

Е. А. НИКИТИНА и А. С. КОКУРИНА

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЫ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ *

В литературе не существует единой точки зрения на строение внутренней сферы гетерополикислот.

Миолати и Розенгейм [1] полагают, что вокруг центрального атома расположены радикалы Me_2O_7 , где $\text{Me} = \text{W}$ или Mo . По представлениям Пфейфера [2], центральный атом гетерополикислот окружен шестью кислородными атомами, из которых каждый координирует по два радикала MeO_3 . Кеггин [3] утверждает, что центральные атомы гетерополикислот имеют координационное число четыре и в силу этого присоединяют по четыре радикала Me_3O_{10} . Все эти положения не подвергались никакой опытной проверке. Задача настоящего исследования заключалась в критической оценке существующих взглядов на строение внутренней сферы гетерополикислот.

Для этой цели мы систематически исследовали восстановление кремневольфраматов (в дальнейшем будем писать к.в.) водородом. Как известно, восстановление водородом простейших гетерополисолей — паравольфраматов приводит к получению вольфрамовых бронз.

I. ИССЛЕДОВАНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ЦИС-КРЕМНЕВОЛЬФРАМАТОВ

1. Восстановление цис-кремневольфрамовой кислоты

Литературные сведения о восстановлении к.в. водородом ограничиваются несколькими патентами [4], указывающими только на возможность восстановления к.в. кислоты и ее солей. Для изучения восстановления к.в. мы применили методику, описанную в нашей совместной работе [5]. При восстановлении к.в. кислоты мы определяли дегидратацию соединения и потерю кислорода при заданных температурах восстановления.

Мариньянк [6] описал кристаллогидрат к.в. кислоты с 28,3 молекулами воды и температурой плавления в интервале 36—56°. Высущенная при 100° к.в. кислота сохраняет постоянный вес до 150°; между 150—230° непрерывно теряются 5,23 молекулы воды; несколько выше 250° теряются

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

последние молекулы воды, и происходит распад соединения. Розенгейм [7] описал тот же кристаллогидрат Мариньака с 28 молекулами воды, но с температурой плавления в интервале 35—40°; им же описан кристаллогидрат с 22 молекулами воды и с температурой плавления 53°.

По наблюдениям Коно [8], при 105° к. в. кислота сохраняет 12 молекул воды. Описаны еще кристаллогидраты с 30, 29, 17 и 16 молекулами воды.

Аналитически потеря воды и кислорода в к.в. кислоте изучалась посредством дополнительного восстановления навески водородом при 800—850°. При этом происходила полная дегидратация соединения с последующим восстановлением его до металлического вольфрама; сохранившаяся вода определялась по разности.

Для восстановления была взята дважды перекристаллизованная к.в. кислота; анализ ее приводится в табл. 1.

Таблица 1
Анализ исходной цис-к.в. кислоты

Название химического соединения	Найдено	Пересчитано	Рассчитано по формуле $H_8[Si(W_2O_7)_8]$
		на восстановленную кислоту	
		%	
WO ₃	88,28	95,46	95,47
SiO ₂	1,80	1,95	2,06
H ₂ O	10,68	2,5	2,46
H ₂ O (в мол.) .	—	17,5	

В табл. 2 приводятся результаты восстановления образца цис-к. в. кислоты в интервале температур от 200 до 800°.

В дальнейшем мы изучали восстановление цис-к.в. калия, наблюдая при этом образование бронзы под микроскопом. Кристаллы калиевой бронзы имеют красивую, блестящую золотисто-фиолетовую окраску. Иногда эти кристаллы разбросаны по всему полю зрения, а чаще всего находятся в виде включений в серой массе других продуктов восстановления.

Вторым методом исследования был рентгеновский фазовый анализ, при помощи которого сравнением рентгенограммы чистой бронзы с рентгенограммами восстановленных кремневольфраматов мы судили о наличии в них бронз.

Кроме того, мы производили еще определения отмываемой щелочи. Этот метод дает возможность химическим путем определить область температур образования и распада вольфрамовой бронзы. В основу метода положены исследования В. И. Спицына [9], установившего, что при температуре восстановления 700—800° бронза распадается с образованием среднего вольфрамата, металлического вольфрама и воды. Как известно, бронза в воде совершенно нерастворима. Следовательно, щелочь, связанная в виде бронзы, водой не выщелачивается, в то время как продукты распада бронзы K₂WO₄ или Na₂WO₄ хорошо растворимы и могут быть определены количественно.

Восстановление цис-к.в. кислоты

Таблица 2

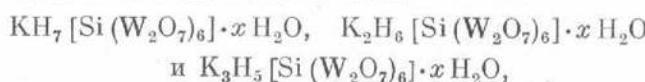
№ опыта	Температура восстановления, °С	Содержание кислорода в проанализированном образце, %	Цвет полученного продукта и его внешний вид	Состав полученного продукта и характеристика восстановительного процесса
1	200	28,2	Белый рассыпающийся порошок	Начало удаления конституционной воды
2	300	26,68	Бело-серый порошок	Удаление 2 мол. воды
3	400	24,36	Голубовато-зеленый порошок	Удаление последних молекул воды и распад комплекса
4	500	15,06	Буро-синий порошок	W ₂ O ₅ с примесью WO ₂
5	600	8,42	Коричневый порошок	WO ₂ с примесью W
6	700	5,11	Темносерый порошок	W с примесью WO ₂
7	800	0,32	Серый металл	Практически чистый вольфрам

Примечание. Процентное содержание кислорода в исходной цис-к.в. кислоте и продуктах восстановления (расчеты по формулам): цис-к.в. кислота — 28,28; WO₃ — 20,69; W₂O₅ — 17,86; WO₂ — 14,82

Результаты исследования по каждому к.в. калия представлены в виде таблиц. Рентгеновское исследование было любезно выполнено М. А. Владимировой.

2. Восстановление одно-, двух- и трехзамещенных солей кремнезельфрамовой кислоты

Для восстановления были взяты соли:



химический состав которых дан в табл. 3

Таблица 3

Анализы одно-, двух- и трехзамещенных солей цис-к.в. кислоты

Формула соли	Найдено					Пересчитано на безводную соль			Рассчитано по формуле на безводную соль		
	WO ₃	K ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	Cl	WO ₃	K ₂ O	SiO ₂	WO ₃	K ₂ O	SiO ₂
K ₂ O·2SiO ₂ ·24WO ₃ ·xH ₂ O	85,66	1,61	1,86	10,95	Нет	96,05	1,80	2,05	96,30	1,63	2,07
K ₂ O·SiO ₂ ·12WO ₃ ·xH ₂ O	87,18	3,09	1,83	8,23	»	94,65	3,33	1,99	94,76	3,28	2,04
3) K ₂ O·2SiO ₂ ·24WO ₃ ·xH ₂ O	82,01	4,47	1,84	7,68	»	93,1	4,84	2,03	93,27	4,73	2,01

Из состава соединений следует, что эта группа к.в. с малым содержанием щелочи (K_2O от 1,61 до 4,47 %), которое далеко не удовлетворяет процентному содержанию щелочи в бронзе калия состава $K_2W_4O_{12}$, где K_2O составляет 9,34 %. По этим соображениям получение бронзы в этом случае представлялось маловероятным; поэтому на исследуемых образцах мы ограничились наблюдениями за поведением воды и за общим поведением к.в. при восстановлении их водородом в интервале температур от 300 до 500°. В этом случае потеря воды при восстановлении определялась иным методом, чем в случае к.в. кислоты. Здесь навеска образца прогревалась на воздухе до постоянного веса, после чего определялся процент потери или привеса. Результаты анализов представлены в табл. 4.

Таблица 4
Восстановление одно-, двух- и трехзамещенных цис-к.в. калия

Темпера- тура вос- становле- ния, °C	Петри при прокаливании						Примечание	
	$K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 24WO_3$		$K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$		$3K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 24WO_3$			
	%	мол.	%	мол.	%	мол		
300	3,63	11	3,24	5,3	2,01	6	Частичное удаление конституционной воды	
400	2,05	6,6	1,83	3	1,21	4	Удаление конституционной воды и распад комплекса	
500	Привес 0,23	—	Привес 0,64	—	Привес 0,75	—	Начало восстановления	

Из таблицы следует, что к.в. калия также прочно удерживают воду. Даже при 400° сохраняется от трех до шести молекул воды. При 500° начинается процесс восстановления, причем интенсивность его возрастает с повышением содержания K_2O в солях. Повидимому, это связано с катализитическим действием K_2O , как указывает Копельман [10].

3. Восстановление четырехзамещенного цис-кремневольфрамата калия

При восстановлении кремневольфраматов более богатых содержанием K_2O , начиная от четырехзамещенной соли, где количество K_2O равно 6,3 %, можно было ожидать появления бронзы калия [11]. Поэтому восстановленные образцы в этом случае подвергались исследованию всеми тремя указанными выше методами. Для восстановления был взят цис-к.в. калия состава $K_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$, химический анализ которого приведен в табл. 5.

Соль указанного состава была восстановлена при различных температурах. Результаты восстановления представлены в табл. 6.

Из табл. 6 видно, что в результате восстановления четырехзамещенного к.в. калия при температуре от 200 до 500° происходит удаление конституционной воды. При 500° наблюдаются распад и перестройка решетки с образованием бронзы, отчетливо обнаруживаемой при рассмотрении под

Таблица 5
Анализ четырехзамещенного цис-к.в. калия

Название химического соединения	Найдено	Пересчитано на безводную соль	Rассчитано по формуле
			2K ₂ O·SiO ₂ ·12WO ₃
		%	
WO ₃	82,23	91,78	91,8
SiO ₂	1,74	1,94	1,97
K ₂ O	5,65	6,30	6,23
H ₂ O	10,26	—	—
Cl'	0,025	—	—

Таблица 6
Восстановление четырехзамещенного цис-к.в. калия

№ опыта	Temperatura восстановления, °C	Общее содержание K ₂ O, %	Отмываемая K ₂ O, %		Наблюдение под микроскопом	Рентгеновский анализ
			1-я серия опытов	2-я серия опытов		
1	200	6,30	2,91	2,72	Белый однородный порошок	—
2	300	6,30	2,46	2,68	Бело-серый однородный порошок	—
3	400	6,30	1,88	1,99	Сине-серый порошок	—
4	500	6,30	2,74	2,54	Сине-бурый порошок; встречаются фиолетовые кристаллы бронзы	Состояние не равновесное; линии сильно размыты
5	600	6,30	2,85	2,71	Темнокоричневый порошок; встречаются фиолетовые кристаллы бронзы	Есть отдельные линии, близкие к линиям калиевой бронзы
6	700	6,30	6,61	6,19	Темносерый порошок неоднородный	—

микроскопом; рентгенограмма, однако, их еще не показывает; при 600° линии бронзы в очень малом количестве появляются и на рентгенограмме.

По данным анализа на отмываемую щелочь, можно считать, что в опытах 3 и 4 при 400 и 500° получена бронза, но рентгеновский анализ указывает, что только в опытах 4 и 5 при 500—600° появляются кристаллы, характерные для калиевой бронзы.

Аналогичным образом были восстановлены к.в. калия других составов. Результаты исследования представлены в соответствующих таблицах.

4. Восстановление пятизамещенного цис-кремневольфрамата калия

Химический анализ соли дан в табл. 7.

Таблица 7
Анализ пятизамещенного цис-к.в. калия

Название химического соединения	Найдено	Пересчитано на безводную соль без примесей	Рассчитано по формуле $5K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 24WO_3$
		%	
WO ₃	87,44	90,61	90,40
SiO ₂	1,87	1,94	1,95
K ₂ O	7,12	7,37	7,68
H ₂ O	3,613	—	—
Cl'	0,004	—	—

Результаты восстановления приводятся в табл. 8.

Таблица 8
Восстановление пятизамещенного цис-к.в. калия

№ опыта	Температура восстановления, °C	Химический анализ		Наблюдение под микроскопом	Рентгеновский анализ
		K ₂ O общая	K ₂ O отмываемая		
		%	%		
1	500	7,38	2,54	Серо-белый порошок; есть не разложившиеся кристаллы соли. Встречаются фиолетовые кристаллы бронзы	Слабая интенсивность. Все линии размыты
2	600	7,38	3,68	Темносерый порошок; есть кристаллы фиолетового цвета, разбросанные по всему полю зрения	Интенсивные линии вольфрама. Линии бронзы слабые
3	700	7,38	6,92	Темносерый порошок; встречаются отдельные кристаллы фиолетового цвета	Преобладают линии вольфрама; есть только 4 линии, совпадающие с линиями бронзы
4	800	7,38	7,03	Серый блестящий порошок металлического вольфрама	Преобладают линии вольфрама; есть линии бронзы

Результаты рентгеновского анализа восстановленных образцов пятизамещенного цис-к.в. калия указывают, что наиболее энергичное образование бронзы наблюдается при 600°, когда часть интенсивных линий принадлежит калиевой бронзе. При 700 и 800° интенсивность линий,

отвечающих калиевой бронзе, значительно слабее, а для некоторых бронз линии рентгенограмм сильно размыты; следовательно, при температурах выше 600° начинаются распад бронзы и более глубокое восстановление окислов вольфрама.

5. Восстановление шестизамещенного цис-кремневольфрамата калия

Химический состав соли дан в табл. 9.

Таблица 9

Анализ шестизамещенного цис-к.в. калия

Название химического соединения	Найдено	Пересчитано на безводную соль	Рассчитано по формуле $3K_2OSiO_2 \cdot 12WO_3$	
			%	%
WO_3	79,36	88,12	89,06	
K_2O	9,09	9,7	9,64	
SiO_3	1,89	2,02	1,92	
H_2O	9,57	—	—	
Cl^-	0,43	—	—	

Результаты восстановления шестизамещенной соли даны в табл. 10.

Таблица 10

Восстановление шестизамещенного цис-к.в. калия

№ опыта	Температура восстановления, °C	Химический анализ		Наблюдение под микроскопом	Рентгеновский анализ
		K_2O общая	K_2O отмываемая		
		%	%		
15	400	9,70	4,84	Темносерый неоднородный порошок; есть не разложившиеся кристаллы соли	—
14	500	9,70	2,96	Сине-фиолетовый порошок; есть кристаллы бронзы	—
13	600	9,70	3,06	Темнокоричневый порошок; фиолетовые кристаллы бронзы по всему полю зрения	Почти все линии совпадают с линиями эталонной бронзы
16	800	9,70	8,85	Серый порошок металлического вольфрама	Линии вольфрама и слабые отражения бронзы

Мы изучили восстановление водородом семизамещенного к.в. калия; состав изучавшейся соли приведен в табл. 11.

Таблица 11
Анализ семизамещенного цис-к.в. калия

Название химического соединения	Найдено	Пересчитано на безводную соль	Рассчитано по формуле	
			$7K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 24WO_3$	
		%		
WO ₃	82,11	87,77		87,73
K ₂ O	9,89	10,30		10,39
SiO ₂	1,79	1,91		1,85
H ₂ O	6,18	—		—
Cl ⁻	Нет	—		—

Результаты восстановления соли представлены в табл. 12.

Таблица 12
Восстановление семизамещенного цис-к.в. калия

№ опыта	Температура восстановления, °C	Химический анализ		Наблюдение под микроскопом	Рентгеновский анализ
		K ₂ O общая	K ₂ O отмываемая		
		%	%		
1	500	10,30	5,51	Однородный серовато-белый порошок	Интенсивность линий малая. Все линии размыты. Подсчет сделать нельзя
2	600	10,30	—	Темносерый порошок; часто встречаются кристаллы бронзы фиолетового цвета	—
3	700	10,30	9,46	Серый порошок; бронза незаметна	Преобладают линии вольфрама; есть пять линий, совпадающих с линиями бронзы
4	800	10,30	—	Светлосерые, слегка спекшиеся кусочки	—

В заключение мы подвергли восстановлению образец восьмизамещенного цис-к.в. калия; анализ соли приводится в табл. 13.

Таблица 13
Анализ восьмизамещенного цис-к.в. калия

Название химического соединения	Найдено	Пересчитано на безводную соль без примеси	Рассчитано по формуле	
			$4K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3$	
		%		
WO ₃	79,55	86,09		86,46
K ₂ O	10,93	11,83		11,74
SiO ₂	1,82	1,97		1,86
H ₂ O	7,60	—		—
Cl ⁻	Нет	—		—

Результаты восстановления соли приводятся в табл. 14.

Таблица 14

Восстановление восьмизамещенного цис-к.в. калия

№ опыта	Температура восстановления, °C	Химический анализ		Приложение под микроскопом	Рентгеновский анализ
		K ₂ O общая	K ₂ O отмываемая		
		%	%		
1	500	11,83	5,81	Серо-белый неоднородный порошок	Интенсивность слабая. Линии размыты
2	600	11,83	6,36	Буро-серый порошок; кристаллы бронзы фиолетового цвета разбросаны по всему полю зрения	Интенсивные отражения — линии калиевой бронзы. Линии вольфрама очень слабые
3	700	11,83	11,30	Темносерый порошок	Интенсивные отражения вольфрама и неизвестного компонента
4	800	11,83	11,44	Светлосерые спекшиеся кусочки металла	Преобладают линии вольфрама; незначительное количество слабых линий, близких к бронзе

Таблица 15

Расчет рентгенограммы, полученной с образца восьмизамещенной соли, восстановленной при 600° Си-излучение

№ линии	Интенсивность	sin ² φ		hkl для вольфрама и излучение	sin ² φ вычисленный для вольфрама
		наблюдаемый	вычисленный для эталонной калиевой бронзы		
1	Сильная	0,676	0,0688	—	—
2	Средняя	0,0820	0,0825	—	—
3	Сильная	0,0961	0,0912	011β	0,102
4	Очень сильная . . .	0,114	—	011α	0,118
5	Сильная	0,143	—	—	—
6	Сильная	0,164	0,166	—	—
7	Средне сильная . .	0,199	0,201	002β	0,204
8	Сильная	0,239	0,235	002α	0,238
9	Слабая	0,261	—	—	—
10	Слабая	0,287	0,294	—	—
11	Слабая	0,310	—	112β	0,306
12	Средняя	0,350	—	112α	0,356
13	Очень сильная . . .	0,329	0,332	—	—
14	Сильная	0,485	—	022α	0,475
15	Средняя	0,495	—	—	—
16	Очень сильная . . .	0,672	0,668	—	—
17	Сильная	0,699	0,698	—	—
18	Очень сильная . . .	0,442	0,738	—	—
19	То же	0,835	—	123α	0,832
20	Средняя	0,860	0,860	—	—
21	Очень сильная . . .	0,885	—	—	—

Рентгеновское исследование проводилось нами в камере Дебая диаметром 57,6 мм; антикатод был из меди; напряжение составляло 30 кв, сила тока 8 ма продолжительность экспозиции 6 час. Для каждого рентгеновского снимка производился расчет величины $\sin^2 \vartheta$, который сравнивался с $\sin^2 \vartheta$ эталонной калиевой бронзы и металлического вольфрама.

Прилагаемый расчет рентгенограммы восьмизамещенного к.в. калия иллюстрирует нашу работу в области применения рентгеновского фазового анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение восстановления к.в. калия показывает, что одно-, двух- и трехзамещенная соль при 300° сохраняет значительное количество (до 17,6 молекул) воды, имеющей конституционный характер. Распад солей начинается лишь выше 400° . Начиная с четырехзамещенного к.в. калия, в качестве одного из продуктов восстановления возникает фиолетовая бронза калия.

Появление бронзы у всех изученных к.в. калия наблюдается при 500° . Рентгенограммы отдельных к.в. солей, восстановленных при 500° , нечетки, большинство линий размыто, что указывает на неупорядоченное расположение атомов в кристаллической решетке, т.е. на ее перестройку.

Наиболее интенсивные линии, характерные для эталонной калиевой бронзы, наблюдаются у к.в. калия, восстановленных при 600° ; при этом число таких линий повышается с увеличением содержания калия в к.в. соли, достигая максимума у восьмизамещенной соли. При 700° у всех к.в. солей, наряду с линиями бронзы, отчетливо видны линии металлического вольфрама; интенсивность последних значительно выше.

При 800° у всех исследованных к.в. солей преобладают линии вольфрама; линии бронзы характеризуются очень слабой интенсивностью.

Таким образом, как восстановление цис-к.в. калия, так и восстановление паравольфраматов калия приводят к вольфрамовой бронзе; следовательно, можно заключить, что внутренняя сфера и у этих гетерополикислот построена из радикалов WO_3 .

II. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КРЕМНЕВОЛЬФРАМАТОВ КАЛИЯ

В этом разделе мы излагаем результаты наших исследований над кремне-5-и кремне-6-вольфраматами калия, а затем над предполагаемыми твердыми растворами, образованными кремне-11-и кремне-12-вольфраматами калия.

Первый образец изученного нами твердого раствора имел состав, представленный в табл. 16.

Таблица 16

Анализ первого образца твердого раствора

Название химического соединения	Найдено	Пересчитано на безводную соль	Рассчитано по формуле $4K_2O \cdot SiO_2 \cdot 11WO_3$
			%
WO_3	79,93	85,77	85,36
SiO_2	1,19	1,92	2,01
K_2O	11,51	12,86	12,60
H_2O	6,81	—	—

Результаты восстановления соли представлены в табл. 17.

Таблица 17

Восстановление первого образца твердого раствора

№ опыта	Температура, °C	Химический анализ		Наблюдения под микроскопом	Рентгеновский анализ
		K ₂ O общая	K ₂ O отмываемая		
		%	%		
1	500	12,38	5,71	Сине-серый порошок с блестящими включениями слабофиолетового оттенка	Линии размыты; интенсивность слабая
2	600	12,38	6,31	Буро-серые конгломераты, пронизанные блестящими кристаллами фиолетового цвета	Все интенсивные отражения от калиевой бронзы; интенсивность отражения вольфрама ниже средней
3	700	12,38	11,28	Серый порошок с блестками металлического вольфрама	Преобладают линии вольфрама. Имеется 6 линий, близких к калиевой бронзе

Так же как и в случае восстановления насыщенных к. в. калия, распад бронза дает резкое увеличение в содержании отмываемой щелочи.

Второй образец предполагаемого твердого раствора, восстановление которого изучалось, имел состав, приведенный в табл. 18.

Таблица 18

Анализ второго образца твердого раствора

Название химического соединения	Найдено	Пересчитано на безводную соль	Rассчитано по формуле
			4K ₂ O·SiO ₂ ·11WO ₃
		%	
WO ₃	79,72	85,72	85,36
SiO ₂	1,79	1,92	2,01
K ₂ O	11,41	12,27	12,60
H ₂ O	7,08	—	—

Результаты восстановления образца приводятся в табл. 19. Обращает внимание то, что еще при 500° сохраняется неразложившаяся соль и не достигается полная дегидратация.

Таблица 19

Восстановление второго образца твердого раствора

№ опыта	Температура, °C	Химический анализ		Наблюдение под микроскопом	Рентгеновский анализ
		K ₂ O общая	K ₂ O отмываемая		
		%	%		
1	500	12,27	6,38	Сине-серый порошок с белыми включениями неразложившихся кристаллов соли	Линии размыты; интенсивность слабая
2	600	12,27	6,48	Буро-серый порошок с фиолетовым оттенком. Встречаются блестящие фиолетовые кристаллы бронзы	Есть линии вольфрама, преобладают линии калиевой бронзы
3	700	12,27	10,55	Темносерый порошок. Встречаются фиолетовые кристаллы бронзы	Преобладают линии вольфрама; много линий, характерных для бронзы
4	800	12,27	12,09	Светлосерые спекшиеся кусочки	Преобладают линии вольфрама. Есть линии, близкие к бронзе

Третий образец твердого раствора к. в. калия 12-го и 11-го рядов, который восстанавливается водородом, имел состав, представленный в табл. 20.

Таблица 20

Анализ третьего образца твердого раствора

Соединение	Найдено	Пересчитано на безводную соль	Rассчитано по формуле
			4K ₂ O·SiO ₂ ·11WO ₃
		%	
WO ₃	79,86	85,67	85,36
SiO ₂	1,86	1,99	2,01
K ₂ O	11,50	12,34	12,60
H ₂ O	6,77		

Результаты восстановления представлены в табл. 21. Как и в предыдущем опыте, неразложившаяся соль частично сохраняется при 500°.

Таблица 21

Восстановление третьего образца твердого раствора

№ опыта	Температура, °С	Химический анализ		Наблюдение под микроскопом	Рентгеновский анализ
		K ₂ O общая	K ₂ O отмываемая		
		%	%		
1	500	12,34	6,21	Сине-серый порошок с белыми и светлофиолетовыми включениями	Интенсивность слабая, но можно обнаружить линии бронзы
2	600	12,84	3,98	Буро-серый порошок с блестящими золотисто-фиолетовыми кристаллами бронзы, разбросанными по всему полю зрения	Отражения калиевой бронзы интенсивные. Отражения вольфрама слабые
3	700	12,34	10,65	Темносерый порошок. Встречаются кристаллы бронзы блестящего фиолетового цвета	Преобладают линии вольфрама. Имеются линии бронзы
4	800	12,34	12,02	Светлосерый спекшийся порошок	—

Четвертый образец твердого раствора с преобладающим содержанием кремне-11-вольфрамата калия восстанавливался нами при 600 и 700°. Предварительно соль была проанализирована; результаты анализа соли приводятся в табл. 22.

Таблица 22

Анализ четвертого образца твердого раствора

Соединение	Найдено	Пересчитано на безводную соль	Rассчитано
			по формуле 4K ₂ O·SiO ₂ ·11WO ₃
		%	
WO ₃	79,88	85,64	85,36
SiO ₂	1,89	2,03	2,01
K ₂ O	11,50	12,33	12,60
H ₂ O	6,73	—	—

Четвертый образец твердого раствора исследовался только рентгенофизическими; рентгенограмма, полученная при 600°, показывает отчетливые линии, характерные для калиевой бронзы.

В дальнейшем мы изучили восстановление к. в. калия 5-го и 6-го рядов. Указанные к.в. были восстановлены при 500, 600 и 700°. Мы не исследовали образцы восстановленных солей рентгеновским методом и не делали анализа на отмываемую щелочь, а ограничились в этом случае микроскопическим изучением, как наиболее скорым методом для характеристики

качественной стороны процесса восстановления. Микроскопическое исследование показало, что только при 600° встречаются интенсивно окрашенные фиолетовые кристаллы бронзы. В восстановленных при 500° и 700° образцах бронзы отсутствовали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс восстановления у предполагаемых твердых растворов к. в. калия 11-го и 12-го рядов в подавляющем большинстве случаев начинается при 500° ; однако образование бронзы при этой температуре только намечается. Рентгенограммы изученных образцов неотчетливы, большинство линий размыто, что указывает на отсутствие упорядоченного расположения атомов в кристаллической решетке и на процесс перестройки последней.

Рентгеновский анализ показывает, что наибольшее число линий, характерных для эталонной калиевой бронзы, наблюдается у к. в. калия, восстановленных при 600° ; рентгенограммы твердых растворов 11- и 12-к.в. калия обнаруживают сходство с рентгенограммами восьмизамещенного цис-к.в. калия.

На рентгенограммах, полученных при 700° , одновременно с линиями бронзы отчетливо представлены линии вольфрама; интенсивность линий вольфрама значительно выше интенсивности линий бронзы. Микроскопическое исследование показывает также, что образование бронзы достигает максимума при 600° .

III. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ И ВОЛЬФРАМОВАЯ БРОНЗА НАТРИЯ

Бронза натрия впервые была получена Велером [12] в 1824 г. При восстановлении водородом паравольфрамата натрия автор получил золотистую бронзу, содержащую 92,4% WO_3 и от 10,6 до 8,8% Na_2O .

Малагути [13], повторив опыты Велера, получил золотистую бронзу и предложил для нее формулу $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$. Анализы Малагути дают для содержания WO_3 — 93,15% и для Na_2O — 8,06%. Дальнейшие исследования по восстановлению поливольфраматов твердыми восстановителями показали, что при нагревании поливольфраматов с фосфором, цинком и оловом также получаются бронзы. Восстанавливая поливольфраматы, Райт получил золотистую бронзу с содержанием WO_3 93,55—93,61% и с уд. в. 6,617.

Райт [14] указывает, что бронзы являются совершенными проводниками. Он также установил, что в зависимости от температуры и продолжительности восстановления поливольфрамата кроме золотистой бронзы получаются красно-желтая, пурпурно-красная и голубая бронзы.

В работе Филиппа [15], который повторил получение всех бронз, описанных Райтом, для золотистой бронзы дается следующий состав: Na_2O от 10,88 до 10,19%; WO_3 от 91,71 до 92,50%. Анализы Филиппа хорошо совпадают с результатами анализов Велера. Филипп предложил для золотистой бронзы формулу $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$.

При электролизе расплавленного паравольфрамата Шейблер [16] получил голубую бронзу с уд. в. 7,283.

Галлоно [17] получил голубую натриевую бронзу при непродолжительном восстановлении паравольфрамата натрия оловом. При более длительном восстановлении он получил смесь золотистой и голубой бронзы.

Весьма серьезное исследование бронз было выполнено В. И. Спицыным [9]. Автор изучал температуры образования различных бронз натрия, механизм превращения различных вольфраматов в бронзы, а также взаимные превращения различных бронз; В. И. Спицын [9] показал, что осторожным восстановлением синей бронзы можно получить сначала фиолетовую, затем красную и желтую бронзы с переходом к среднему вольфрамату. Дальнейшее восстановление водородом приводит к полному выделению металлического вольфрама по уравнению:



Эта реакция протекает количественно при 1100° и может служить для аналитических определений вольфрама в различных бронзах.

Переход одной бронзы в другую происходит постепенно; вследствие этого, по указаниям Спицына, нельзя точно фиксировать температурный интервал существования той или иной бронзы. Пределами температур образования бронз можно считать 550 — 650° . При 650 — 700° происходит восстановление бронз с образованием среднего вольфрамата натрия и частично металлического вольфрама.

Сопоставляя свои опыты по гидрохлорированию бронзы и результаты работ Бруннера [18], В. И. Спицын считает, что формула золотистой бронзы должна быть уточнена.

По Вернеру [19], вольфрамовые бронзы следует рассматривать как гетерополисоединения, в которых WO_3 присоединяется к Me_2WO_3 .

Де Ионг [20], исследуя натриевые бронзы, отметил, что многие из бронз выделяются в кубических кристаллах и в падающем свете изотропны; автор изучал бронзы рентгеноскопически по методу порошков и установил, что они относятся к типу перовскита с длиной ребра куба $a = 3,83 \text{ \AA}$.

Структурный анализ золотистой бронзы приводит к формуле Na_xWO_3 и NaHWO_3 , совершенно несогласной с формулой, основанной на химическом анализе.

Де Ионг считает, что в красных и фиолетовых бронзах атомы водорода частично замещают атомы натрия.

Далее, отметим работы по натриевым бронзам, выполненные Хэгтом [21]. Бронзы готовились им по Бруннеру [18]. Анализ полученной золотистой бронзы показал, что она имеет формулу Na_xWO_3 , где x изменяется от 0,93 до 0,32; однако ни одной аналитической цифры в работе Хэгга не приводится.

Рентгеновское исследование Хэгга показало, что золотистая натриевая бронза имеет кубическую структуру, с размером ячейки $3,850 \text{ \AA}$; плотность ее равна 7,24; так же как и де Ионг, Хэгт принимает для бронз структуру перовскита. Усиление цвета бронз рассматривается им как изменение валентности иона W^{5+} до W^{6+} , что сопровождается изменением числа ионов натрия в бронзе. Хэгт находит, что кубические натриевые бронзы обладают очень устойчивой решеткой, в пустотах которой находится меняющееся, в зависимости от валентности вольфрама, количество ионов натрия. Все бронзы принадлежат одной фазе, и в границах существования этой фазы концентрация ионов натрия может меняться непрерывно. Хэгт полагает невозможным приспособить отдельному препарату определенную формулу.

Изучение электропроводности бронз показало, что в области температур между 20° и 350° они являются электронными полупроводниками с большой электропроводностью и малой зависимостью последней от температуры [21].

Хэгт [21] рассматривает бронзы как структуры внедрения; они являются твердыми растворами с меняющимся числом атомов в единице ячейки решетки. Во всех случаях, когда находят переменное число атомов, структура построена объемистыми ионами (здесь, например, ионами кислорода). Ионы, число которых изменяется (в данном случае Na^+), всегда относительно невелики и помещаются в промежутках остова, созданного большими ионами. Изменение числа этих меньших ионов возможно, если решетка содержит ионы, могущие изменять свой заряд.

Андерсон [22] считает, что способы получения бронз и их свойства невоспроизводимы и размеры элементарной ячейки решетки меняются непрерывно от синей бронзы к золотистой. Подчеркивая структурную близость бронз к WO_3 , Андерсон отмечает, что восстановление WO_3 атомарным водородом дает темнофиолетовое вещество, которому можно присвоить формулу $\text{W}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_2$. При нагревании это вещество разлагается, образует окисел W_4O_{11} и новое вещество состава $\text{W}_4\text{O}_{12}n\text{H}_2$, где n меньше единицы. Повидимому, последнее может рассматриваться как водородный аналог (кислота) вольфрамовых бронз, благодаря чему можно предположить, что бронзы являются представителями гетерополисоединений.

Глазунов и Елкин [23] считают, что бронзы не химические индивидуальные соединения, а различные разновидности одной фазы или смеси двух или трех химических соединений.

А. А. Каландия и О. Е. Звягинцев [24] повторили работу В. И. Спицына и полностью подтвердили его наблюдения. Сверх того, авторы изучали бронзы при 20 и 80° методом электропроводности и термического анализа. Они предполагают, что бронзы имеют цепеобразное строение.

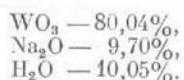
Ван Дайн [25] приготовил серию бронз из смеси Na_2WO_4 и WO_3 в условиях медленного восстановления водородом и смесью водорода и азота, содержащих водяные пары. Полученные бронзы исследовались рентгеноскопически и металлографически; эти работы показали, что бронзы образуют ряд твердых растворов кубической структуры с размерами ячейки от $3,838$ до $3,839 \text{ \AA}$.

Таким образом, бронзы являются соединениями, природа которых выяснена еще недостаточно полно, что объясняется большой трудностью их получения и ана-

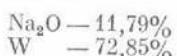
лиза; они могут рассматриваться как бертоллиды, как структуры внедрения и гетерополисоединения.

1. Получение натриевой бронзы

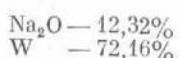
Нами была получена золотистая натриевая бронза при помощи восстановления сухим водородом паравольфрамата натрия. Исходный паравольфрамат имел следующий состав:



Полученная бронза имела состав



Для состава NaW_2O_6 должно быть



Рентгеновский анализ этой бронзы показал, что она имеет кубическую решетку с параметрами $a = 3,87 \text{ \AA}$.

Полученная натриевая бронза, аналогично калиевой, была восстановлена водородом при 700, 750 и 800°. Продукты восстановления анализировались на содержание отмываемой щелочи. Результаты анализа представлены в табл. 23.

Таблица 23

Анализ продуктов восстановления золотистой натриевой бронзы

№ опыта	Температура восстановления, °C	Химический анализ	
		Na ₂ O, %	
		общая	отмываемая
1	Исходная бронза	11,79	0,2
2	700	11,79	3,06
3	750	11,79	9,75
4	800	11,79	10,95

Анализ показывает, что разложение бронзы начинается при 700°. Полученная бронза служила эталоном при изучении восстановления водородом к.в. натрия.

2. Восстановление кремневольфрамата натрия

Для выяснения поведения к.в. натрия при восстановлении его водородом была приготовлена четырехзамещенная соль состава $\text{Na}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Получение ее велось в условиях, разработанных для четырехзамещенного к.в. калия. В результате кристаллизации были выделены крупные кубические кристаллы соли.

Химический анализ полученной соли приведен в табл. 24.

№ О.Ч. 19, 1970, 1949.

Из таблицы видно, что полученный препарат представляет собой четырехзамещенную соль натрия к. в. кислоты. Полученный к. в. натрия был восстановлен водородом.

Таблица 24

Анализ к. в. натрия

Соединение	Найдено	Пересчитано на безводную соль без примеси	Rассчитано по формуле
			%
WO ₃	86,94	93,87	93,80
SiO ₂	1,85	2,01	2,02
Na ₂ O	3,98	4,42	4,4
H ₂ O	7,01	—	—
Cl	0,18	—	—

Восстановленные образцы подвергались химическому и рентгеновскому анализу и просмотрю под микроскопом. Полученные результаты приведены в табл. 25.

Таблица 25

Восстановление четырехзамещенного к. в. натрия

Темпера- тура, °C	Химический анализ		Наблюдение под микро- скопом	Рентгеновский анализ		
	Na ₂ O, %					
	общая	отмываемая				
500	4,12	3,70	Герр-спунт порошок с бесцветными блестящими кристаллами	Рентгенограмма неясная, линии размыты		
600	4,12	1,88	Желто-золотистые кристаллы бронзы; есть не разложившаяся соль	Линии бронзы слабой интенсивности		
700	4,12	1,26	Буро-серый порошок с большим количеством желто-золотистых кристаллов натриевой бронзы	Все линии принадлежат бронзе		
800	4,12	3,34	Темносерый однородный порошок	Интенсивные отражения вольфрама и неизвестного компонента		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Восстановление четырехзамещенного к. в. натрия дает в качестве продукта золотистую натриевую бронзу; процесс восстановления протекает при более высокой температуре, чем у к. в. калия, и наибольший выход бронзы наблюдается при 700° ; при 800° в продуктах восстановления преобладает металлический вольфрам.

IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНЕВОЛЬФРАМАТОВ

В результате проведенных опытов мы установили, что продуктом восстановления всех к. в. калия, начиная от четырехзамещенного цис-к. в. калия $K_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$ и кончая кремне-б-вольфраматом калия $K_1H_4[SiO(WO_4)_5] \cdot xH_2O$, является фиолетовая бронза калия $K_2W_4O_{12}$.

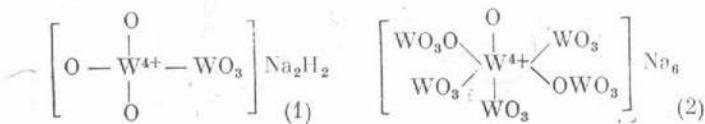
Восстановление четырехзамещенного к. в. натрия приводит к получению золотистой бронзы натрия $Na_2W_2O_6$. Восстановление паравольфраматов калия и натрия позволяет получить те же самые вольфрамовые бронзы; на основании этого наблюдения можно заключить, что внутренняя сфера и паравольфраматов $Me_5H_5[H_2(WO_4)_6] \cdot xH_2O$ и к. в. построена из одних и тех же радикалов WO_3 . Поэтому из всех возможных предположений относительно строения внутренней сферы гетерополикислот наиболее правильно мнение Пфейфера [2], предложившего для к. в. кислоты формулу $H_8[Si(O')_2(O')_4(WO_3)_{12}] \cdot xH_2O$. Однако мы еще воздерживаемся заменять ею наиболее принятую в литературе формулу Миолати-Розенгейма $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$, так как необходимо в ближайшее время дать окончательный ответ относительно неравнозначности кислородных атомов, координирующих радикалы WO_3 , как это допускает Пфейфер. Решение этого вопроса позволит или окончательно подтвердить или внести поправки в теорию Пфейфера; но уже на основании проведенной работы нет данных допускать, что во внутренней сфере гетерополикислот присутствуют ди-вольфрамовые (димолибденовые) радикалы (W_2O_7 , Mo_2O_7); еще менее вероятно нахождение во внутренней сфере гетерополикислот тривольфрамовых (тримолибденовых) радикалов Кеггина $W_3O_{10}(Mo_3O_{10})$; единственная правильная точка зрения на строение внутренней сферы гетерополикислот это признание наличия в ней радикалов WO_3 .

Так как многие гетерополикислоты и их соли прочно удерживают 12—15 молекул воды, то возможно предположить, что во внутренней сфере вокруг кислородных атомов, по Пфейферу, координированы молекулы дигидрата $WO_3 \cdot 2H_2O$ или моногидрата $H_2WO_4 \cdot H_2O$.

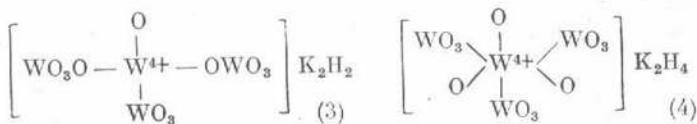
К числу таких представителей гетерополикислот, прочно удерживающих воду в количествах, близких к дигидрату вольфрамовой кислоты, относятся двухзамещенный фосфорновольфрамокислый натрий (13,02 молекул воды), трехзамещенный фосфорновольфрамокислый натрий (13,5 молекул воды), к. в. кислота (≈ 12 молекул воды), метавольфрамовая кислота (18,12 молекул воды) и некоторые к. в. калия, как это видно из опытов по восстановлению их водородом.

Получение бронз в результате восстановления к. в. калия и натрия позволяет нам констатировать их тесную, генетическую связь с гетерополикислотами. Мнение Вернера и указания Андерсона на существование водородного аналога бронз, т. е. гетерополикислоты, от которой можно было бы производить бронзы как соли, а также наши собственные работы позволяют считать бронзы гетерополисоединениями.

Нам представляется маловероятным цепеобразное строение бронз; вероятнее всего, бронзы являются координационными соединениями. Рентгеноструктурный анализ показывает, что их решетка построена из атомов кислорода и вольфрама. Четырехвалентный вольфрам, который содержит бронзы, является, повидимому, их центральным атомом. Можно представить золотистую натриевую бронзу $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$, являющуюся наиболее устойчивой в ряду натриевых бронз, структурной формулой (1). Если допустить, что существуют устроенные молекулы золотистых бронз, то можно принять формулу (2):



Для фиолетовой бронзы калия возможны структуры (3) и (4):



Возможно, что гигроскопическая вода бронз, о которой упоминает В. И. Спицын [9], является солеобразующей водой; количество найденной гигроскопической воды до некоторой степени совпадает с возможным количеством солеобразующей воды, вычисленной в соответствии с предложенными формулами.

Вопрос о бронзе калия значительно проще, чем вопрос о бронзе натрия. Фиолетовая бронза калия — это единственный продукт восстановления водородом изополивольфраматов и гетерополивольфраматов калия. Бронзы натрия более многочисленны. Их известно четыре. Повидимому, все они, за исключением золотистой бронзы, мало устойчивы.

Рентгеновские исследования бронз, выполненные Хэггом [21], Де Ионгом [20], Ван Дийном [25] и другими, приводят нас к рассмотрению бронз как бертоллидных соединений, относящихся к непрерывному ряду твердых растворов типа структур внедрения. Эта точка зрения не противоречит рассмотрению бронз как гетерополисоединений; Бернал [26] с 1935 г. рассматривает гетерополисоединения и бронзы как бертоллиды. Бернал не располагал никакими доказательствами для отнесения бронз к гетерополисоединениям; восстановление к. в. калия и натрия подтверждает предположение, что бронзы являются гетерополисоединениями.

Восстановление свободной цис-к. в. кислоты при температуре до 400° вызывает процесс постепенной потери соединением конституционной воды, а выше 400° сопровождается распадом к. в. кислоты на SiO_2 и WO_3 .

Дегидратация к. в. калия изучалась нами впервые; полученные результаты показывают, что к. в. калия прочно удерживают воду. Так, распад солей наблюдается выше 400° даже в условиях энергичного восстановления их водородом. Частичное восстановление к. в. калия наблюдается при 400° , о чем можно судить по изменению цвета солей, белые кристаллы которых частично приобретают сероватую окраску. По мере увеличения содержания K_2O в к. в. температура распада повышается; так, семизамещенный к. в. калия при 500° сохраняется без разложения;

то же самое наблюдается и у восьмизамещенной соли. Первый предполагаемый твердый раствор, полученный при введении девяти эквивалентов щелочи в к. в. кислоту, полностью распадается ниже 500° , и уже при последней температуре мы наблюдаем образование бронз; второй твердый раствор, полученный при введении десяти эквивалентов щелочи, устойчив еще при 500° . Третий твердый раствор не распадается при 500° . В области предполагаемых твердых растворов нет закономерного увеличения прочности соединений; возможно, что это связано с тем, что количество K_2O в них изменяется сравнительно мало.

К. в. натрия более устойчив, чем к. в. калия; дегидратация соли заканчивается выше 500° , и только при 600° отмечается получение бронз. При восстановлении к. в. натрия встречаются только золотистые бронзы. Поэтому и в нашей работе мы останавливались на рассмотрении свойств только этой бронзы натрия.

Просмотр результатов анализов на отмываемую щелочь в продуктах восстановления к. в. солей дает основание считать, что при 500° после полной дегидратации соли происходит распад гетерополианиона и начинается перестройка решетки с образованием бронз.

Наиболее интенсивное образование бронз наблюдается при 600° . При 700° процесс восстановления сопровождается распадом бронз, о чем свидетельствует резкое увеличение количества отмываемой щелочи; распад бронз заканчивается почти полностью при 800° .

V. ВЫВОДЫ

1. Изучено восстановление водородом цис-к. в. кислоты и ее калийных солей.

2. Одно-, двух- и трехзамещенные к. в. калия сначала дегидратируются, а затем восстанавливаются до металлического вольфрама.

3. Установлено, что при 500° , начиная с четырехзамещенного цис-к. в. калия, в качестве одного из продуктов восстановления возникает фиолетовая бронза калия.

4. Оптимальной температурой образования бронз является 600° ; при 700° линии бронз на рентгенограммах уже менее интенсивны, линии металлического вольфрама выражены отчетливо; при 800° преобладают линии вольфрама.

5. Изучено восстановление водородом к. в. калия 5-го и 6-го рядов, образующих бронзу только при 600° .

6. При восстановлении водородом предполагаемых твердых растворов к. в. калия 11-го и 12-го рядов интенсивное образование бронз наблюдалось при 600° ; при 700° происходил процесс частичного восстановления бронз до металлического вольфрама.

7. Получена золотистая бронза натрия; рентгеновское изучение показывает, что бронза имеет кубическую решетку с параметром $a = 3,87 \text{ \AA}$.

8. Изучено восстановление натриевой бронзы водородом в интервале температур $700-800^\circ$.

9. Получен четырехзамещенный к. в. натрия; впервые изучено восстановление его водородом; установлено, что продуктом восстановления является золотистая бронза натрия.

10. Продукты восстановления к. в. изучались микроскопически, рентгенографически и химическим анализом на отмываемую щелочь.

11. Получение бронз в результате восстановления к. в. солей подтверждает возможность рассмотрения бронз как гетерополисоединений.

12. Внутренняя сфера гетерополикислот построена из шести атомов кислорода, координирующих по два радикала WO_3 , т. е. наиболее вероятны структурные представления Пфейфера о строении гетерополикислот.

Поступило в редакцию
29 марта 1951 г.

Второй Московский государственный
медицинский институт им И. В. Сталина

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Mi o l a t i. J. prakt. Chem., 1908 [2], 77, 419; R o s e n h e i m. Z. f. anorg. Chem., 1917, 100, 325.
2. P f e i f f e r. Z. f. anorg. Chem., 1919, 105, 26.
3. K e g g i n. Proc. Roy. Soc., 1934, A, 144, 75.
4. G m e l i n - K r a u t. Handbuch d. anorg. Chem. Wolfram, 1933, 26, 27.
5. Е. А. Никитина и А. С. Кокурина. ЖОХ, 1950, 20, 1380.
6. M a r i g n a c. Ann. chim. phys., 1864, [4], 8, 7.
7. R o s e n h e i m. Z. f. anorg. Chem., 1912, 77, 242.
8. C o r a u x. Ann. chim. phys., 1912, [8], 26, 25.
9. B. И. Спицын. ЖРФХО, 1926, 58, 474.
10. K o r e l m a n. Metals Technology, 1946, 13, № 7.
11. Е. А. Никитина и А. С. Кокурина. ЖОХ, 1949, 19, вып. 2, 967.
12. W ö h l e r. Pogg. Ann., 1824, 2, 345.
13. M a l a g u t i. J. prakt. Chem., 1861, 83, 273.
14. W r i g h t. Lieb. Ann., 1851, 79, 221.
15. P h i l i p p. Ber., 1882, 15, 499.
16. S c h e i b l e r. J. prakt. Chem., 1860, 80, 204.
17. H a l l o p e a u. Ann. chim. phys., 1900 [7], 19, 96.
18. B r u n n e r. Gmelin-Kraut. Handbuch d. anorg. Chem. Wolfram (1933).
19. W e r n e r. Neuere Anschauungen, 1923, с. 431.
20. D e J o n g. Z. Kristallogr., 1932, 81, 314.
21. H ä g g. Z. Kristallogr., 1936, 91, 114; Z. phys. Chem., 1935, 29, 192; Nature, Abt. A, 1935, 135, 874.
22. A n d e r s o n. Chem. a. Ind., 1937, 56, 766.
23. Г л а з у н о в и Е л к и н. Zbl., 1938, 1, 2692.
24. А. А. К а л а н д и я и О. Е. З в я г и н ц е в. ЖОХ, 1941, 11, 1181.
25. V a n D u i n. Chem. Abstr., 1946, 40, 1406.
26. B e r n a l. Annual Reports on the progress of chemistry, 1934, 30, 105.