдинений с другими солями — своеобразны, о чем будет сообщено в одной из следующих статей; во-вторых, анализу обычно подвергается не отдельный хорошо образованный кристалл, а смесь мелких кристаллов; в-третьих, большая растворимость гетерополисоєдинений и большая вязкость их растворов весьма затрудняет получение чистых солей без повторных перекристаллизаций.

Вопрос о снятии поверхностного слоя маточного раствора с кристаллов является далеко не простым; можно показать, что чрезвычайная трудность такого полного удаления маточного раствора из кристаллической массы (независимо от возможных включений) не позволяет получать действительно химически чистых веществ.² Даже сильное центрифугирование при наличии маловязких маточных растворов невысоких концентраций оставляет в кристаллической массе 4—10% раствора. Опыты также показали, что промывка кристаллов водой далеко недостаточна для значительного удаления маточного раствора; требуются многократные промывки с предвзятельным выдерживанием кристаллической массы в промывной воде. Понятно, что при сильно растворимых веществах, каковыми являются гетерополисоєдинения, промывка кристаллов или невозможна, или может быть только весьма незначительной. Снятие маточного раствора фильтровальной бумагой, конечно, помогает делу, но не до конца.

¹ Сводку литературы по массовому изоморфизму см. А. Rosenheim u. J. Jaeniske. *Zts. anorg. Chem.* 100, 311-317 (1917). Работы Н. Сопаих по этому вопросу ib. 255 и *Zts. anorg. Chem.* 70, 297 (1911).

² См. А. В. Раковский. О циклическом разделении двух солей. Труды Института чистых химических реактивов, вып. II, стр. 104 (1931).

Мы провели предварительное изучение изоморфизма для трех солей мета- и борвольфраматов. Смесь растворов двух солей в определенном отношении ставилась в высоко стаканчике в эксикатор над серной кислотой; время от времени содержимое стаканчиков перемешивалось. По выпадении достаточного для анализа количества кристаллов, последние извлекались из раствора, быстро промывались на часовом стекле наибольшим количеством воды, отжимались между листами фильтровальной бумаги и анализировались. Часть кристаллов исследовалась под микроскопом.

ТАБЛИЦА 3
Мета- и борвольфрамат натрия

Состав исходного раствора	Воды в кристаллах в %	B_2O_3 в безводном веществе в %
1 ч. м. в. + 1 ч. б. в.	14,61	1,35
1 ч. м. в. + 2 ч. б. в.	9,59	1,16
10 ч. м. в. + 1 ч. б. в.	15,15	0,08

Теоретическое содержание B_2O_3 в безводном борвольфрамате натрия 1,16%. Ясно, что в наших опытах смешанные кристаллы не образовывались.

ТАБЛИЦА 4
Мета- и борвольфрамат калия

Состав исходного раствора	Воды в кристаллах в %	B_2O_3 в безводном веществе в %
1 ч. м. в. + 10 ч. б. в.	9,20	1,20
1 ч. " + 2 ч. "	9,87	1,07
1 ч. " + 1 ч. "	9,43	1,22
2 ч. " + 1 ч. "	9,49	1,04
10 ч. " + 1 ч. "	9,64	1,18

Ясно, что данная пара солей никаких смешанных кристаллов не образует. Интересно, что даже из насыщенных растворов, содержащих на 1 ч. борвольфрамата 10 ч. метавольфрамата калия, выпадают кристаллы первого. Это один из примеров, показывающих, что большая растворимость гетерополисоединения сильно подавляется при наличии других солей в растворе; о других примерах мы будем говорить позднее.

ТАБЛИЦА 5
Мета- и борвольфрамат бария

Состав исходного вещества	Воды в кристаллах в %	B_2O_3 в безводном веществе в %
1 ч. м. в. + 10 ч. б. в.	13,21	1,19
1 ч. " + 5 " "	13,00	1,25
1 ч. " + 1,33 ч. "	13,35	0,53
1 ч. " + 1 ч. "	13,16	1,19
1 ч. " + 1 ч. "	13,57	0,20
1,33 ч. " + 1 ч. "	13,22	0,41
2 ч. " + 1 ч. "	13,10	0,29
10 ч. " + 1 ч. "	13,59	0,34

Эта пара солей представляет более сложный случай, но и здесь полное отсутствие зависимости состава кристаллов от состава раствора не позволяет говорить о изоморфизме этих двух солей. Характерно, что раствор одного и того же исходного состава один раз выделил кристаллы чистого борвольфрамата, другой раз — метавольфрамата с примесью борвольфрамата. Мы пока воздерживаемся от толкования характера кристаллов с содержанием 0,20 — 0,40% V_2O_5 , для этого требуются дальнейшие опыты, особенно по совместной растворимости двух солей.

§ 5. Известно, что гетерополисоединения являются чувствительными реактивами на алколоиды. В таб. 6 мы приводим сравнение чувствительности никотина к различным вольфраматам при одинаковых условиях.

В первой графе показано число частей воды на одну часть никотина. Знак + означает осадок или муть, знак — полную прозрачность растворов.

ТАБЛИЦА 6

Разведение раствора никотина	Вольфраматы				
	пара	мета	боро	кремне	фосфоро
1 4200	+	+	+	+	+
2 8500	+	+	+	+	+
4 2800	—	—	—	—	—
5 7100	—	—	—	—	—
7 1400	—	—	—	—	—
8 5700	—	—	—	—	—
12 8600	—	—	—	—	—
13 5000	—	—	—	—	—
14 2800	—	—	—	—	—
15 7100	—	—	—	—	—
22 8600	—	—	—	—	—
28 5700	—	—	—	—	—
30 0000	—	—	—	—	—

В данном отношении мы видим сильное различие между пара- и метавольфраматами, с одной стороны, и гетерополисоединениями, — с другой.

Поступило в Редакцию

10 октября 1932 г.