

3. М. ВАЙСБЕРГ и Б. Я. ДАИН

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ И СТРОЕНИИ ПРОИЗВОДНЫХ
МОЛИБДЕНОВОЙ И ВОЛЬФРАМОВОЙ СИНЬ*

Известно, что осторожное восстановление молибдатов в кислой среде приводит к образованию окрашенных в интенсивный синий цвет коллоидных растворов молибденовой сини. Название «молибденовая синь» очень часто присваивается также большому классу соединений, образующихся при восстановлении гетерополикислот, содержащих молибденовые остатки. Эти соединения, иногда рассматриваемые как производные молибденовой сини, легко извлекаются эфиром из подкисленных водных растворов в виде синих блестящих кристаллов гексагональной формы.

Аналогичные соединения, окрашенные в сине-фиолетовый цвет, удается получить при восстановлении гетерополикислот, в состав которых входят вольфрамовые остатки.

Несмотря на то, что реакции образования производных молибденовой и вольфрамовой сини получили широкое распространение в колориметрическом анализе [1], наши знания о составе, строении и химической природе этих соединений еще далеко неполны. Изучение их состава затрудняется на серьезные аналитические трудности, обычные для исследований высокомолекулярных соединений. Эти трудности настолько существенны, что лишают исследователя возможности делать сколько-нибудь убедительные выводы о формуле соединения на основании данных о его процентном составе. Из этих соображений нет, в частности, оснований считать правильными формулы, принесенные Дениже [2] фосфорномолибденовой и мышьяковомолибденовой сини.

Различные производные молибденовой сини очень сходны между собой. Такое же большое сходство характерно и для ряда вольфрамовых синей. Близость в свойствах, наблюдаемая внутри этих двух рядов соединений, выражена настолько сильно, что часто представляется невозможным отличить друг от друга по внешним признакам отдельные представители этих синей. Тем не менее, как показали наши наблюдения [3], различные производные молибденовой сини не могут быть рассматриваемы как результат адсорбции солей коллоидальной молибденовой синью и представляют собой отдельные химические индивидуумы. Состав синей постоянен. В частности, содержание фосфора в различных образцах фосфорномолибденовой сини постоянно и не зависит от условий ее образования.

Для выяснения химической природы синей существенно установить, как далеко идут изменения в структуре гетерополикислот при их восстановлении. Очевидно, здесь можно предположить две возможности. С одной

* Докладено на V Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений в Киеве 24 мая 1950 г. на утреннем заседании.

стороны, можно себе представить, что при восстановлении остов гетерополисоединения остается без изменений. Восстановление приводит лишь к присоединению к комплексному иону электронов, точнее говоря, к изменению валентности одного или нескольких атомов молибдена (вольфрама).

С другой стороны, возможно, однако, предположить, что восстановление проходит как глубокий процесс, разрыхляющий связи внутри первой координационной сферы и приводящий к ее распаду.

Совершенно очевидно, что спектры поглощения гетерополикислот и соответствующих синей должны отражать характер рассматриваемого процесса. Если восстановление проходит без глубоких изменений в структуре комплексного соединения, то рассматриваемые сини должны быть построены по типу гетерополикислот. В этом случае в спектрах обоих этих типов соединений должны быть известные аналогии, отражающие однотипность структуры первой координационной сферы. Если же восстановление разрушает остов гетерополисоединения, то нет оснований считывать на сколько-нибудь далеко идущие аналогии в строении этих двух типов соединений. Их спектры должны быть тогда глубоко различны.

В связи с приведенными соображениями нами было предпринято параллельное исследование спектров и состава ряда гетерополикислот и соответствующих продуктов их восстановления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

а) Получение и очистка препаратов

Изучению были подвергнуты следующие соединения: 12-фосфорномолибденовая, 12-мышьяковомолибденовая, 12-кремнемолибденовая, 12-фосфорновольфрамовая, 12-кремневольфрамовая и фосфорномолибденованадиевая кислоты и соответствующие продукты их восстановления — сини*.

Si — Mo кислота получалась при взаимодействии молибдата аммония с кремнекислым натрием в слабокислой среде и извлекалась эфиrom из дополнительного подкисленного водного раствора. Несколько порций кислоты, приготовленных описанным выше способом, растворяли затем в небольшом количестве воды и снова извлекали эфиrom. Для полной очистки препарата эти операции растворения и извлечения эфиrom повторяли несколько раз.

As — Mo кислота получалась аналогичным образом взаимодействием мышьяковокислого натрия с молибдатом аммония в кислой среде.

Метод получения P — Mo — V кислоты (из ванадата, молибдата и фосфата) отличался от описанного выше метода тем, что после образования желтого комплекса в реакционную смесь вводили некоторый избыток кислоты (серной) для разрушения P — Mo кислоты, которая могла образоваться в указанных условиях.

Кислоты P — Mo, P — W и Si — W получались перекристаллизацией соответствующих продажных желтых препаратов.

Желтые гетерополикислоты молибденового ряда восстанавливались металлическим алюминием в сернокислой среде при кипячении. Из получавшихся синих растворов соответствующий продукт извлекался эфиrom. В воде все сини хорошо растворяются. В твердом состоянии сини обнаруживают достаточно высокую устойчивость и при обычных температурах кислородом не окисляются. Что касается их водных растворов, то, как

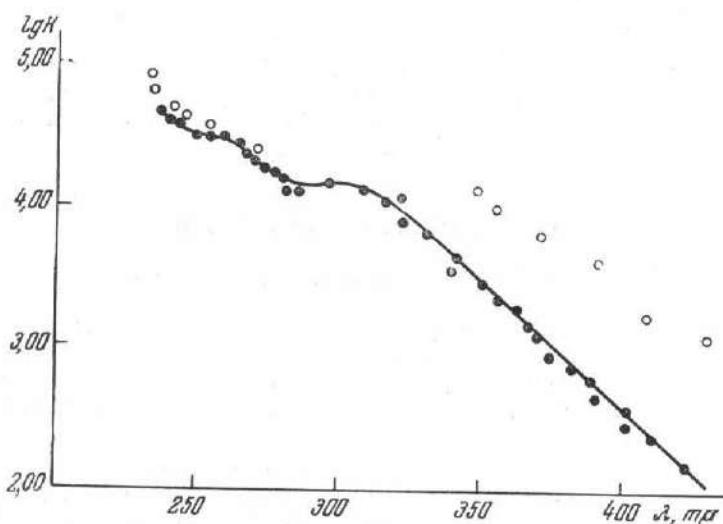
* В дальнейшем гетерополикислоты будут обозначаться так: P — Mo кислота, As — Mo кислота и т. д. Соответствующие сини: P — Mo синь, As — Mo синь и т. д.

показали специально поставленные опыты, интенсивность их окраски не меняется в течение ряда дней, что также свидетельствует об их устойчивости.

Восстановление фосфорновольфрамовой и кремневольфрамовой кислот осуществлялось водородом в присутствии платины. В связи с тем, что выделение твердого продукта крайне затруднено, спектральному исследованию подвергались соответствующие растворы, окрашенные в фиолетовый цвет.

б) Спектры поглощения

Спектроскопическому исследованию в ультрафиолете подвергались перечисленные выше соединения. Съемка спектров поглощения производилась на спектрографе Хильгера (средняя модель), снабженном ромбом Альбрехта и сектором для спектрофотометрирования.



Фиг. 1. Кривые поглощения 12-фосфорномолибденовой кислоты и соответствующей сини

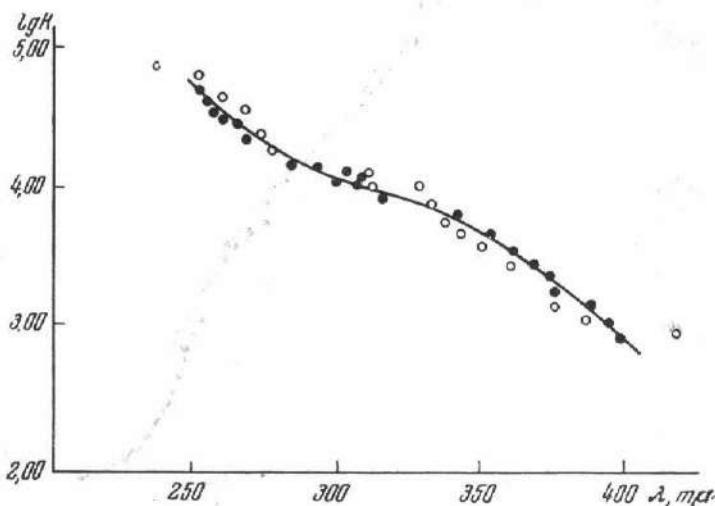
На фиг. 1—3 приведены кривые поглощения соответственно Р—Mo, As—Mo и Si—Mo кислот (значения $\lg K$ для гетерополикислот на кривых показаны точками). Сравнение этих кривых показывает, что ультрафиолетовые спектры различных гетерополикислот, содержащих молибденовые остатки, отличаются друг от друга лишь в деталях. Для всех этих спектров характерно отсутствие отчетливо выраженных максимумов и нарастание интенсивности в сторону коротких длин волн.

Точно так же мало отличаются друг от друга ультрафиолетовые спектры фосфорновольфрамовой (фиг. 4) и кремневольфрамовой кислот (фиг. 5). На кривых поглощения в обоих случаях отчетливо выступает характерный максимум при $\lambda = 270 \text{ мкм}$.

Тот факт, что спектры всех молибденовых комплексных кислот очень сходны между собой и резко отличаются от спектров вольфрамовых комплексных кислот, говорит о том, что за поглощение в ультрафиолете ответственны координированные сложные молибденовые и вольфрамовые адденты. Аналогичную картину мы отмечали ранее [3] при исследовании спектров синих продуктов восстановления ряда гетерополикислот.

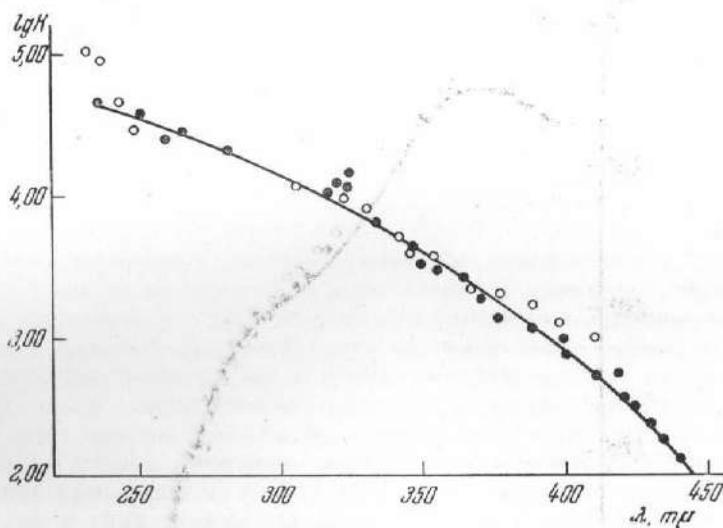
Однако аналогия между спектрами поглощения гетерополикислот и синих продуктов их восстановления идет гораздо глубже. На фиг. 1—5

отдельно кружками показаны значения $\lg K$ соответствующих синей. Из этих данных видно, что ультрафиолетовые спектры желтых гетерополикислот почти совпадают со спектрами соответствующих синих продуктов



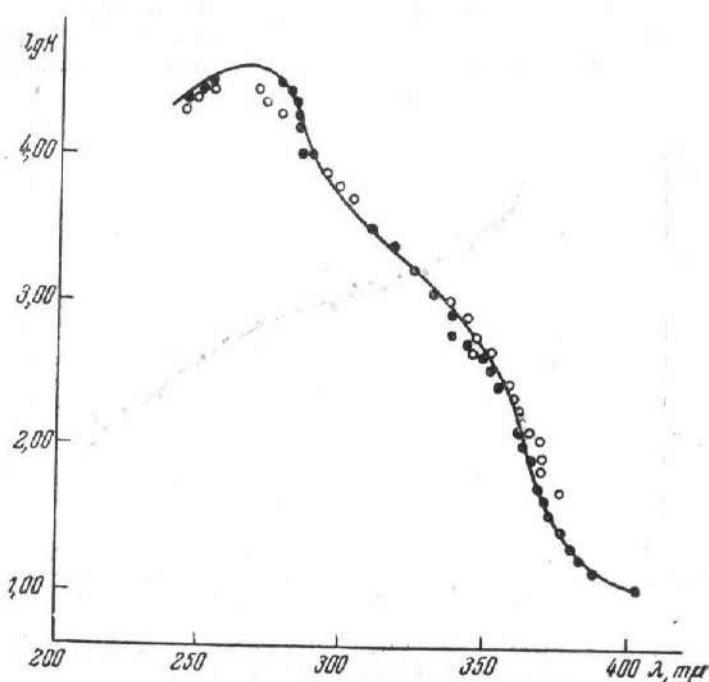
Фиг. 2. Кривые поглощения 12-мышьяковомолибденовой кислоты и соответствующей сини

их восстановления. Некоторые отклонения наблюдаются только у фосфорномолибденовой кислоты, коэффициенты погашения которой несколько ниже соответствующих значений для Р — Mo-сины.

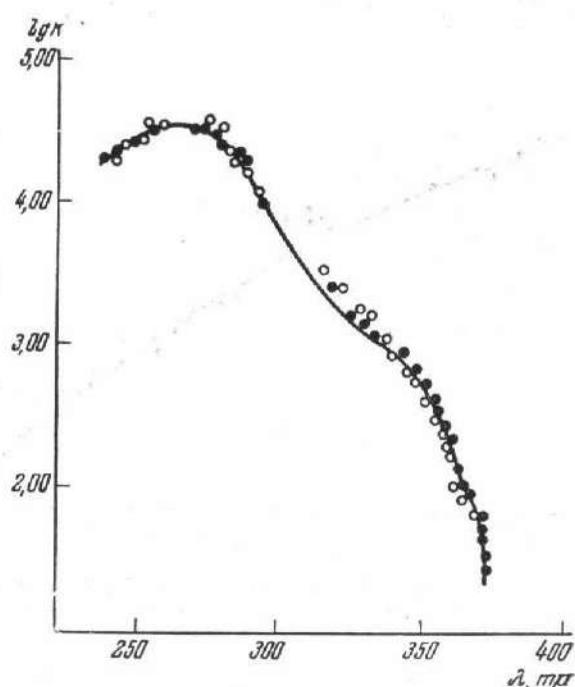


Фиг. 3. Кривые поглощения 12-кремнемолибденовой кислоты и соответствующей сини

Отмеченная закономерность хорошо соблюдается и в случае тройного комплекса фосфорномолибденованадиевой кислоты и ее сини, что иллюстрируется фиг. 6. В этом случае светопоглощение в ультрафиолетовой области обоих рассматриваемых соединений определяется в значительной



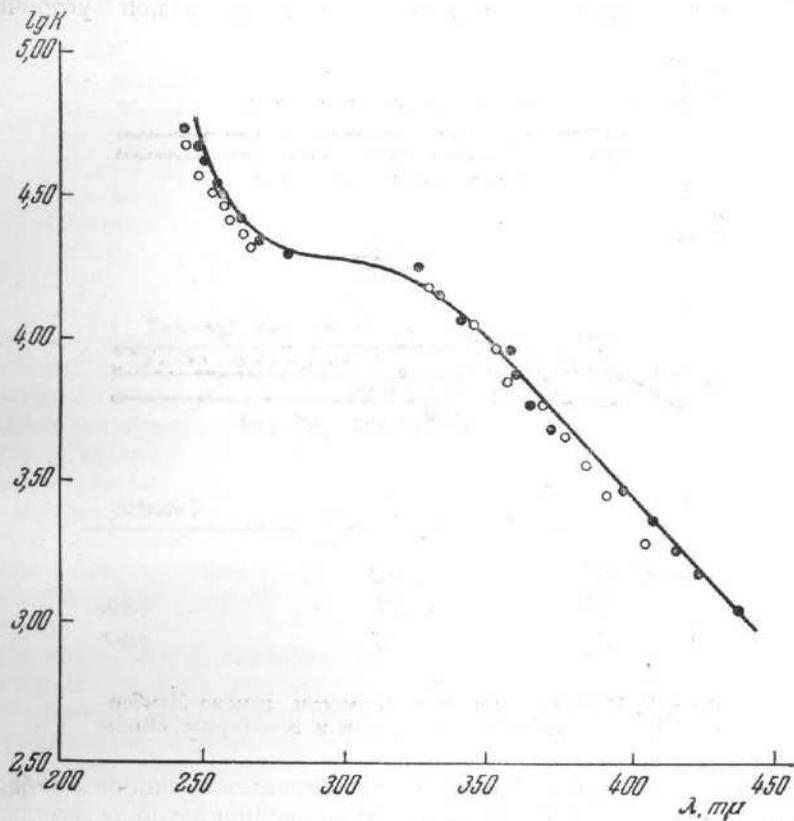
Фиг. 4. Кривые поглощения 12-фосфорновольфрамовой кислоты и соответствующей сини



Фиг. 5. Кривые поглощения 12-кремневольфрамовой кислоты и соответствующей сини

мере молибденовыми остатками, чем и объясняется сходство их спектров поглощения со спектрами других молибденовых комплексов.

Как сини, так и желтые гетерополикислоты обладают очень высокими коэффициентами поглощения в ультрафиолетовой области. Поэтому для съемок спектров приходилось пользоваться разбавленными растворами.

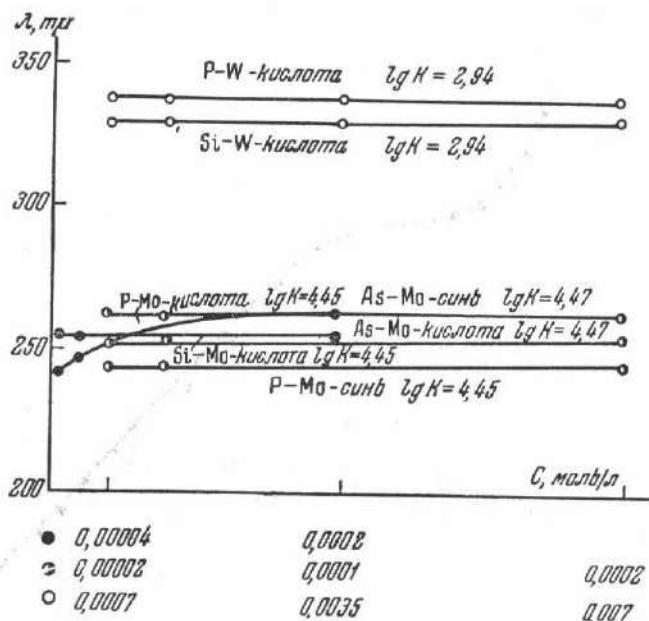


Фиг. 6. Кривые поглощения фосфорномолибденовой кислоты и соответствующей сини

Так, кремнемолибденовая кислота снималась в концентрации 2 ммоля/л., а кремневольфрамовая синь в концентрации 6 ммоль/л*. Естественно было предположить, что при этих концентрациях исследуемые комплексные кислоты заметно диссоциируют и что наличием в растворах продуктов диссоциации, одинаковых в случае синих и желтых гетерополикислот, объясняется наблюдаемое большое сходство их спектров. Для проверки этого предположения было проведено детальное исследование применимости закона Ламберта—Бэра к изучавшимся объектам. Эти данные частично приведены на фиг. 7. Они показывают, что как гетерополикислоты, так и сини весьма устойчивы и практически не диссоциируют в растворе. Некоторое отклонение от закона Ламберта—Бэра можно констатировать только в спектрах фосфорномолибденовой кислоты. Это

* При расчете молярности растворов для фосфорномолибденовой кислоты (и соответствующей сини) условно принималась формула $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ в соответствии с представлениями теории Миолатти — Розенгейма. Такие же формулы принимались и для других исследованных соединений. Следует иметь в виду, что характер кривых поглощения не зависит от молекулярного веса при соблюдении закона Ламберта — Бэра.

объясняет и наблюдаемые отличия ультрафиолетовых спектров этой гетерополикислоты и соответствующей сини, иллюстрируемые фиг. 1. Для всех остальных исследованных соединений коэффициенты поглощения спектра сохраняют свое постоянство в широких пределах концентраций. Во всех этих случаях носителями поглощения являются, таким образом, исключительно комплексы. Заметим здесь, что значительная устойчивость



Фиг. 7. Иллюстрация применимости закона Ламберта — Бэра к гетерополикислотам и некоторым синям

рассматриваемых соединений, а также применимость закона Ламберта — Бэра для их спектров в видимой области, неоднократно отмечалась [1] в связи с их широким применением в колориметрической практике.

в) Данные анализа гетерополикислот и синей

Ввиду обнаружения близкой аналогии в спектрах гетерополикислот и соответствующих синей представляло интерес сравнительное изучение состава этих соединений. Для этого был проведен анализ твердых препаратов нескольких гетерополикислот с молибденовыми остатками и соответствующих синей. Как видно из приводимых в табл. 1 усредненных результатов ряда проведенных анализов, отличий в содержании основных компонентов у гетерополикислот и синих продуктов их восстановления или нет совсем, или они настолько незначительны, что перекрываются ошибками определений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из приведенных выше данных, ультрафиолетовые спектры поглощения производных молибденовых и вольфрамовых синей весьма аналогичны спектрам соответствующих гетерополикислот. В ряде случаев эти спектры почти совпадают. Отсюда естественно заключить, что процесс восстановления гетерополикислот проходит без глубоких нарушений их

Таблица 1

Исследуемый препарат	Содержание (в %)				
	Mo	P	As	i	V
P — Mo кислота	49,9	1,41	—	—	—
P — Mo синь	49,7	1,41	—	—	—
As — Mo кислота	50,1	—	3,32	—	—
As — Mo синь	50,6	—	3,35	—	—
Si — Mo кислота	50,4	—	—	1,34	—
Si — Mo синь	51,1	—	—	1,35	—
P — Mo — V кислота . . .	50,2	1,50	—	—	2,35
P — Mo — V синь	50,8	1,55	—	—	2,46

структуры и, следовательно, сини построены аналогично гетерополикислотам. Повидимому, аналогия в строении идет здесь достаточно далеко. Совпадение (в пределах ошибок) результатов анализа синих и желтых комплексов свидетельствует об одинаковом составе первой координационной сферы. Поэтому следует полагать, что при восстановлении гетерополикислоты происходит лишь изменение валентности одного или нескольких атомов молибдена в результате присоединения электронов к внутренней сфере комплекса. Атомный состав последней при этом не меняется.

Таким образом, производные молибденовых и вольфрамовых синей построены по типу гетерополикислот и сами относятся к тому же классу соединений.

В рассматриваемых соединениях фосфор, мышьяк и кремний занимают глубинное положение соответствующих комплексов. Этим объясняется то, что спектры поглощения всех молибденовых комплексов близки по структуре. Это определяет также большое сходство спектров всех вольфрамовых комплексов. Наличие 12 молибденовых (или вольфрамовых) остатков в периферийной части комплексного иона приводит к тому, что спектр определяется в основном изменениями в энергетических уровнях электронов этих остатков, и те или иные изменения в центральной части комплекса мало сказываются на спектрах. С другой стороны, 12 молибденовых (вольфрамовых) остатков, экранируя ядерную часть комплекса и подавляя своей массой, в значительной мере определяют большую близость в свойствах всех комплексов, содержащих в своем составе одинаковые остатки. Это неоднократно отмечалось у гетерополикислот и, как это следует из приведенных выше данных, характерно также для синей. Не давая оснований для предпочтения какой-либо одной из существующих теорий строения гетерополикислот, наши данные устанавливают, однако, следующие факты:

- 1) производные молибденовых и вольфрамовых синей построены по типу гетерополикислот;
- 2) фосфор, мышьяк и кремний занимают глубинное, а молибденовые (вольфрамовые) остатки — периферийное положение в структуре как гетерополикислот, так и синей. Последний результат находится, в частности, в согласии с рентгеновскими данными для гетерополикислот [4].

Не подвергая анализу спектры видимой области, не изучавшиеся в настоящей работе*, отметим, однако, что глубокое отличие в окраске

* Спектры синей в видимой области были изучены авторами ранее [3].

синей и желтых гетерополикислот свидетельствует о том, что один или несколько молибденовых (вольфрамовых) остатков занимают особое положение в структуре гетерополикислот. Это те остатки гетерополикислот, которые непосредственно подвергаются восстановлению и присутствуют уже в восстановленном состоянии в молекулах синей. Именно они ответственны за различную окраску гетерополикислот и соответствующих продуктов их восстановления.

Отметим в заключение, что ввиду близкой аналогии в строении гетерополикислот и производных молибденовой и вольфрамовой синей последние целесообразно называть гетерополикислотами восстановленного ряда.

ВЫВОДЫ

- Изучены ультрафиолетовые спектры 12-фосфорномолибденовой, 12-кремнемолибденовой, 12-мышьяковомолибденовой, 12-фосфорновольфрамовой, 12-кремневольфрамовой, фосфорномолибденованадиевой кислот и продуктов их восстановления — производных молибденовых и вольфрамовых синей.

- На основе спектральных данных, а также результатов анализа ряда гетерополикислот с молибденовыми остатками и соответствующих синей, сделан вывод о сходстве структур этих двух классов соединений.

- Производные молибденовой и вольфрамовой сини предложено называть «гетерополикислотами восстановленного ряда».

Институт физической химии

им. Л. В. Писаржевского

Академии Наук УССР.

Отдел фотохимии

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Давыдов, Б. Э. Резник и З. М. Вайсберг. Заводская лаборатория, 1939, 8, 1033.
А. И. Бурсук. Заводская лаборатория, 1939, 8, 12.
А. Л. Давыдов и З. М. Вайсберг. Заводская лаборатория, 1940, 9, 715.
А. Л. Давыдов, З. М. Вайсберг и Л. Е. Буркес. Заводская лаборатория, 1947, 14, 1038.
2. Z. Депиге. Ann. Chim., 1930, 13, 502.
3. З. М. Вайсберг и Б. Я. Даин. ЖХХ, 1948, 18, 1037.
4. Кеггин. Proc. Roy. Soc., 1934, 144, 75.