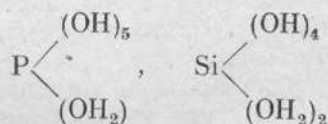


Е. А. НИКИТИНА

К ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ*

Многочисленные теории строения гетерополикислот, возникшие в течение последних шестидесяти лет, в настоящее время концентрируются вокруг теорий Миолати-Розенгейма и рентгенокристаллографических теорий Кеггина, Сантоса, Брадлея и др. Теория Миолати-Розенгейма является приложением координационного учения Вернера к гетерополикислотам; сущность ее сводится к тому, что все предельные насыщенные гетерополикислоты являются производными аниона $[\text{RO}_6]\text{H}_{12-x}$ и возникают из него путем замещения атомов кислорода радикалами W_2O_7 или Mo_2O_7 . Основность гетерополикислот выражается разностью между валентностью шести кислородных атомов [12] и валентностью комплексообразователя (R). Дополнение Пфейффера, рассматривающее гетерополикислоты как производные гидратов гидроокисей



с неравноценными кислородными атомами, позволяет объяснить оптическую деятельность кремневольфрамовых и борвольфрамовых кислот, сводя ее к дис-трансизомерии. Координационное число комплексообразователя по Миолати и др. — шесть, независимо от природы атома.

По Кеггину, Сантосу и др. гетерополикислоты состоят из четырех октаэдрических групп W_3O_{10} (по три октаэдра в каждой группе), объединенных вокруг центрального тетраэдра; размеры единицы кристаллической решетки от 12 до 23 Å, а число анионов в ней от 2 до 8. Координационное число комплексообразователя для гетерополифосфорных кислот составляет четыре; эти кислоты по Кеггину всего лишь трехосновны. Все известные многочисленные высокозамещенные соли гетерополикислот по Кеггину и др. являются основными солями.

В 1939 г. в ИОНХ впервые были получены натриевые высокозамещенные соли гетерополикислот [2], синтез этих соединений подтвердил многие положения теории Миолати-Розенгейма [3].

В то время, когда материалы по высокозамещенным натриевым солям гетерополикислот были сданы в печать, появилась работа Крауса; рентгенокристаллограф Краус [4] пришел к выводу, что кремневольфрамовая кислота восьмисловна, т. е. ее основность такова, как это предполагает координационное учение. Фосфорновольфрамовую кислоту Краус

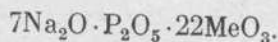
* Доложено третьему Совещанию по химии комплексных соединений 16 ноября 1944 г. в Москве.

признает шестисосновой. По причинам чисто пространственного характера только часть присутствующих H^+ может быть замещена катионами. Далее, Яндер [5] отмечает, что в структурах, предложенных Кеггином, при наличии НОН, тот или другой Н под влиянием большого числа радикалов W_3O_{10} мог приобрести свойства H^+ , кислотного водорода и сделаться замещаемым металлом. Существование высокозамещенных солей по Яндеру, не противоречит данным структурного анализа. Таким образом, в работах, опубликованных, начиная с 1939 г., намечаются пути примирения теорий Миолати и Кеггина.

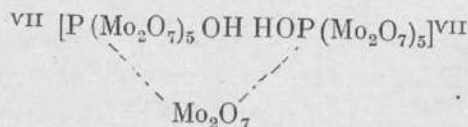
В свете намечающегося примирения обеих теорий некоторым диссонансом звучит статья Б. В. Некрасова [6], посвященная получению высокозамещенных натриевых солей предельных насыщенных гетерополиоксидов. Б. В. Некрасов предполагает, что одновременно с замещением четвертого водорода в гетерополиоксиде одна молекула адденда WO_3 или MoO_3 выходит из внутренней сферы, а при замещении натрием одиннадцатого водорода восемь аддендов MoO_3 переходят из внутренней сферы комплексного соединения во внешнюю. Гетерополифосфорные кислоты, по Б. В. Некрасову, всего лишь трехосновны, а координационное число комплексообразователя четыре. Теория Миолати Б. В. Некрасовым не поддерживается.

Необходимо отметить, что представляется мало вероятной возможность выхода до восьми аддендов MoO_3 (или WO_3) из внутренней сферы гетерополиоксидов без его полного разрушения. Так же мало вероятна кислая реакция растворов соли $NaHMoO_4$, возникающей при распаде гетерополианиона вследствие гидролиза, реакция растворов названных солей должна быть слабо щелочной; какая-либо реакция полимеризации молибдата при постепенном возрастании концентрации $NaOH$ также исключается. Получение высокозамещенных натриевых солей является одним из подтверждений теории Миолати.

Как объяснить возможность замещения одиннадцатого водорода при постепенном введении едкого натра в растворы фосфорномолибдатов? При замещении натрием первых семи водородов фосфорномолибденовой кислоты образуются соли кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ предельного насыщенного ряда. При дальнейшем введении едкого натра возникают твердые растворы из семизамещенной соли $Na_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot xH_2O$ и натриевых солей кислоты с отношением $P_2O_5 : MoO_3 = 1:11$; для кислот указанного ряда были описаны соли состава



Строение их представляется в виде двухъядерных комплексов



Состав солей предельной насыщенной фосфорномолибденовой кислоты и кислоты с отношением $P_2O_5 : MoO_3 = 1:11$ делают это допущение возможным.

Мы можем рассматривать полученную нами одиннадцатизамещенную соль фосфорно-молибденовой кислоты или как таковую, или как твердый раствор, состоящий на 50% из соли $Na_7[P(Mo_2O_7)_6]$ и на 50% из соли $7Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22MoO_3$. Частичное изменение строения внутренней сферы комплексного соединения под влиянием едкого натра вполне возможно.

Вычислено для $7\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{MoO}_3$	Вычислено для $\text{Na}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$	Найдено для 11-замещенного фосфорномолиб- дата натрия
Na_2O 20.78%	10.76%	15.93%
P_2O_5 3.40%	3.52%	3.32%
MoO_3 75.83%	85.71%	80.75%

ВЫВОДЫ

1. Отмечается положительный факт некоторого сближения рентгенокристаллографических теорий строения гетерополикислот и теории Миолати-Розенгейма.

2. Несмотря на более чем тридцатилетнее существование, теория Миолати-Розенгейма не утратила своего важного значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Успехи химии. 8, 889, (1939).
2. ЖОХ, 10, 779 (1940).
3. *ib.*, 10, 997 (1940).
4. Naturwissenschaften, 27, 740 (1939); *ib.*, 28 (1940).
5. Z. physik. Chem. 187, H. 3, 149 (1940).
6. ЖОХ. 11, 973 (1941).