

Е. А. НИКИТИНА и А. С. КОКУРИНА

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

(О кремневольфраматах калия)

ВВЕДЕНИЕ*

Кремневольфрамовые кислоты и их соли принадлежат к числу практически важных и интересных в теоретическом отношении гетерополисоединений. Они изучены еще весьма неполно, а между тем исследование их должно внести определенную ясность в общую теорию строения гетерополикислот. Мы начали опыты с цис-кремневольфраматов калия, а в связи с тем, что вся наша работа имела теоретическим основанием определенный взгляд на строение гетерополикислот, мы позволим себе кратко изложить последние работы в этой области с 1939 г. Работы до 1939 г. рассмотрены в отдельной статье [1].

1. История вопроса

Работы Крауса, выполненные в период между 1936—1939 гг., сводятся к тому, что он придерживается взглядов Кеггина на строение гетерополикислот, т. е. считает кремневольфрамовую (в дальнейшем будем писать к. в.) кислоту четырехосновной, а кислоты с центральным атомом фосфора трехосновными.

В конце 1939 г. Краус [2], [3] синтезировал восьмизамещенную соль железа к. в. кислоты и пришел к выводу, что к. в. кислота восьмiosновна, т. е. подтвердил концепцию Миолати — Розенгейма на основность гетерополикислот.

В 1940 г. Яндер [4], сопоставляя имеющийся литературный материал по синтезу высокозамещенных солей гетерополикислот и данные структурного анализа по Кеггину, высказал мнение, что работы Кеггина не опровергают положения о высокой основности гетерополикислот, так как в молекулах воды (HOH), которые всегда содержатся в гетерополикислотах, тот или другой H под влиянием радикалов (W_3O_{10}) может приобрести свойства кислотного H^+ .

Суше [5] в более поздних работах (1943—1946 гг.), отвергая теорию Миолати — Розенгейма, считает к. в. кислоту четырехосновной и придерживается взглядов Кеггина на строение гетерополикислот.

В 1947 г. Марсель Жан [6] получил четырехзамещенный кремневольфрамат меди и на основании этого утверждал, что к. в. кислота, в соответствии с взглядами Кеггина, четырехосновна. Таковы итоги последних работ по вопросу строения гетерополикислот.

* Доложено на IV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 21—25 апреля 1948 г.

В настоящем сообщении мы излагаем результаты исследований, которые явились существенным доказательством в пользу теории строения гетерополикислот, предложенной Миолати — Розенгеймом.

2. Цис-кремневольфрамовая кислота

Классическая работа Мариньяка [7] указывает нам методы получения цис-к. в. кислоты; первый метод заключается в действии избытка серной кислоты на к. в. калия; по второму методу к. в. ртути разлагают соляной кислотой и сероводородом. Первый метод был отвергнут, в конечном итоге, самим Мариньяком ввиду того, что не давал возможности синтезировать чистый препарат, а всегда приводил к получению кислоты со значительным содержанием соли калия. Второй метод в наших условиях не представлялся достаточно удобным; поэтому мы воспользовались более поздними исследованиями Розенгейма [8], Копо [9], Ву [10], Норза и Биль [11] и других, применивших реакцию образования к. в. натрия из вольфрамата и силиката натрия в кислой среде, последующее образование эфирата цис-к. в. кислоты и его разложение для выделения индивидуального соединения.

Наши опыты показали, что реакция образования иона $[Si(W_2O_7)_6]$ имеет место только в определенных условиях и протекает во времени. Мы получили наиболее благоприятные результаты, когда применяли 30%-ный раствор $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, раствор силиката натрия Na_2SiO_3 уд. в. 1.38 при 15° и соляную кислоту уд. в. 1.17—1.18. Для каждого опыта приходилось брать следующие количества: 800 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 29 г Na_2SiO_3 и 500 мл соляной кислоты уд. в. 1.18.

К смешанным растворам вольфрамата и силиката натрия, нагретым до кипения, добавляли по каплям рассчитанное количество соляной кислоты из делительной воронки. Первые порции введенной соляной кислоты вызывали образование осадка H_2WO_4 , которая растворялась при дальнейшем нагревании. Ко времени введения $\frac{1}{3}$ взятого количества соляной кислоты одновременно с вольфрамовой кислотой начинает выделяться и кремниевая. После введения половинного объема соляной кислоты количество кремниевой и вольфрамовой кислот заметно уменьшается вследствие комплексообразования. К концу реакции, когда остается не введенной $\frac{1}{8}$ часть необходимого количества соляной кислоты, раствор становится прозрачным, образование осадка H_2WO_4 от дальнейшего прибавления соляной кислоты не происходит, но некоторое количество кремниевой кислоты остается в виде нерастворимого осадка до самого конца реакций.

После введения в реакцию всей соляной кислоты раствор фильтруют горячим для удаления осадка кремниевой кислоты. Охлажденный фильтрат обрабатывают эфиром при дополнительном подкислении соляной кислотой; при взбалтывании раствора в делительной воронке эфират к. в. кислоты падает на ее дно в виде маслянистых капель желтоватого цвета. Эфират отделяется и свободная цис-к. в. кислота кристаллизуется из него на воздухе, изотермически. Можно отогнать эфир на водяной бане и после этого получить кристаллическую к. в. кислоту. Однако второй способ кристаллизации дает плохо образованные, мелкие кристаллы; при первом способе получаются типичные кубооктаэдры к. в. кислоты. Выход препарата достигает 70%.

Результаты анализа некоторых образцов к. в. кислоты приводятся в табл. 1.

Полученные результаты показывают, что препарат № 3 содержит

Таблица 1

Результаты анализов препаратов ц. в. кислоты $H_8[Si(W_2O_7)_4]$

№ п.п.	Найдено (в %)				Найдено гидратной воды (в молях)	Вычислено по теории (в %)			рН 0.01 М раствора
	WO ₄	SiO ₂	H ₂ O	Na ₂ O		WO ₄	SiO ₂	H ₂ O	
1	90.87	2.02	6.78	—	7.11 12.91 12.52 12.65	95.47	2.06	2.46	1.5—1.3
2	88.28	1.70	10.34	—		—	—	—	
3	87.87	1.72	10.10	0.35		—	—	—	
4	88.29	1.80	10.18	0.18		—	—	—	

примесь 0.35% Na₂O; в препарате № 4 содержание Na₂O 0.18%; это уменьшение в содержании Na₂O возникло в результате того, что кислота была вторично экстрагирована эфиром.

3. Цис-кремневольфраматы калия

Мариньянк описал три цис-кремневольфрамата калия (в дальнейшем будем писать ц. к. в. калия). При действии геля кремниевой кислоты на раствор вольфрамата калия, поддерживая реакцию раствора нейтральной, Мариньянк выделил восьмизамещенный ц. к. в. калия. Эта соль кристаллизуется в кубических кристаллах и обладает двойным лучепреломлением. При действии соляной кислоты на восьмизамещенную соль Мариньянк получил четырехзамещенную соль в форме гексагональных призм. При действии избытка серной кислоты на четырехзамещенный ц. к. в. калия Мариньянк получил призматические кристаллы однозамещенного ц. к. в. калия.

Мариньянк получил также кремне-10-вольфрамовую кислоту. При введении в нее поташа в количестве восьми эквивалентов Мариньянк при помощи фракционированной кристаллизации выделил восьмизамещенную соль кремне-10-вольфрамовой кислоты и восьмизамещенную соль калия кремне-11-вольфрамовой кислоты. При введении в раствор кремне-10-вольфрамовой кислоты поташа в количестве четырех эквивалентов Мариньянк при помощи фракционированной кристаллизации выделил смесь четырехзамещенных солей цис- и транс-ц. к. в. кислот и затем четырехзамещенные соли калия кремне-10-вольфрамовой и кремне-11-вольфрамовой кислот. Пересчет анализов Мариньянка на безводные компоненты показывает, что им были получены препараты точного состава.

Керманн [12] повторил анализ солей Мариньянка, а также свободной ц. к. в. кислоты; сделав, однако, определение лишь общей суммы окислов WO₃ + SiO₂, определив SiO₂ методом, который дает до 15—20% ошибки, Керманн пришел к выводу, что восьмизамещенной соли Мариньянка отвечает состав 7H₂O · 2SiO₂ · 20WO₃, т. е. восьмизамещенная соль калия ц. к. в. кислоты как таковая не существует.

Розенгейм получал четырехзамещенный ц. к. в. калия при насыщении кремниевой кислотой раствора *n*-вольфрамата калия в солянокислой среде. Розенгейм пытался также получить восьмизамещенную соль из четырехзамещенной, прибавляя сразу четыре эквивалента поташа, но получил лишь соль состава K₇H[Si(W₂O₇)₅О] · 11H₂O.

Скроджи и Кларк [13] изучали реакцию нейтрализации ц. к. в. кислоты и установили, что при введении 11 эквивалентов едкого калия в растворе возникала легкая реакция Шееле; реакция Шееле становилась резко выраженной при введении 12 эквивалентов KOH; после введения 14 эквивалентов едкого калия, прибавив соляную кислоту и выделив осадок H_2WO_4 , Скроджи и Кларк выделили небольшое количество эфирата кремне-10-вольфрамовой кислоты. Опыты, проведенные аналогично, но лишь после введения 18 и 20 эквивалентов KOH в раствор ц. к. в. кислоты, позволили Скроджи и Кларку изолировать, по их мнению, кремне-8-вольфрамовую и кремне-7-вольфрамовую кислоты. Слабым местом работы является крайняя скучность аналитических данных.

По мнению Скроджи и Кларка, все к. в. кислоты, т. е. 12-, 10- и 8-вольфрамовые, — четырехосновны [14].

Сушэ [15] считает описанные в литературе Мариныком и другими кремне-10-вольфраматы калия за кремне-11-вольфраматы и отрицает существование каких бы то ни было других кремневольфраматов калия за исключением солей кислот 12 и 11-го ряда.

Мы начали изучение к. в. калия с синтеза четырехзамещенного ц. к. в. калия. После предварительных опытов нами был установлен метод получения ц. к. в. калия состава $K_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$. Исходные вещества следует применять в указываемых концентрациях: вольфрамат калия 6%-ный, раствор силиката калия уд. в. 1.27 при температуре около 15° и соляная кислота уд. в. 1.17—1.18. Для каждого опыта брались следующие количества: 6%-ного раствора *n*-вольфрамата калия — 3 л, раствора силиката калия — 150 мл, соляной кислоты — 90 мл.

Раствор *n*-вольфрамата и силиката калия нагревали до кипения; в кипящий раствор добавляли соляную кислоту. После введения всей соляной кислоты раствор кипятили на водяной бане и отфильтровывали от избыточной кремниевой кислоты.

Полученный прозрачный раствор с уд. в. 1.05—1.07 при 15° и содержании HCl 5.71—5.73 г в 1 л ставили на кристаллизацию; упаривание вели до $\frac{1}{3}$ первоначального объема; при охлаждении раствора до комнатной температуры выделялись прекрасно образованные гексагональные кристаллы четырехзамещенного ц. к. в. калия, порой образующие редкие по красоте полусферические друзы; соль несколько выветривается на воздухе.

После отделения кристаллов маточный раствор имел уд. в. 1.12—1.15 и содержание свободной соляной кислоты 13.66—13.70 г в 1 л; объем его составлял около 2 л. Раствор ставили на кристаллизацию и снова упаривали до $\frac{1}{3}$ своего первоначального объема; кристаллизацию вели в описанных выше условиях. Вторая фракция кристаллов, полученная из этого же раствора, состояла из четырехзамещенных ц. к. в. калия и некоторого количества хлористого калия. После выделения второй фракции кристаллов маточный раствор имел уд. в. 1.18, содержание свободной соляной кислоты 24.36 г в 1 л и объем его составлял около 1.5 л.

В табл. 2 приводятся результаты анализов синтезированных нами образцов четырехзамещенного ц. к. в. калия, полученного при выделении первой фракции кристаллов из реакционного раствора. Из таблицы видно, что полученные препараты по своему составу достаточно точно отвечают четырехзамещенной соли ц. к. в. кислоты. При нашем методе получения мы всегда встречались только с цис-изомером. Все полученные соли изучались нами микроскопически.

Во вторую фракцию при синтезе ц. к. в. калия выделяется соль, значительно загрязненная хлористым калием. Результаты анализов образцов приводятся в табл. 3.

Таблица 2

Результаты анализов первых фракций четырехзамещенного ц. к. в. калия
 $K_4H_4[Si(W_2O_7)_3] \cdot xH_2O$
(кислотность 13.66 г HCl в 1 л)

№ п.п.	Найдено (в %)					Пересчитано на безводную соль			Вычислено по формуле			Молярность раствора	рН		
	WO ₃	SiO ₂	K ₂ O	H ₂ O	Cl ⁻	(в %)			WO ₃	K ₂ O	SiO ₂				
						WO ₃	K ₂ O	SiO ₂							
1	85.76	1.92	6.26	5.44	0.25	91.64	6.34	2.05	91.8	6.25	1.97				
2	83.66	1.91	6.25	8.22	0.38	91.55	6.35	2.09	91.8	6.25	1.97				
3	83.85	1.66	5.79	8.81	0.02	91.90	6.35	1.82	—	—	—	0.009	2—3		
4	83.32	1.58	5.83	9.17	0.07	91.92	6.56	1.74	—	—	—				
5	82.23	1.74	5.65	10.26	0.025	91.78	6.30	1.94	—	—	—				

При дальнейшем упаривании маточника от второй фракции получается ц. к. в. калия, еще более загрязненный хлористым калием; поэтому более глубокое упаривание является просто нецелесообразным; как правило, мы заканчивали кристаллизацию по выделении второй фракции ц. к. в. калия. Нами были проведены отдельные опыты упаривания растворов ц. к. в. калия досуха и мы замечали, что по мере уменьшения объема раствора и возрастания его кислотности начинала выпадать H_2WO_4 за счет разрушения в сильно кислом растворе небольших количеств остающегося ц. к. в. калия.

Таблица 3

Результаты анализов вторых фракций четырехзамещенного ц. к. в. калия
 $K_4H_4[Si(W_2O_7)_3] \cdot xH_2O$
(кислотность 24.36 г HCl в 1 л)

№ п.п.	Найдено					Пересчитано на безводную соль			Вычислено по формуле			рН	
	(в %)					WO ₃	K ₂ O	SiO ₂	WO ₃	K ₂ O	SiO ₂		
	WO ₃	SiO ₂	K ₂ O	H ₂ O	Cl ⁻								
1	82.36	5.82	1.67	9.96	0.25	92.01	6.27	1.87	91.8	6.25	1.97		
2	79.52	8.86	1.58	8.87	1.07	89.82	8.70	1.78	—	—	—		
3	58.29	19.82	0.88	8.00	13.21	94.73	3.74	1.43	—	—	—		

Таким образом, следовало заключить, что кремневольфрамовый анион относится небезразлично к высоким концентрациям кислот.

Чтобы подтвердить наш вывод, мы поставили еще один опыт: были взяты четыре навески из ц. к. в. калия по 2 г; каждая навеска обрабатывалась равным объемом соляной кислоты различной концентрации; были взяты растворы с содержанием 5, 10 и 24.78% HCl. После такой обработки все пробы были поставлены в термостат на 2 часа. В течение указанного времени мы наблюдали, что пробы соли с 5 и 10%-ной соляной кислотой не испытали никакого внешнего изменения; растворившийся при перво-

начальном нагревании ц. к. в. калия начал частично кристаллизоваться на стенах пробирки. В пробе с 15%-ной кислотой ц. к. в. калия растворился неполностью; затем белые кристаллы соли начали постепенно желтеть, и через 2 часа ц. к. в. калия почти полностью разложился с образованием H_2WO_4 . В пробирке с 25%-ной кислотой видимого растворения соли не произошло, а вся навеска в течение 10 мин. нагревания разложилась с выделением H_2WO_4 .

В пробирке с 5%-ным раствором кислоты начал быстро расти индивидуальный кристалл правильной системы. Анализ кристалла показал, что нами была получена трехзамещенная соль ц. к. в. кислоты, как это видно из табл. 4.

Таблица 4

**Результаты анализа индивидуального кристалла
трехзамещенной соли $K_3H_5[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$**

	Найдено	Пересчитано на безводную соль	Вычислено по формуле
			(в %)
WO ₃	86.01	93.12	93.27
SiO ₂	1.84	2.03	2.01
K ₂ O	4.47	4.84	4.73
H ₂ O	7.68	—	—

Таким образом, здесь произошла реакция



т. е. отщепление основания от четырехзамещенной соли. Подобного рода реакции с гетерополисолями отмечались Мариньяком, Брандгорстом и Краутом, А. В. Раковским и Е. А. Никитиной.

Шестизамещенный ц. к. в. калия. Для получения шестизамещенной соли был взят четырехзамещенный ц. к. в. калия состава K₂O — 6.33%, SiO₂ — 1.70%, WO₃ — 92.02% в почти насыщенном растворе; к последнему в два приема было прибавлено рассчитанное по уравнению количество едкого калия.

Реакционная смесь была тщательно перемешана и оставлена для изотермической кристаллизации при комнатной температуре в эксикаторе. Уже приблизительно через 4 часа стояния из раствора выпадали мелкие кубические кристаллы соли. Анализ их приведен в табл. 5 (№ 1).

Шестизамещенный к. в. калия в следующей серии опытов был получен нами по методу снижения кислотности в реакции конденсации силиката и n-вольфрамата; нами были взяты концентрации реагирующих веществ, указанные при синтезе четырехзамещенной соли, но количество соляной кислоты было уменьшено вдвое.

Мы получили мелкие белые кубические кристаллы правильной системы, результаты анализа которых приводятся в табл. 5.

Как показывает анализ, в обоих случаях была получена шестизамещенная соль с небольшой примесью семизамещенной.

Для получения солей, еще более богатых калием, представлялось все же нецелесообразным идти по пути снижения кислотности, так как реак-

Таблица 5

Результаты анализов шестизамещенного ц. к. в. калия
 $K_6H_2[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$

№ п.п.	Найдено				Пересчитано на безводную соль			Вычислено по формуле			Молярность раствора	рН		
					(в %)									
	WO ₃	SiO ₂	K ₂ O	H ₂ O	WO ₃	SiO ₂	K ₂ O	WO ₃	K ₂ O	SiO ₂				
1	74.35	1.66	8.14	15.9	88.36	1.97	9.67	89.06	9.02	2.92	0.009	5.2-6		
2	79.36	1.75	8.93	9.80	88.14	1.94	9.92	—	—	—	0.009	5.2-6		

ния в смешанных растворах *n*-вольфрамата и силиката калия приближалась к щелочной и образование $[Si(W_2O_7)_6]^{8-}$ становилось затрудненным; поэтому для получения кремневольфраматов, богатых калием, мы воспользовались методом нейтрализации более кислых солей.

Раствор шестизамещенной соли нейтрализовали едким кали из расчета получения семизамещенной соли и кристаллизовали в эксикаторе изотермически при комнатной температуре около 15°. Полученную семизамещенную соль нейтрализовали едким кали из расчета получения восьмизамещенной соли. Семизамещенная и восьмизамещенная соли были получены нами в виде мелких белых кристаллов кубической формы; результаты анализа препаратов приводятся в табл. 6.

Мы не ограничились изучением области высокозамещенных солей; нами были получены также одно-, двух- и трехзамещенные соли. Исходя из свободной кислоты, нейтрализуя ее по расчету едким кали посредством изотермической кристаллизации в эксикаторе, мы получили однозамещенную соль; из однозамещенной соли была получена двухзамещенная соль, и т. д.

Результаты анализов ц. к. в. калия

№ п.п.	Формула соли	Найдено				
		(в %)				
		WO ₃	K ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	Cl
1	$K_1H_7[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$	85.66	1.61	1.86	10.95	—
2	$K_2H_6[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$	87.18	3.09	1.83	8.23	—
3	$K_3H_5[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$	86.01 85.48	4.47 4.68	1.84 1.79	7.68 8.03	—
4	$K_5H_3[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$	84.13 87.44	7.09 7.12	1.83 1.87	6.68 3.43	0.27 0.044
5	$K_7H[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$	82.11	9.89	1.79	6.18	—
6	$K_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$	79.55	10.93	1.82	7.60	—

Все синтезированные нами ц. к. в. калия легко освобождаются от примеси Cl' при помощи одной-двух перекристаллизаций.

Все полученные соли были испытаны в водном растворе по отношению к лакмусу; все они имели кислую реакцию. Это обстоятельство побудило нас изучить pH растворов свободной кислоты и всех солей колориметрическим методом; результаты приводятся в табл. 1, 2, 5 и 6.

По измерениям Брауера [16] pH растворов свободной ц. к. в. кислоты равно 2.54; наши измерения pH показывают, что свободная ц. к. в. кислота является сильной кислотой; поведение солей в водном растворе также подтверждает это ее свойство.

Так как восьмизамещенная соль в водном растворе обнаружила слабокислую реакцию, мы решили получить весь возможный ряд к. в. калия до полного разрушения гетерополициона.

4. Непредельные ненасыщенные кремневольфраматы калия

Нашей задачей было получить соль из ц. к. в. кислоты и 9 эквивалентов едкого кали. Такая соль была получена нами при действии вычисляемого количества едкого кали на близкий к насыщенному раствор четырехзамещенной соли; KOH прибавляли постепенно в виде 10%-ного раствора порциями, из которых каждая отвечала введению одного эквивалента, затем раствор тщательно перемешивали, выдерживали в течение 5—10 мин., в дальнейшем прибавляли объем следующего эквивалента щелочи и т. д. Полученный раствор к. в. калия кристаллизовали изотермически в эксикаторе около 15°.

Мы применяли в качестве исходного сырья четырехзамещенный ц. к. в. калия, так как методика его получения была нами хорошо освоена, а введение растворов едкого кали по одному эквиваленту в данном объеме позволяло нам быстрее провести синтез всех к. в. калия. В некоторых случаях мы кристаллизовали ту или другую соль и вводили в ее раствор один эквивалент едкого кали и таким путем получали новую соль. После выде-

Таблица 6
различной степени замещения

Пересчитано на безводную соль			Вычислено по формуле			Молярность раствора	pH
(в %)			WO ₃	K ₂ O	SiO ₂		
WO ₃	K ₂ O	SiO ₂	WO ₃	K ₂ O	SiO ₂		
96.05	1.80	2.05	96.30	1.63	2.07	0.01	1.5—2.0
94.65	3.33	1.99	94.76	3.28	2.04	0.01	2—3
93.1	4.84	2.03	93.27	4.73	2.01	0.009	2—3
92.93	5.04	1.95	93.27	4.73	2.01		
90.77	7.64	1.47	90.40	7.68	1.95	0.009	4.6—5.2
90.61	7.38	1.94					
87.77	10.30	1.91	87.73	10.39	1.85	0.009	5.2—6
86.09	11.83	1.97	86.46	11.74	1.86	0.008	6—6.5

ления в кристаллическом виде пробы всех солей растворяли в воде и в них контролировали образование кремневольфрамового аниона реакцией Шееле; уже при введении девятого эквивалента едкого кали раствор приобрел слабощелочную реакцию, однако реакция Шееле, и притом слабо выраженная, была обнаружена лишь в кристаллах соли, полученной посредством введения 21-го эквивалента KOH.

Таблица 7

Результаты анализов ненасыщенных к. в. калия

Соль	Найдено					Пересчитано на безводную соль			pH 0.01 M раствора
	(в %)					K ₂ O	SiO ₂	WO ₃	
	K ₂ O	SiO ₂	WO ₃	Cl ⁻	H ₂ O				
K ₉	11.51	1.79	79.93	0.01	6.81	12.36	1.92	85.72	7.6—8
K ₁₀	11.41	1.79	79.72	0.01	7.08	12.27	1.92	85.72	7.6—8
K ₁₁	11.50	1.86	79.86	Нет	6.77	12.34	1.99	85.67	7.6—8
K ₁₂	11.50	1.89	79.88	»	6.73	12.33	2.03	85.64	7.6—8
K ₁₃	11.65	1.78	78.82	»	7.73	12.64	1.93	85.44	7.6—8
K ₁₄	11.68	1.86	78.70	»	7.78	12.66	2.01	85.32	7.6—8
K ₁₅	11.86	2.04	79.33	»	6.86	12.67	2.19	85.15	7.6—8
K ₁₆	11.81	3.11	76.44	»	8.70	12.93	3.40	83.67	7.6—8
K ₁₇	11.86	2.43	77.99	»	7.71	12.85	2.63	84.51	7.6—8
K ₁₈	11.76	3.11	76.29	»	8.82	12.90	3.41	83.69	7.6—8
K ₁₉	12.26	3.10	75.16	»	9.46	13.54	3.42	83.03	7.6—8
K ₂₀	12.08	3.90	74.84	»	9.19	13.30	4.29	82.40	—
K ₂₁	12.11	4.14	74.50	»	9.24	13.34	4.56	82.10	8—8.8
K ₂₂	12.35	6.32	72.86	»	8.51	13.50	6.90	79.60	8—8.8
	12.18	6.42	71.87		9.52	13.47	7.09	79.44	

В табл. 7 приводятся результаты анализа всех полученных солей; мы обозначаем их K₉, K₁₀ и т. д., указывая, тем самым, на число введенных эквивалентов KOH; в последней графе указана величина pH, определенная колориметрическим методом.

Полученные соли от K₉ до K₁₃ представляют собой, повидимому, твердые растворы восьмизамещенных солей калия ц. к. в. и кремне-11-вольфрамовой кислот. Соль K₁₄ является индивидуальной восьмизамещенной солью кремне-11-вольфрамовой кислоты. Соль K₁₅ по своему составу близка к семизамещенной соли кремне-10-вольфрамовой кислоты. Соль K₁₇ отвечает семизамещенной соли кремне-9-вольфрамовой кислоты. Соли K₁₆, K₁₈, K₁₉ являются восьми- и девятизамещенными солями кремне-6-вольфрамовой кислоты; соль K₂₀ — четырехзамещенной солью кремне-5-вольфрамовой кислоты; наконец, соли K₂₁ и K₂₂ являются двойными солями n-вольфрамата и силиката калия.

В табл. 8 сопоставляются данные анализа в пересчете на безводные компоненты и вычисленный по формуле состав полученных соединений.

В опытах получения солей K₁₇, K₁₈, K₂₁ были выделены вторые фракции к. в. солей. Полученные соединения не давали реакции Шееле и были, как показывает анализ, солями калия кремне-9-, 10- и 7-вольфрамовых кислот. Результаты анализа этих солей приводятся в табл. 9; там же для сравнения даны расчеты по формулам.

По обстоятельствам работы соли K₁₇, K₁₈, K₁₉, K₂₁, K₂₂ хранились в закрытых пробирках в течение 3^{1/2} мес.; по истечении этого времени нам пришлось приготовить вновь их водные растворы; при этом пришлось заметить, что соли, обладавшие до того времени совершенной растворимостью, содержали во вновь приготовленных растворах различные коли-

Таблица 8

Результаты анализов ненасыщенных кремневольфраматов (в пересчете на безводный состав)

Формула соли	Найдено				Вычислено			
	(в %)							
	K ₂ O	SiO ₂	WO ₃	H ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	WO ₃	H ₂ O
1. Кремне-11-вольфрамат калия $4K_2O \cdot SiO_2 \cdot 11WO_3$	12.66	2.01	85.35	—	12.60	2.01	85.38	—
2. Кремне-10-вольфрамат калия $7K_2O \cdot SiO_2 \cdot 20WO_3$	12.67	2.19	85.17	—	12.17	2.21	85.62	—
3. Кремне-9-вольфрамат калия $7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 18WO_3$	12.85	2.63	84.51	—	12.32	2.42	84.28	—
4. Кремне-6-вольфрамат калия $7K_2O \cdot SiO_2 \cdot 6WO_3$	12.90	3.41	83.69	—	11.49	3.66	84.84	—
5. Кремне-5-вольфрамат калия $2K_2O \cdot SiO_2 \cdot 5WO_3$	13.30	4.29	82.40	—	13.37	4.26	82.55	—
6. Двойная соль $5K_2O \cdot 12WO_3 \cdot 4K_2SiO_3 \cdot 21H_2O$	12.11	4.11	74.50	9.24	—	—	—	5.49

чества нерастворимой кремниевой кислоты; осадок был особенно велик в соли K_{22} . Когда мы проверили pH растворов, то должны были отметить, что pH передвинулся ближе к нейтральному значению, а соли K_{21} и K_{22} перестали обнаруживать реакцию Шееле.

Таблица 9

Результаты анализов вторых фракций ненасыщенных к. в. калия и солей, полученных после превращения

Следовательно, в этих солях произошла перегруппировка, в результате которой двойные соли перешли в гетерополисоли. Нами было определено количество SiO_2 , образовавшееся в результате превращения в солях K_{18} и K_{22} ; в первой соли мы нашли 1.29% SiO_2 и во второй 3.40% SiO_2 . По количеству выделившейся в свободном состоянии кремниевой кислоты мы должны были ожидать, что в дальнейшем, при кристаллизации, мы получим из этих солей к. в. 11-го или 12-го ряда в первом случае и к. в. 6-го или 7-го ряда во втором случае. Растворы солей K_{18} и K_{22} после удаления кремниевой кислоты кристаллизовали в эксикаторе изотермически; анализ полученных кристаллов дал довольно близкое совпадение с тем расчетом, который можно было сделать на основании определения выпавшей кремниевой кислоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывает проделанная работа, ц. к. в. кислота восьмиосновна, что находится в полном соответствии с теоретическими соображениями Миолати — Розенгейма. Мы не имеем никаких оснований утверждать, что атомы водорода в ц. к. в. кислоте неравнозначны, как это допускают Скроджи и Кларк, Ралюка, Рипан и др. Все восемь солей калия ц. к. в. кислоты являются кислыми солями в водном растворе; если кислая реакция для начальных членов ряда вполне понятна, то нельзя того же сказать о кислой реакции конечных членов ряда, и в этом случае допустима точка зрения Яндера, утверждающего, что в предельной насыщенной ц. к. в. кислоте может ионизировать большое число атомов водорода, это и объясняет кислую реакцию растворов семи- и восьмизамещенных солей.

Однако общее число солей предельной насыщенной ц. к. в. кислоты, способное к реальному существованию, вполне точно отвечает той основности ее, которую предвидит для гетерополикислот теория Миолати — Розенгейма.

Когда мы вводим 9, 10 и т. д. эквивалентов едкого кали в ц. к. в. кислоту, то возникает переходная область между солями калия 12-го и 11-го рядов, повидимому, область их твердых растворов. При введении 9 и 10 эквивалентов KOH возникают твердые растворы, более богатые солью 12-го ряда; при введении 11-го, 12-го и 13-го эквивалентов KOH возрастает концентрация соли калия 11-вольфрамовой кислоты, и уже при введении 14-го эквивалента едкого кали кристаллизуется индивидуальная восьмизамещенная соль последней кислоты.

Отметим, что Гендерсон [17] синтезировал аммонийные соли кремне-11-, 9- и 7-вольфрамовых кислот; нами подтверждено существование всех этих рядов на солях калия, полученных нами впервые; также впервые синтезированы нами к. в. соли 6-го и 5-го рядов.

Теория Миолати — Розенгейма дала возможность предвидеть существование многочисленных непредельных ненасыщенных гетерополикислот и предложила схемы их строения. Однако до настоящего времени были получены лишь весьма немногие из этих соединений; изученный нами ряд кремневольфраматов является, повидимому, наиболее богатым отдельными представителями; мы приводим их структурные формулы в соответствии с теорией Миолати — Розенгейма и нашими наблюдениями. Миолати — Розенгейм рассматривают гетерополикислоты 11-го ряда как двуядерные комплексы с мостиком во внешней или внутренней сфере; этот комплекс является производным гипотетической оксокислоты и возникает в резуль-

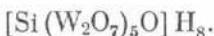
тате замещения ее кислородных атомов группами W_2O_7 ; основность кислоты равна разности между валентностью кислородных атомов и валентностью центрального атома; так, для кремне-11-вольфрамовой кислоты имеем



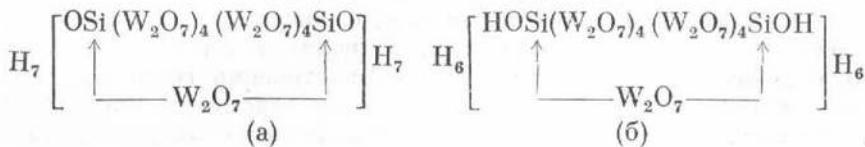
Кислота должна была бы давать 14-замещенные соли; нами получены восьмизамещенные соли калия; возможно, что в солях более слабых оснований будет достигнута требуемая теорией основность.

Мы допускаем существование мостика только во внутренней сфере на основании аналитических реакций полученного нами гетерополианиона.

Для кремне-10-вольфрамовой кислоты нами получена семизамещенная соль с примесью восьмизамещенной. Для этого ряда гетерополикислот возможно строение по типу одноядерного комплекса

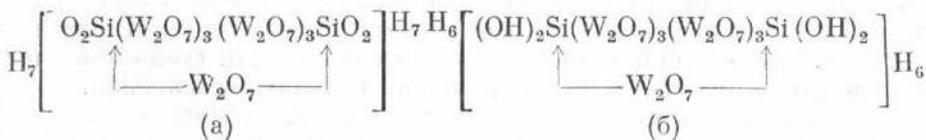


Для кремне-9-вольфрамовой кислоты нами получена семизамещенная соль калия. Кремне-9-вольфрамовая кислота может быть представлена как двуядерный комплекс с мостиком во внутренней сфере. Возможность выбора между двумя формулами (а) и (б) должны решить дальнейшие физико-химические измерения



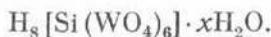
В синтезированных нами солях калия максимальная основность кислоты не была достигнута; это явление вполне объяснимо тем, что гетерополианион непрочен и при дальнейшем введении щелочи переходит в гетерополикислоту более простого строения; возможно, однако, что в других условиях опыта удастся синтезировать высокозамещенные соли этого ряда.

Кремне-7-вольфрамовую кислоту можно представить двумя структурными формулами (а) и (б):



Нами была получена соль калия этой кислоты, близкая к шестизамещенной; возможно, что при выборе менее энергичного основания будет достигнута максимальная теоретическая основность гетерополикислоты.

Для соединений 6-го ряда вероятнее всего допустить, по Миолати — Розенгейму, строение одноядерного комплекса, в котором на один центральный атом приходится шесть молекул металлического окисла



Для этой восьмиосновной кислоты нами были получены пятизамещенная соль с примесью четырехзамещенной (K_{18}) и соль, близкая к шестизамещенной (K_{19}).

Кремне-5-вольфраматы являются производными предыдущих соединений, как это показывает предлагаемая структурная формула $H_8[Si(WO_4)_5] \cdot xH_2O$; полученная нами соль калия представляет собой

O

четырехзамещенную соль этой кислоты.

Обращает на себя внимание то явление, что кремне-7-вольфрамовая кислота, последняя в ряду возможных двуядерных гетерополициклот, не получается непосредственно, а возникает как вторичный продукт в результате медленного процесса полимеризации кремне-5- и кремне-6-вольфрамата. Далее, если вспомнить, что соль калия кремне-9-вольфрамовой кислоты (K_{17}) в результате медленно протекающего превращения дала твердый раствор солей 11-го и 12-го ряда, то возникает возможность впервые констатировать взаимные превращения одноядерных и двуядерных гетерополициклот в твердом состоянии.

Строение внутренней сферы гетерополициклот трактуется различно. Вопрос подробно рассматривался нами ранее [18]; отметим, что возможность получения кремне-11-, 10-, 9-, 7-, 6- и 5-вольфраматов, указывая на возможность постепенного отрыва одной группы WO_3 , опровергает концепцию Кеггина, допускавшего существование во внутренней сфере гетерополициклот анионов состава $(W_3O_{10})^{2-}$.

Для характеристики строения внутренней сферы гетерополициклот, повидимому, наиболее верным является представление Пфейффера [18], согласно которому во внутренней сфере координированы группы WO_3 . Получение нами восьми солей калия ц. к. в. кислоты и получение целого ряда непредельных ненасыщенных к. в. калия является весьма существенным доказательством в пользу теории строения гетерополициклот, предложенной Миолати — Розенгеймом. Если вспомнить, что в 1940 г. Е. А. Никитиной [19] были синтезированы натриевые соли фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой кислот, в которых 4, 5, 6 и 7 атомов водорода были замещены металлом, и учесть весь литературный материал по высокозамещенным солям, то проблема высокой основности гетерополициклот в рамках, указанных теорией Миолати — Розенгейма, оказывается решенной.

Поддерживая всецело концепцию многоосновности гетерополициклот, мы считаем необходимым отметить, что в отдельных случаях максимальная основность вряд ли будет достигнута; таковы, например, относительно малоустойчивые кремнемолибденовая и метавольфрамовая кислоты и др.

Повидимому, в отдельных случаях гетерополициклоты могут проявлять более высокую основность, чем это предвидит теория Миолати — Розенгейма, за счет ионизации полярных молекул воды, столь многочисленных и характерных для структуры этих сложных соединений.

Весьма интересно, что продуктами распада к. в. кислот являются n -вольфраматы, которые теория Миолати — Розенгейма относит к простейшим гетерополисоединениям тех же рядов, т. е. производным аниона $/X_nO_6^{12-n}$.

Полученные результаты указывают также на то, что кремний в гетерополивольфраматах имеет координационное число шесть, в соответствии с теорией Миолати — Розенгейма.

Аналитическая часть. Анализ к. в. кислоты и ее солей [20] состоит в определениях воды, SiO_2 , R_2O и Cl^- и будет предметом особого сообщения.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы получения ц. к. в. кислоты и четырехзамещенного ц. к. в. калия.

2. Получены соли калия ц. к. в. кислоты, в которых от одного до 8 атомов водорода замещены металлом.

3. Все полученные соли калия в водной среде имеют кислую реакцию; определен pH растворов ц. к. в. кислоты и ее солей калия.

4. Получены соли калия кремне-11-, 10-, 9-, 7-, 6- и 5-вольфрамовых кислот; растворы этих солей имеют щелочную реакцию; определены pH их растворов; соли калия 9-го, 7-го, 6-го и 5-го рядов получены впервые.

5. Продуктами распада кремне-5-вольфраматов калия являются двойные соли *n*-вольфрамата и силиката калия.

6. Соли калия кремне-9-, 6-, 5-вольфрамовых кислот неустойчивы и претерпевают превращение в твердом состоянии.

7. Строение ц. к. в. кислоты, ее восьми солей и всех остальных синтезированных кремневольфраматов может быть вполне удовлетворительно объяснено теорией Миолати — Розенгейма.

8. Предельные насыщенные гетерополикислоты являются многоосновными кислотами, образующими, повидимому, только кислые соли.

9. Внутрисферными заместителями в кремневольфраматах являются, вероятнее всего, радикалы WO_3 ; координационное число центрального атома равно шести.

Поступило в редакцию
2 июня 1949 г.

Второй Московский
медицинский институт

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Никитина. Успехи химии **6**, 889 (1939).
2. Kraus. Z. f. Kristallogr., Abt. A, **91**, 402 (1935); ib. **93**, 379 (1936); ib. **100**, 394 (1939).
3. Kraus. Naturwissenschaften **27**, ноябрь 740 (1939); ib. май, 304 (1940).
4. Jander. Z. f. physik. Chem. **187**, N 3, 144 (1940).
5. P. Souchay. Chem. Abstr. 6577 (1943); Bull. Soc. Chim. **9**, 289 (1942); Ann. Chim. (12), **1**, 232 (1946); ib. (12), **20**, 73 (1945); ib. (11), **19**, 102 (1944).
6. Marcel Jean. C. R. **223**, 155 (1946).
7. Marignac. Ann. Chim. (4), **3**, 30 (1864).
8. Rosenheim. Z. f. anorg. Chem. **101**, 239 (1917).
9. Copaux. Bull. Soc. Chim. (4), **3**, 101 (1908).
10. J. Wu. Biolog. Chem. **43**, 189 (1920).
11. North. A. Beal. J. Amer. pharm. Assoc. **13**, 890 (1924); Chem. Abstr. **36**, 2490 (1942).
12. Kehrmann. Z. f. anorg. Chem. **39**, 104 (1904).
13. Scroggie. A. Clark. Proc. Nat. Acad. Washington **15**, 1 (1929).
14. Е. А. Никитина. ЖХХ **6**, 1624 (1936).
15. P. Souchay. Ann. Chim. (11), **20**, 77 (1945).
16. Брауэр по Abegg. Handbuch der anorg. Chem. **4**, 288 (1921).
17. Гендерсон по Gmelin-Kraut, Wolfram, 339 (1935).
18. Pfeiffer. Z. anorg. Chem. **105**, 26 (1919).
19. Е. А. Никитина. ЖХХ **10** 997 (1940).
20. А. В. Раковский и Е. А. Никитина. ЖХХ **1**, 243 (1934).