ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 5

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА САМОДИФФУЗИИ К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Викт. И. Спицын, Ф. М. Спиридонов и И. Д. Колли

Вопрос о механизме начальной стадии реакций образования гетерополисоединений представляет большой интерес. В настоящее время наиболее распространена точка зрения, высказанная Яндером [1], согласно которой при подкислении растворов, содержащих соли кислот, образующих гетерополисоединение, например вольфрамат и арсенат, сначала возникает анион аквополисоединения (гексавольфрамата):

$$6\,(WO_4 \cdot aq)^{2-} + 7H^+ = (HW_6O_{21} \cdot aq)^{5-} + 3H_2O,$$

и только затем уже в условиях сильнокислой среды получается гетерополисоединение:

$$2HW_6O_{21} \cdot aq^{5-} + (H_2AsO_4)^{1-} + 4H^+ \rightleftarrows [(H_3W_6O_{21})_2\,(H_2AsO_4) \cdot aq]^{7-}.$$

В. И. Спицын и К. Г. Конева [2, 3], применяя электрохимический метод получения гетерополисоединений, показали, что в анодном пространстве электролизера при постепенном понижении pH растворов смесь фосфата и вольфрамата натрия проходит ряд стадий образования ненасыщенных гетерополисоединений или их двойных солей с Na_2WO_4, прежде чем возникает фосфорновольфрамат насыщенного ряда. Указанные реакции наблюдались уже в области pH = 7,5.

В связи с этим можно было думать, что взаимодействие между фосфат- и вольфрамат-ионами начинается даже в условиях щелочной среды. Для проверки правильности этого предположения мы изучили процесс взаимодействия фосфата натрия, Na_2HPO_4, и нормального вольфрамата натрия, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, методом самодиффузии с применением радиоактивных изотопов фосфора, P^{32} и вольфрама W^{185}.

Экспериментальная часть

Техника исследования была близка к той, которую разработали Андерсон и Сэддингтон [4] для измерения коэффициента диффузии вольфрамат-ионов при различных pH. На рис. 1 показана схема примененной аппаратуры. Диффузионные ячейки представляли собой калиброванные толстостенные капилляры *1*, нарезанные из одной стеклянной капиллярной трубки, внутреннего диаметра 0,8 *мм*. Капилляры запаивались с одного конца, а на другом сошлифовывались с таким расчетом, чтобы их длина составляла 1,83±0,01 *см*. Запаянные концы капилляров впрессовывались в плексигласовые обоймы *2*, которые перед опытами помещались в гнезда плексигласовой подставки *3*, укрепленной в пробке *4*. Последняя вставлялась в стакан диаметром 45 *мм*, который находился в термостате при 20°.

Растворы фосфата или вольфрамата натрия, а в ряде опытов — смеси обоих указанных соединений, помеченные радиоактивными индикаторами, вводились в капилляры, которые погружались в раствор точно того же состава и концентрации, но без радиоактивных изотопов. Вследствие самодиффузии концентрация меченых атомов в капилляре уменьшалась. Опыт заканчивался, когда из ячейки диффундировало примерно $^2/_3$ первоначального количества радиоактивного изотопа. После этого подставка с капиллярами вынималась из стакана, и измерялась активность оставшихся в ячейках растворов. Такая же капиллярная ячейка, наполненная исходным активным раствором, не участвовавшая, однако, в процессе диффузии, использовалась в качестве эталона. Измерение активности эталона немедленно вслед за раствором из экспериментальной ячейки позволяло учесть изменение радиоактивности, вызываемое естественным распадом изотопа. Из величин активностей экспериментального и эталонного растворов рассчитывалось, какая часть имевшегося сначала количества изотопа вышла

из капилляра в результате диффузии. Коэффициент диффузии рассчитывался по формуле:

$$\gamma = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2}{4l^2} Dt},$$

где γ — отношение активностей экспериментального и эталонного препаратов, l — длина капилляра (в сантиметрах), t — время самодиффузии в секундах, D — коэффициент самодиффузии. Относительные ионные веса фосфорновольфраматов, образующихся в растворе, определялись согласно формуле $D\sqrt{M}$=const, где M — молекулярный вес.

В табл. 1 приведены результаты определения коэффициентов самодиффузии вольфрамат-иона и фосфат-иона в слабощелочной среде. Исследования показали, что при pH около 9 коэффициент диффузии фосфат-иона почти в три раза превышает коэффициент диффузии нормального вольфрамат-иона.

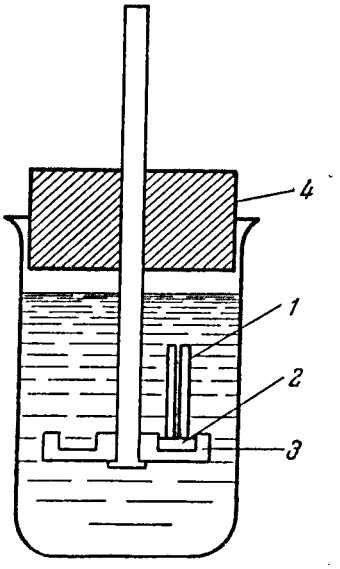


Рис. 1. Схема прибора для изучения процесса самодиффузии

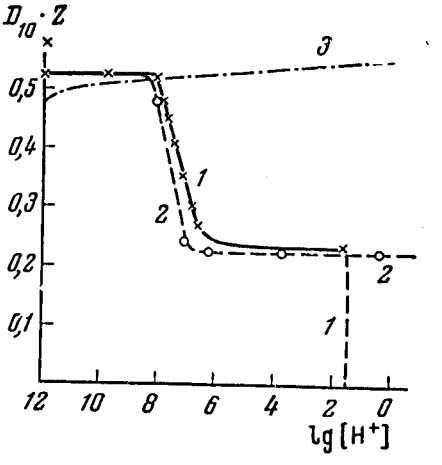


Рис. 2. Кривая изменения диффузионной способности смесей, содержащих фосфат- и вольфрамат-ионы (по Яндеру)

Следующая серия опытов была посвящена изучению влияния присутствия вольфрамат-ионов на самодиффузию фосфата. Согласно воззрениям Яндера [5], в условиях pH-9—6 фосфат- и вольфрамат-ионы должны

Таблица 1

Коэффициенты самодиффузии ионов HPO_4^{2-} и WO_4^{2-}

pH	Ион	Концентрация растворов, *моль/л*	Индикатор	Время, диффузии, сек.	Активность, имп/мин.		Коэффициент самодиффузии $D \cdot 10^6$, *см²/сек*
					Эталон	Раствор после опыта	
8,3	HPO_4^{2-}	0,02	P^{32}	146340	117	8	22
8,4	WO_4^{2-}	0,1	W^{185}	101940	580	246	8,7

диффундировать независимо один от другого. На рис. 2 приведены результаты, полученные Яндером при изучении диффузии растворов фосфорной кислоты (кривая *3*) и вольфрамата натрия (кривая *1*), а также их смеси (кривая *2*). На кривой имеются две области постоянства значений диффузионной способности. Первая простирается от кислых растворов до почти нейтральных (pH = 6), вторая — от слабощелочных (pH = 8) до

более щелочных растворов. В интервале pH-6—8 происходит резкое изменение диффузионной способности ионов.

Наши исследования показали, что уже в слабощелочной среде добавление вольфрамата меняет величину коэффициента диффузии фосфат-ионов. Как указывалось выше, в отсутствие вольфрамата фосфат-ион диффундирует почти в три раза быстрее WO_4^{2-}-иона. Оказалось, что в смесях, содержащих фосфат и вольфрамат натрия, самодиффузия HPO_4^{2-}-иона приближается к величине, характерной для вольфрамат-иона. Из результатов опытов, приведенных в табл. 2, следует, что это имеет место как в случае, когда атомное отношение фосфора к вольфраму в диффундирующей смеси равно 1 : 12, так и в случае отношения P : W = 1 : 6.

Таблица 2

Коэффициенты самодиффузии ионов в растворах, содержащих фосфат и вольфрамат натрия

pH	Отношение P : W	Индикатор	Время диффузии, сек.	Активность, имп./мин.		Коэффициент самодиффузии $D \cdot 10^6$, $см^2/сек$.	
				эталон	раствор после опыта	по фосфору	по вольфраму
8,4	1 : 12	P^{32}	110520	236	78	11,0	—
8,1	1 : 6	P^{32}	134400	1601	698	6,2	—
7,8	1 : 6	P^{32}	116040	432	196	6,3	—
		W^{185}	116040	2398	1142	—	5,8

Примечание. Концентрация растворов по Na_2WO_4 0,1 *моль/л*

Индицируя радиоактивными изотопами одновременно обе соли, $Na_2HP^*O_4$ и $Na_2W^*_4$, мы также обнаружили, что фосфор и вольфрам в условиях pH = 7,8 характеризуются практически одинаковыми коэффициентами диффузии (см. опыт 3, табл. 2).

Радиометрическое определение P^{32} и W^{185} при их совместном присутствии производилось с использованием фильтров из алюминия, поскольку максимальная энергия β-излучения P^{32} ($E = 1{,}701$ MeV) значительно превышает энергию излучения W^{185} ($E = 0{,}428$ MeV). Методика работы была в принципе аналогична той, которая изложена в работе В. И. Спицына и К. Г. Коневой [3], однако в нее были введены небольшие изменения. Мы поглощали суммарное излучение слоем алюминия толщиной 0,128 $г/см^2$. Было установлено, что в этих условиях 39,5% излучения фосфора поглощалось алюминием. Затем вычислялась начальная активность P^{32} и W^{185}.

Результаты измерения коэффициента диффузии смеси, содержащей 0,1 *М* раствор Na_2WO_4 и меченный по фосфору $Na_2HP^*O_4$ с отношением P : W = 1 : 12, в зависимости от кислотности среды представлены в табл. 3 и на рис. 3.

Полученная нами кривая имеет внешне сходный вид с кривой Яндера. Также при pH = 2,5 и ниже коэффициент остается постоянным, однако область изменения коэффициентов диффузии, по нашим опытам, является более широкой. Рост коэффициентов диффузии начинается при более низких значениях pH, чем наблюдал Яндер.

Сравнивая коэффициент диффузии по фосфору, измеренный при pH = 8,4, с коэффициентом диффузии свободного фосфат-иона (соответственно $11 \cdot 10^{-6}$ и $22 \cdot 10^{-6}$), можно сделать вывод, что в условиях pH ниже 8,4 уже имеет место процесс комплексообразования. Следовательно, мнение Яндера о том, что выше pH = 8 фосфат- и вольфрамат-ионы не взаимодействуют друг с другом, а для процесса образования гетерополисоединений необходимо предварительное возникновение гексавольфрамат-иона, не подтверждается. Полученная на основании наших опытов кривая измене-

Таблица 3

Зависимость от pH коэффициентов самодиффузии ионов, содержащихся в растворах при отношении P : W = 1 : 12.

pH	Время диффузии, сек.	Активность, имп/мин.		Коэффициент самодиффузии $D \cdot 10^6$, $см^2/сек$
		эталон	раствор после опыта	
8,4	110520	236	78	11,0
5,1	110400	127	49	9,0
3,6	88320	118	64	6,0
3,0	110700	202	129	3,6
2,5	176200	348	132	2,5
2,0	154800	371	227	2,4

Примечание. Индикатор P^{32}; концентрация раствора по Na_2WO_4 0,1 *моль/л*

ния ионных весов, где за единицу взят вес WO_4^{2-}-иона, показывает наличие двух четких степеней (рис. 4). Первая область постоянного ионного веса соответствует существованию ионов с массой, близкой к массе WO_4^{2-}; вторая — ионам, содержащим приблизительно 12 подобных групп. Между этими областями, возможно, появляются ненасыщенные фосфорновольфраматы, но более подробно этот вопрос мы еще не исследовали.

Можно предположить, что возникающие в щелочной среде комплексные ионы по своему строению являются наиболее простыми и, например,

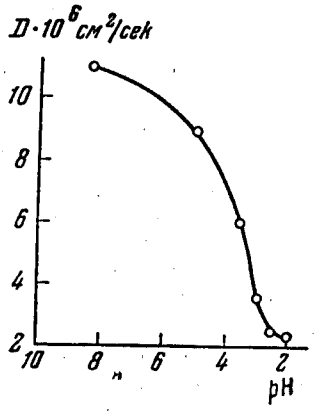


Рис. 3. Зависимость от pH коэффициента самодиффузии (по фосфору) в растворах, содержащих фосфат- и вольфрамат-ионы в отношении P: W = 1 : 12

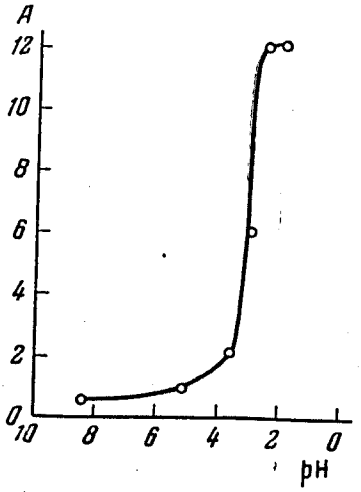


Рис. 4. Зависимость от pH относительных ионных весов фосфорновольфрамат-ионов, образующихся в растворах, содержащих фосфат и вольфармат; *A* — ионный вес в единицах WO_4^{2-}

имеют состав $HPO_4^{2-} \cdot WO_4^{2-}$ или $HPO_4^{2-} \cdot (WO_4^{2-} \cdot 2H_2O)$. В условиях водной среды реакция между вольфрамат- и фосфат-ионами, по-видимому, происходит за счет возникновения водородной связи по схеме:

$$(PO_4H \ldots OWO_2O \ldots HOH)^{4-}$$

или

$$(HPO_4 \ldots HOH \ldots OWO_2O \ldots HOH)^{4-}.$$

Для системы с атомным отношением фосфора к вольфраму, равным 1 : 6, также возможен аналогичный процесс комплексообразования.

Однако исследование влияния pH на диффузионную способность смесей такого состава показало, что среда в этом случае оказывается более щелочной (табл. 4). Уже в условиях pH=11 коэффициент диффузии по фосфору равен $1 \cdot 10^{-6} см^2/сек$, т. е. молекулярные веса фосфорсодержащих комплексов близки к величине, характерной для единичного WO_4^{2-}-иона. Диффузионные коэффициенты, характерные для более тяжелых ионов, наблюдались в менее кислой среде, чем это было установлено при атомном отношении фосфора и вольфрама в исходной смеси, равном 1 : 12.

Таблица 4

Зависимость от pH коэффициентов самодиффузии ионов, содержащихся в растворах при отношении P : W =1 : 6

pH	Время диффузии, сек.	Активность, имп/мин.		Коэффициент самодиффузии, $D \cdot 10^6$, $см^2/сек$
		эталон	раствор после опыта	
11,0	125100	1509	475	10,0
9,9	133200	1688	736	6,4
8,1	134400	1601	698	6,2
7,2	127800	1475	707	5,6
4,3	142800	1642	821	4,5
3,0	112560	111	6	3,3

Примечание. Индикатор P^{32}; концентрация раствора по Na_2WO_4 0,1 *моль/л*

Таким образом, можно заключить, что на состав образующегося в растворе комплекса влияет молекулярное соотношение фосфат- и вольфрамат-ионов во взятой смеси, а именно: чем больше имеется ионов WO_4^{2-}, тем более кислая среда необходима для достижения одного и того же коэффициента диффузии.

Выводы

1. Метод измерения коэффициентов самодиффузии с применением радиоактивных индикаторов приложен к изучению механизма образования комплексных фосфорновольфрамат-ионов в растворе.

2. При помощи радиоактивных изотопов P^{32} и W^{185} исследовано изменение коэффициентов диффузии в зависимости от pH в растворах Na_2HPO_4 и Na_2WO_4 с атомным отношением фосфора к вольфраму, равным 1 : 12 и 1 : 6.

3. Установлено, что диффузия фосфат-иона замедляется в присутствии вольфрамат-ионов не только в кислой среде, но и в щелочной области. Таким образом комплексообразование начинается уже при pH=9—11.

4. Первыми продуктами реакции являются, по-видимому, анионы состава $HPO_4^{2-} \cdot WO_4^{2-}$ или $HPO_4^{2-} \cdot (WO_4^{2-} \cdot 2H_2O)$, образующиеся, по всей вероятности, за счет водородной связи.

5. На состав образующегося в растворе комплекса влияет соотношение в смеси фосфат-ионов. Чем больше в исходной смеси ионов WO_4^{2-}, тем более кислая среда необходима для достижения одного и того же коэффициента диффузии.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
18. II. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Jander, H. Witzmann, Z. anorg. allg. Chem., 214, 275, 1933.
2. Викт. И. Спицын, К. Г. Конева, Ж. неорг. химии, 1, 941, 1956.
3. Викт. И. Спицын, К. Г. Конева, Ж. неорг. химии, 1, 2488, 1956.
4. J. S. Anderson, K. Saddington, J. Chem. Soc., 381, 1949.
5. G. Jander, Z. phys. Chem., [A], 187, 149, 1940.

THE APPLICATION OF THE SELFDIFFUSION METHOD TO STUDIES ON THE FORMATION MECHANISM OF HETEROPOLY COMPOUNDS

Vict. I. Spitsyn, F. M. Spiridonov and *I. D. Colley* (*Moscow*)

Summary

The radiotracer method of selfdiffusion determination has been employed to study the mechanism of phosphotungstic ion formation in solution. Using the P^{32} and W^{185} radioactive isotopes the change in the coefficient of diffusion with the pH has been studied in Na_2HPO_4 and Na_2WO_4 solutions with a 1 : 12 and 1 : 6 atomic ratio of phosphorus to tungsten. Phosphate ion diffusion has been shown to be retarded in the presence of tungstate ions not only in acid but also in alkaline media. Hence complexation begins already at pH 9—11.

The first reaction products are evidently anions of the composition $HPO_4^{2-}.WO_4^{2-}$ or $HPO_4^{2-}.(WO_4^{2-} \cdot 2H_2O)$ probably due to hydrogen bond formation.

The phosphate to tungstate ion ratio in the solution affects the composition of the complex formed. The larger the amount of WO_4^{2-} ions the higher must be the acidity to attain the same value for the diffusion coefficient.