

54
A-90

ура

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

М. М. ИВАНОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
12-ВОЛЬФРАМГЕРМАНИЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации, представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель — профессор, доктор химических
наук Е. Я. РОДЕ

МОСКВА — 1966

54
A90

СК

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения принять участие в заседании Ученого совета или при-
слать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в *адресе* м-це 1966 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата *23/10* 1966 г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
кандидат хим. наук М. А. ГЛУШКОВА

М. А. Глушкова

Центральная научная
библиотека
академии наук Киргизской ССР

Гетерополисоединения (ГПС) представляют собой обширный класс комплексных соединений, важных в практическом отношении и интересных с теоретической точки зрения.

Благодаря своим замечательным свойствам они нашли применение в самых различных отраслях промышленности (в том числе и атомной) и лабораторной практике (в экстракционных процессах, аналитической химии и т. д.).

Большинство работ в области ГПС относится к исследованию их в водных растворах различными методами (потенциометрия, кондуктометрия, диффузия, спектрофотометрия и др.). Полученные при этом результаты имеют важное значение для выяснения сложного механизма образования ГПС и многих их свойств в растворенном состоянии. Однако часто эти результаты использовались и для объяснения строения ГПС в кристаллическом состоянии, что не всегда обосновано и приводило иногда к противоречивым результатам.

По вопросу о строении ГПС и их основности до настоящего времени существуют различные точки зрения. Исходя из основных положений координационной теории, ряд авторов (Миолати, Розенгейм, Копо и др.) рассматривает ГПС как производные гипотетического аниона $[RO_6]^{12-m}$, в котором кислород замещен на группы M_2O_7 с общей формулой — $H_{12-m}[R^m(M_2O_7)_6] \cdot rH_2O$, где m — валентность центрального атома R, $M=W$ или Mo . В другом виде эта формула иногда изображается в соответствии с октаэдрической моделью Пфейффера, а именно: $H_{12-m}[R(MO_6)_6] \cdot rH_2O$.

Рентгеноструктурные исследования (Кеггин, Иллигворс, Сантос и др.) с целью выяснения строения ГПС привели к тетраэдрической модели и формуле — $H_{8-m}[R(M_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$ или $H_{8-m}RM_{12}O_{40} \cdot nH_2O$.

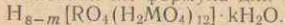
Рассмотрение этих моделей показывает, что они различаются координационным числом центрального атома, и следовательно, различной основностью гетерополикислота (ГПК), а также иным расположением атомов-лигандов.

Низкая основность ряда ГПК и их солей, находящаяся в соответствии с рентгеновскими данными, блестяще подтверждается исследованиями этих соединений с применением различных методов физико-химического анализа, а в последнее время — ИКС и ЯМР.

Сравнительно недавно в итоге ряда экспериментальных данных высказано предположение, что для больших центральных атомов металлического характера (Fe, Cr, Co, Ti, Zr, Ce, Th и др.) более вероятно октаэдрическая координация, в частности описаны высокоосновные кислоты и соответствующие им соли для Ce и Th. Большинство же из указанных элементов образуют ГПС с тетраэдрической координацией.

Указанные выше модели строения не учитывают роли воды в ГПС, а между тем известно, что эти соединения могут быть синтезированы только из водных растворов с участием ионов оксония. Не менее важна роль воды и в кристаллических ГПС.

Викт. И. Спизин считает, что молекулы воды могут входить как в наружную, так и во внутреннюю сферы комплекса, образуя водородные связи и оксониевые группировки. Предложенная им формула для ГПК следующая:



Изучение ИК спектров показало, что средние соли ГПК содержат только молекулы воды. Свежеприготовленные ГПК существуют в форме солей оксония, например, $(\text{H}_3\text{O})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, однако ионы оксония быстро разрушаются при нагревании.

Выяснению природы воды в ГПС, характера ее связи и относительному расположению ее в элементарной ячейке посвящены многочисленные исследования, однако окончательно эти вопросы до сих пор еще не решены.

В результате ряда особенностей своего строения ГПК склонны к совместной кристаллизации и в сравнении с кристаллогидратами солей, имеющими с ними структурно подобные формы. Поэтому установление индивидуального характера ГПС является сложной задачей и имеет важное значение при их исследовании.

Относительно 12-вольфрамгерманиевой кислоты (ВГК) имеющиеся в литературе сведения очень немногочисленны. На основании результатов рентгеноструктурного анализа, эта кислота рассматривается как четырехосновная общего состава — $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Брукль и Хан, впервые получившие ВГК, считали, что она содержит 8 атомов водорода солеобразующего характера и является восьмиосновной в соответствии с координационной теорией строения ГПС — $\text{H}_8[\text{Ge}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для ВГК описаны восьмизамещенные соли ртути и гуанидина, четырехзамещенные соли натрия,

серебра и бария. Последние рассматриваются как кислые соли восьмиосновной кислоты без надежного экспериментального обоснования. Описанный в литературе трехзамещенный вольфрамгерманат цезия — $\text{Cs}_3\text{HGeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеет кубическую решетку, аналогичную решетке пентагидрата вольфрамфосфорной кислоты. Получены соли калия и рубидия, но точный состав их не указан.

Цель настоящей работы — физико-химическое изучение ВГК и ее солей щелочных металлов. На основании комплексного использования ряда методов физико-химического анализа в сочетании с данными химического, кристаллооптического и рентгенофазового исследований были выяснены следующие вопросы:

1. Основность ВГК.

2. Условия получения индивидуальных литиевых, натриевых, калиевых, рубидиевых и цезиевых солей как кислых, так и средних.

3. Состав и природа гидратированных фаз, образуемых ВГК и ее солями.

4. Влияние катиона щелочного металла на термическую устойчивость гетерополианиона и прочность связи воды в гидратированных соединениях.

Методы исследования. Для выяснения индивидуальной и физико-химической природы синтезированных соединений наряду с химическим анализом были использованы термографический, термогравиметрический и тензиметрический методы в сочетании с кристаллооптическим и рентгенофазовым анализами.

Препараты анализировались на содержание германия, вольфрама, щелочного металла (соли ВГК) и воды. Германий определялся либо колориметрически, либо осаждением ортооксихинолином. Сумма германия и вольфрама контролировалась гидрохлорированием навески. Щелочной металл определялся в виде сульфата из остатка после гидрохлорирования или из раствора после отделения германия и вольфрама. Вода определялась по потере от прокаливания и контролировалась данными термогравиметрического анализа (ТГА), а в отдельных случаях на газовой бюретке Берга.

Термограммы (кривые дифференциально-термического анализа — ДТА) записывались на пиromетре Курнакова ПК-56 с применением Pt — PtRh термопары. Нагревание осуществлялось равномерно со скоростью от 2 до 8° в минуту. Одновременно с записью термограмм фиксировалось и изменение веса образца с помощью торсионных весов ВТ-1 (ТГА).

Для определения состава, природы и области устойчивости гидратированных фаз наряду с ДТА и ТГА использовался метод визуального наблюдения за препаратом при нагревании его в прозрачном вазелиновом масле, тензиметричес-

кий анализ по методу Ван-Беммелена и изотермическое обезвоживание в печи — термостате при определенных все повышающихся температурах от 20 до 600°.

Кристаллооптический анализ осуществлялся иммерсионным методом.

Рентгенофазовое исследование проводилось методом порошка на отфильтрованном $\text{Cu} - K_{\alpha}$ излучении. Высокогидратированные препараты снимались в запаянных пирексовых капиллярах, наполнение которых осуществлялось в герметической камере с определенной упругостью пара. Рентгенограммы препаратов, устойчивых при различных температурах и быстро меняющих свой состав на воздухе, получались в высокотемпературной камере конструкции В. Г. Кузнецова.

Полученные результаты представлены в виде таблиц и графиков. Такое комплексное использование ряда методов исследования, подтверждающих и дополняющих друг друга, делает результаты исследования вполне надежными.

В таблице 1 приведены условия синтеза, составы и кристаллооптические характеристики исследованных препаратов ВГК и ее солей, а в таблице 2 — составы установленных гидратированных фаз в молях кристаллизационной воды «п», которые определялись по разности между общим количеством воды «X», выделяющейся при нагревании препаратов, и водой, образующейся при разложении комплексных анионов. (Определенные гидраты в таблице подчеркнуты, а протяженность фаз переменного состава обозначена пунктиром).

1. Физико-химическое изучение ВГК

ВГК получалась взаимодействием растворов паравольфрамата натрия и двуокиси германия в кислой среде, как это описано в литературе, с последующим извлечением ее из полученного раствора: 1) экстракцией эфиром по методу Дрекслея и 2) пропусканием раствора через ионообменную смолу КУ-2.

Препараты кислоты, выделенные из водных растворов, имели близкие составы: $\text{GeO}_2 \cdot 12,0\text{WO}_3 \cdot 33,2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GeO}_2 \cdot 12,1\text{WO}_3 \cdot 33,3\text{H}_2\text{O}$. Оба представляли собой изотропные кристаллы с $N = 1,680$.

Путем изотермического обезвоживания в различных условиях высшего гидрата ВГК ($X = 33,2 \text{H}_2\text{O}$, препарат 1, табл. 1) был получен ряд препаратов с меньшим количеством воды, а именно с $X \approx 26$; 21; 16; 8 и 2 H_2O . Кристаллогидрат с $X = 26 \text{H}_2\text{O}$ (препарат 1а) представлял собой прозрачные псевдоодносные кристаллы с $N_g = 1,722 \approx N_m$ и $N_p = 1,698$.

Термографическое исследование препаратов ВГК различной степени гидратации наряду с визуальным наблюдением и ТГА показало, что разложение высшего гидрата кислоты

Таблица 1

№ препарата	Условия синтеза		Общий состав в молях на моль GeO_2 на основании средних данных химического анализа				Кристаллооптическая характеристика препаратов	
	количество щелочного металла на моль ВГК в растворе	РН насыщенного раствора	Me_2O	WO_3	XH_2O	$\text{пH}_2\text{O}$		
1	—	0,1	—	12,00	33,2	31,2	Изотропные кристаллы с $N = 1,680$	
1а	—	*	—	12,00	26,0	24,0	Анизотропные кристаллы с $N_g = 1,722 \approx N_m$, $N_p = 1,698$	
2	1 Li	0,2	0,57	12,00	31,4	30,0	Смесь изотропных и анизотропных кристаллов	
3	2 Li	0,3	1,15	11,96	24,2	23,5	Анизотропные кристаллы с $N_g = 1,721 \approx N_m$, $N_p = 1,697$	
4	3 Li	0,4	1,46	11,97	24,5	24,0	$N_g = 1,721$, $N_p = 1,695$	
5	4 Li	2,5	2,07	12,05	25,6	25,6	$N_g = 1,702$, $N_p = 1,695$	
6	5 Li	3,5	1,99	12,00	26,1	26,1	1 фракция кристаллов с $N_g = 1,702$, $N_p = 1,695$	
7	2 Na	0,6	0,93	11,81	16,8	16,0	Анизотропные кристаллы, все $N > 1,78$	
8	3 Na	1,0	1,95	12,00	13,0	13,0	То же	
9	4 Na	2,5	1,92	11,94	22,5	22,5	$N_g > 1,78$, $N_p = 1,704$	

№ препарата	Условия синтеза		Общий состав в молях на моль GeO_2 на основании средних данных химического анализа				Кристаллооптическая характеристика препаратов
	количество мелочного металла на моль ВГК в растворе	РН насыщенного раствора	Me_2O	WO_3	XH_2O	$n\text{H}_2\text{O}$	
10	5 Na	3,5	2,09	11,86	13,6	13,6	Анизотропные кристаллы, все $N > 1,78$
11	2 K	0,4	1,50	12,00	14,5	14,0	Кристаллы с $N_g = 1,775$, $N_p = 1,737$, $N_m = 1,76$
12	4 K	0,8	2,00	12,30	20,0	20,0	Кристаллы с $N_g = 1,720$, $N_p = 1,714$ и $N_m = 0,718$
13	5 K	3	2,12	12,10	20,4	20,4	1 фракция то же, что у препарата 12
14	2 Rb	1,5	1,55	12,10	10,2	9,7	Медокристаллические белые трудно растворимые в воде осадки
15	4 Rb	3,5	2,01	12,00	10,0	10,0	
16	2 Cs	1	1,41	12,06	7,4	6,9	
17	4 Cs	2,5	1,58	11,89	6,5	6,1	
18	5 Cs	4	Не однороден по составу				

* Получен обезвоживанием препарата 1 при $p = 15,5$ мм рт. ст.

($X \cong 33 \text{ H}_2\text{O}$) происходит в несколько стадий с образованием ряда промежуточных соединений. Процесс этот сопровождается определенными эндотермическими эффектами, отвечающими: первый ($50-58^\circ$) — инконгруэнтному плавлению в кристаллизационной воде с образованием в качестве твердой фазы гидрата с $X = 26 \text{ H}_2\text{O}$; второй ($70-80^\circ$) — полному плавлению этого гидрата; третий (при 115°) — кипению раствора с одновременной кристаллизацией гидрата с $X = 19 \text{ H}_2\text{O}$. При $115-120^\circ$ происходит дальнейшее обезвоживание до $X = 8 \text{ H}_2\text{O}$ и выше при $224-240^\circ$ гидрат этот разлагается с образованием соединения общего состава $\text{GeO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, устойчивого в интервале температур $240-400^\circ$. Оно представляет собой белый кристаллический гигроскопический порошок, хорошо растворимый в воде.

Соединения, образующиеся в результате последовательно изо- и политермического разложения высшего гидрата ($X = 33 \text{ H}_2\text{O}$, $n = 31 \text{ H}_2\text{O}$) представляют собой гидраты с $n = 24, 17, 14$ и 6 молями кристаллизационной воды (№ 1, табл. 2).

Гидраты с $n = 31, 24, 14$ и 6 H_2O устойчивы в условиях равновесных упругостей пара при 25°C в областях: $18,7-17,7$; $16-12,5$; $7,8-6,5$ и $4-0,005$ мм рт. ст. соответственно. На воздухе при 20° устойчив гидрат с $n = 14 \text{ H}_2\text{O}$, однако нагревание уже до 30° приводит к его разложению и образованию нового гидрата с $n = 6 \text{ H}_2\text{O}$. Разложение гидратированных соединений в пределах $n: 24-17-14$ и $6-4 \text{ H}_2\text{O}$ происходит непрерывно с образованием фаз переменного состава (см. № 1, табл. 2).

Гидраты с $n = 31, 24$ и 6 H_2O характеризуются индивидуальными рентгенограммами.

Образовавшееся в итоге удаления кристаллизационной воды соединение общего состава — $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ идентично по своей структуре с 6-водным гидратом. Оно устойчиво на воздухе в изотермических условиях от 135 до 340° и обратно оводняется на воздухе при комнатной температуре. Нагревание выше 340° приводит к разложению этого соединения, сопровождающемуся образованием двух молей воды и рентгеноаморфных продуктов, кристаллизация которых происходит около 490° и сопровождается резким экзотермическим эффектом. На основании рентгенофазового анализа установлено, что решетка закристаллизовавшихся продуктов близка к тетрагональной модификации трехокси вольфрама.

Таким образом, ВГК содержит только четыре атома водорода солеобразующего характера — $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$, так как только с разрушением ГПК происходит потеря последних четырех атомов водорода, удаляющихся в виде двух молекул воды.

II. Физико-химическое изучение солей щелочных металлов ВГК

Будучи четырехосновой кислотой, ВГК может образовывать как средние, так и кислые соли, а степень замещения средних солей должна быть равна четырем.

В качестве объектов исследования были выбраны соли ВГК щелочных металлов: Li, Na, K, Rb и Cs. Для выяснения условий получения кислых и средних солей этих металлов кристаллизация их осуществлялась из водных растворов, содержащих различные количества щелочного металла (от 1 до 6 молей на моль ВГК (в 0,1 N растворе). Выделяющиеся продукты подвергались тщательному исследованию вышеуказанными методами.

а) Четырехзамещенные (средние) соли

Были синтезированы четырехзамещенные соли лития, натрия, калия и рубидия (препараты 5, 9, 12 и 15, табл. 1). Указанные препараты получались кристаллизацией при 20—25° из водных растворов с отношением щелочного металла к моль ВГК, равным 4. Синтезировать индивидуальную четырехзамещенную соль цезия не удалось, так как в указанных условиях неизменно получалась соль, близкая по составу к трехзамещенной (препараты 16 и 17, табл. 1).

Четырехзамещенные соли лития и калия характеризовались определенными показателями преломления. Натриевая соль представляла собой анизотропные кристаллы с $N > 1,78$.

При добавлении MeOH в количестве 5 и 6 молей на моль кислоты первые выпадающие из раствора твердые фазы (препараты 6, 10 и 13, табл. 1) по составу и показателям преломления были близки к четырехзамещенным солям, затем раствор превращался в гелеобразную неоднородную массу.

Процесс политермического разложения гидратированных четырехзамещенных солей сопровождается, как показывают кривые ДТА, рядом эндотермических эффектов в интервале температур 30—300°, которые, как свидетельствуют результаты ТГА и визуального наблюдения, отвечают их ступенчатому обезвоживанию с образованием определенных гидратов и фаз переменного состава (см. табл. 2). Высшие гидраты солей лития и натрия с $n = 28$ и 19 H₂O соответственно предвартельно плавятся инконгруэнтно с выделением в качестве твердых фаз гидратов с $n = 13—14$ H₂O. Процесс полного обезвоживания четырехзамещенных солей оканчивается при 250—300° и при этом не наблюдается разложения ГПС. Все образующиеся безводные соли — 2Me₂O · GeO₂ · 12WO₃ светлосерого цвета, они хорошо растворимы в воде (за исключением соли рубидия, которая является мало растворимым сое-

динением), легко оводняются на воздухе и устойчивы при нагревании до 400—500° (в зависимости от природы катиона).

Данные рентгенофазового анализа показали, что определенные гидраты, указанные в табл. 2, обладают типичными рентгенограммами; и что удаление последних 5—6 молей воды не сопровождается существенными изменениями их кристаллических решеток.

При нагревании выше 400 (500°) соединения 2MeO · GeO₂ · 12WO₃ постепенно разлагаются с образованием аморфных продуктов желтого цвета (изменения веса и выделения воды при этом не наблюдается). Кристаллизация аморфных продуктов сопровождается одним четким экзотермическим эффектом в области температур: 460—480° у соли лития; 550—560° у соли натрия; 615—635° у соли калия и 710—730° у соли рубидия.

Это показывает, что четырехзамещенные соли по своей природе являются средними солями состава Me₄GeW₁₂O₄₀ · nH₂O. Вся содержащаяся в них вода — кристаллизационная ($X = n$), она удаляется обратимо.

б) Кислые соли

Трехзамещенные соли были получены для всех щелочных металлов, кроме натрия (препараты 4, 11, 14 и 16, табл. 1). Трехзамещенная соль лития кристаллизовалась с 24 H₂O из водного раствора, содержащего 3 моля LiOH на моль ВГК (препарат 4). Ее показатели преломления ($N_g = 1,721$ и $N_p = 1,695$) близки к соответствующим значениям для гидратированной ВГК с $n = 24$ H₂O. При добавлении 2 молей NaOH на моль ВГК соль, кристаллизующаяся из раствора, близка по общему химическому составу к двухзамещенной, а при добавлении 3 молей NaOH получается уже четырехзамещенная соль (препарат 8). Трехзамещенная соль калия образуется при действии уже 2 молей КОН (препарат 11), а также при добавлении к раствору ВГК хлористого калия от 2 до 4 молей. В последнем случае препараты следует перекристаллизовывать из ацетона во избежание загрязнения их хлористым калием. Трехзамещенная соль калия характеризовалась показателями преломления: $N_g = 1,775$, $N_m = 1,76$ и $N_p = 1,737$. Соли рубидия и цезия выпадают из растворов в виде белых трудно растворимых осадков при действии 1—1,5 молей Rb₂CO₃ (препарат 14) или 2—4 молей CsCl (препараты 16 и 17) на моль ВГК.

Процесс нагревания соли лития (препарат 4) характеризовался несколькими эндотермическими эффектами, которые на основании данных ее физико-химического изучения отвечают следующим процессам: (75—90°) — инконгруэнтному плавлению гидрата с $X = 24,5$ H₂O в кристаллизационной во-

де с образованием в качестве твердой фазы соединения с $X = 14,5 \text{ H}_2\text{O}$; ($115-120^\circ$) — выкипанию насыщенного раствора с выделением указанного гидрата; ($127-135^\circ$) и ($170-215^\circ$) — дальнейшему обезвоживанию с образованием промежуточных фаз с $X = 7,5$ и $1,5 \text{ H}_2\text{O}$ соответственно. Последняя непрерывно разлагается в области температур $220-315^\circ$. Получающееся при этом соединение состава $1,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ устойчиво при длительном нагревании до 400° , хорошо растворимо в воде и обратимо опадает в воздухе при комнатной температуре. Образование соединений общего состава $1,5\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ наблюдается и при нагревании трехзамещенных солей калия, рубидия и цезия. Соединения эти устойчивы еще в более широком интервале температур $250-550^\circ$.

Разложение комплексного гетерополианиона сопровождается удалением последних $0,5$ моля воды и образованием аморфных продуктов желтого цвета (WO_3). По окончании этого процесса происходит их кристаллизация, которая сопровождается большим выделением тепла — экзотермические эффекты на термограммах в области температур (в зависимости от природы соли): $530-550^\circ$ у соли лития; $630-650^\circ$ у соли калия; $710-730^\circ$ у соли рубидия и $640-650^\circ$ у соли цезия.

Удаление последних $0,5 \text{ H}_2\text{O}$ происходит необратимо. Вода эта образуется из ионов водорода и кислорода комплексного соединения при нагревании его выше $450-550^\circ$. На этом основании безводные соли $1,5\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}_3\text{HGeW}_{12}\text{O}_{40}$ следует рассматривать как кислые трехзамещенные соли четырехосновной ВГК. Из общего количества воды « X », выделяющейся при нагревании трехзамещенных солей, гидратная (обратно удаляемая) вода определяется как $n = X - 0,5$.

* * *

Дальнейшие исследования показали, что при кристаллизации из растворов, содержащих менее трех молей LiOH или NaOH на моль ВГК, выделяющиеся кристаллические продукты представляют собой смеси совместно кристаллизующихся сросшихся гидратов ВГК с трехзамещенной солью лития или ВГК с четырехзамещенной солью натрия. Дифференциальные кривые этих препаратов характеризовались двумя экзотермическими эффектами, из которых первый ($480-490^\circ$) отвечал по своему положению ВГК, второй — трехзамещенной соли лития ($530-550^\circ$) или четырехзамещенной соли натрия ($550-560^\circ$).

Кристаллооптическое исследование литиевых солей, отвечающих по общему химическому составу одно- и двухзаме-

щенным солям (препараты 2 и 3, табл. 1), также показало, что свежеприготовленные препараты ($X = 30-31 \text{ H}_2\text{O}$) состояли из двух фаз: изотропных кристаллов ВГК с $N = 1,680$ и анизотропных зерен с двойным лучепреломлением и $N_g = 1,722$ и $N_p = 1,695$.

Термографический анализ механических смесей ВГК и ее четырехзамещенных солей лития и натрия, по составу отвечающих одно-, двух- и трехзамещенным солям, подтвердил данные, полученные при исследовании препаратов, выделенных из водных растворов. В процессе нагревания указанных смесей происходит плавление компонентов в кристаллизационной воде, и из расплавов в итоге взаимодействия кислоты с четырехзамещенными солями имеет место образование только одной индивидуальной кислой соли, а именно, трехзамещенной соли лития, характеризующейся одним экзотермическим эффектом при $537-555^\circ$. Термограмма смеси, отвечающей по составу трехзамещенной соли лития, аналогична термограмме этой соли, полученной из водного раствора. В процессе нагревания всех остальных смесей всегда фиксируется по два экзотермических эффекта, при этом по мере уменьшения содержания ВГК в смесях величина соответствующего ей первого экзотермического эффекта при $480-490^\circ$ уменьшается.

в) Обсуждение результатов

Рассмотрение совокупности результатов, полученных при исследовании солей щелочных металлов ВГК различной степени замещения и гидратации с применением вышеуказанных методов исследования, показало, что определенными индивидуальными соединениями в ряду литиевых, калиевых и рубидиевых солей являются трех- и четырехзамещенные, а в ряду натриевых — только четырехзамещенная соль. Состав цезиевых солей зависит от условий получения (рН раствора) и в наших условиях был близок к трехзамещенным.

В процессе полилитермического и изотермического обезвоживания указанных выше трех- и четырехзамещенных солей ВГК, выделенных из водного раствора, происходит образование ряда определенных гидратов и фаз переменного состава, на что указывают вертикальные и наклонные участки в ходе политерм и изотерм обезвоживания. Разложение гидратированных соединений сопровождается определенными эндотермическими эффектами, фиксируемыми ДТА. Полученные результаты хорошо подтверждались и данными рентгенофазового исследования.

Как видно из рассмотрения полученных данных, сведенных в таблице 2, ВГК и ее соли щелочных металлов образуют близкие по составу гидратированные соединения с $n = 1-$

№№ п/п	Формулы	Число молей кристаллизационной воды — n *											
		0	1	4	6	7	9	10	12	13	14	17	24
1	$H_4GeW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$	0		4	6				12	14	17	24	31
2	$Li_3HGeW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$	0	1		6	7		12	14			24	
3	$Li_4GeW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$	0	2		5	9		12	15			24	
4	$Na_4GeW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$	0	2		6	8		12	13	19			
5	$K_4HGeW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$	0	1	4		9		13	14				
6	$K_4GeW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$	0	1		5	10		13	14				
7	$Rb_3HGeW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$	0				10							
8	$Rb_3GeW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$	0				10							
9	$Cs_3HGeW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$	0				7							
		0			6				13				

5; 5—6; 9—10; 13—14 и 24 H_2O . Области устойчивости соответствующих гидратов иногда также близки, однако их дифракционные картины в большинстве случаев не идентичны, что указывает на отсутствие здесь изоструктурных рядов, наблюдавшихся у некоторых ГПС с центральными атомами P и Si.

Высшие гидраты ВГК и солей лития, натрия и калия ($n = 17$ и более) устойчивы лишь в условиях высокой равновесной упругости водяного пара; на воздухе при 20—25° они быстро выветриваются и существуют в виде гидратов с $n = 13—15$ H_2O . Для солей рубидия и цезия, а также четырехзамещенной соли калия устойчивой формой на воздухе при 25° являются гидраты с $n = 10$ и 5 H_2O соответственно.

Для исследованных ГПС с одним и тем же центральным атомом (Ge) влияние катиона на состав и устойчивость гидратированных соединений проявляется довольно закономерно. В ряду: ВГК — трехзамещенные соли Li, K, Rb и Cs с уменьшением поляризующего действия катиона уменьшается и прочность связи воды в кристаллогидратах. Если для ВГК высшие гидраты, устойчивые при упругостях водяного пара 17,7—18,7 и 12,5—16 *мм рт. ст.*, содержат 31 и 24 моля воды соответственно, то для трехзамещенной соли лития в этих условиях обнаружен лишь один 24-водный гидрат, изоструктурный с соответствующим гидратом ВГК. Для соли калия в этих же условиях устойчив гидрат с $n = 14$ H_2O , для соли рубидия — гидрат с $n = 10$ H_2O , цезиевая соль образует лишь фазу переменного состава в пределах 6—13 H_2O . Та же закономерность прослеживается и в ряду: ВГК — четырехзамещенные соли Li, Na, K и Rb, где составы высших гидратов отвечают значениям $n = 28, 19, 18$ и 10 H_2O соответственно.

При одном и том же катионе, но различной степени замещения, например в трех- и четырехзамещенных солях лития и калия, прочность связи воды в последних несколько выше, что можно объяснить более равномерным силовым полем, создаваемым четырьмя ионами щелочного металла.

Устойчивость комплексного гетерополианиона $[GeW_{12}O_{40}]^{4-}$ тоже в значительной мере зависит от замещающего водород металла. С увеличением радиуса катиона при одном и том же его заряде термическая устойчивость увеличивается, что объясняется контраполяризацией кислородных ионов.

Литиевые соли ВГК синтезированы и исследованы впервые. Натриевая соль, полученная Бруклем ранее, рассматривалась им как кислая соль восьмисновной ВГК состава — $Na_4H_4[Ge(W_2O_7)_6] \cdot 19H_2O$ ($X = 21$ H_2O). Детальное физико-химическое изучение соли натрия показало, что она не содержит солеобразующих ионов водорода и по своей природе является средней солью четырехосновной кислоты —

$\text{Na}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Соль эта, выделенная из водного раствора при 20°C с $X=22 \text{ H}_2\text{O}$, при упругости пара, равной $20-21 \text{ мм рт. ст.}$ при 25°C , образует высший гидрат с $X=19 \text{ H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$.

Получены новые данные по составу, природе и устойчивости гидратированных солей калия, рубидия и цезия.

Установлено, что состав цезиевых солей зависит от кислотности среды, из которой они образовались. С уменьшением pH растворов степень замещения уменьшается и падает несколько ниже трех вследствие обменного разложения H^+ — ионов с ионами цезия. Это согласуется с данными Куржима по исследованию зависимости состава солей цезия ГПК от кислотности среды.

Показано также, что соли цезия ВГК в примененных нами условиях не образуют определенных гидратов, а лишь фазы переменного состава в пределах значений n : $0-6$ и $6-13 \text{ H}_2\text{O}$. Образование определенных соединений: пентагидрата — $\text{Cs}_3\text{HGeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (исследованного рентгенографически Кеггинми и Иллингворсом), и бигидрата — $\text{Cs}_3\text{HGeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (установленного на основании теоретических расчетов Сантосом) нами не подтверждено.

Результаты физико-химического исследования ВГК и ряда ее солей подтверждают данные об основности ГПК, полученные на основании их рентгеноструктурного исследования, и не подтверждают гипотезу Миолати-Розенгейма о строении и более высокой основности этих соединений. Исследования ИКС и ЯМР (Викт. И. Спицын с сотр.) 12-вольфрамкремниевой кислоты, близкой по природе с ВГК, находятся в соответствии с полученными нами данными.

ВЫВОДЫ

В результате физико-химического изучения ВГК и ее солей лития, натрия, калия, рубидия и цезия с применением методов: термографии, термогравиметрии, тензиметрии, изучения равновесной диаграммы состав — температура в сочетании с химическим, кристаллооптическим и рентгенофазовым анализами установлено:

1. 12-вольфрамгерманиевая кислота

1) ВГК является четырехосновой кислотой, и ее состав в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа может быть выражен формулой — $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.

2) В процессе изотермического и политермического обезвоживания ВГК происходит образование определенных гидратов с $n=31, 24, 17, 14$ и $6 \text{ H}_2\text{O}$ и фаз переменного состава в пределах n : $24-17$; $17-14$; $14-12$ и $6-4 \text{ H}_2\text{O}$.

3) После удаления кристаллизационной воды $\sim 200^\circ$ образуется безводное соединение — $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$. Оно устойчиво при длительном нагревании до 390° , полностью растворимо в воде и легко оводняется на воздухе. Структура его, как показывает рентгеновский анализ, является кубической и идентична структуре 6-водного гидрата ВГК.

4) Процесс разложения соединения — $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$ при $400-480^\circ$ является необратимым и эндотермическим. Он сопровождается выделением двух молей воды (образующейся из четырех кислотных протонов при разложении ГПК) и аморфной трехокси вольфрама, которая затем кристаллизуется в тетрагональной форме с экзотермическим эффектом при $480-490^\circ$.

II. Соли 12-вольфрамгерманиевой кислоты

5) Индивидуальными соединениями, образующимися при кристаллизации из водных растворов ВГК, содержащих от 1 до 6 Me^+ , являются трехзамещенные соли лития, калия, рубидия и цезия и четырехзамещенные соли лития, натрия, калия и рубидия. Соединения эти характеризовались определенными показателями преломления, типичными для них термограммами, термогравитограммами и рентгенограммами.

В итоге физико-химического изучения указанных соединений установлено образование для них определенных гидратов и фаз переменного состава, приведенных в табл. 2.

6) При изотермическом и политермическом обезвоживании четырехзамещенных солей общего состава — $2\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ и Rb происходит образование при $250-300^\circ$ безводных соединений $2\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ или $\text{Me}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$, устойчивых в интервале $250-500^\circ$ (в зависимости от природы катиона). Безводные соли хорошо растворимы в воде (кроме соли Rb) легко оводняются на воздухе при комнатной температуре; их структура идентична структуре 5—6-водных гидратов соответствующих солей.

7) Процесс разложения безводных солей $\text{Me}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$ происходит при нагревании выше $400-500^\circ$ (вес при этом не изменяется) с образованием аморфных продуктов, кристаллизация которых сопровождается экзотермическим эффектом в интервале температур (в зависимости от природы соли): $460-480^\circ$ (у соли Li), $550-560^\circ$ (у соли Na), $615-635^\circ$ (у соли K) и $710-730^\circ$ (у соли Rb).

Термическая устойчивость четырехзамещенных солей увеличивается с увеличением радиуса катиона.

8) Четырехзамещенные соли по своей природе являются средними солями состава $\text{Me}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Вся содержащаяся в них вода — кристаллизационная ($X=n$). Процесс ее удаления обратим и не ведет к разложению ГПС.

9) В результате изотермического и политермического обезвоживания гидратированных трехзамещенных солей общего состава $1,5\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs при температуре $\sim 200^\circ$ происходит образование безводных соединений — $1,5\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ или $\text{Me}_3\text{HGeW}_{12}\text{O}_{40}$. Безводные соли лития устойчивы в интервале температур $250\text{—}390^\circ$, а соли калия — в интервале $200\text{—}480^\circ$. Они растворимы в воде и легко оводняются на воздухе. Их дифракционные картины аналогичны таковым для 5–6-водных гидратов. Аналогичные соединения рубидия и цезия устойчивы еще в более широком интервале температур: $200\text{—}550^\circ$. По своей природе трехзамещенные соли $\text{Me}_3\text{HGeW}_{12}\text{O}_{40}$ являются кислыми солями четырехосновой ВГК.

10) Процесс разложения этих соединений при нагревании выше $400\text{—}550^\circ$ является эндотермичным и сопровождается разрушением комплексного аниона и выделением образующихся при этом 0,5 моля воды. Таким образом, количество кристаллизационной воды в трехзамещенных солях отвечает $n = X - 0,5$.

11) Кристаллические продукты, выделяющиеся из растворов, содержащих менее трех молей LiOH или NaOH , представляют собой смеси сросшихся совместно кристаллизующихся гидратов ВГК с трехзамещенной солью лития или ВГК с четырехзамещенной солью натрия.

12) С увеличением поляризующего действия катциона прочность связи воды в гидратированных соединениях увеличивается и сопровождается образованием соединений более высокой степени гидратации, а устойчивость комплексного аниона уменьшается. Прочность связи воды в трехзамещенных солях выше, чем в четырехзамещенных.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:

1. Е. Я. Роде, М. М. Иванова — ЖНХ, 3, 10, 2333 (1958).
2. М. М. Иванова, Е. Я. Роде — ЖНХ, 11, 1, 223 (1966).
3. М. М. Иванова, Е. Я. Роде, Г. М. Балагина — ЖНХ, 11, 2, 330 (1966).
4. Е. Я. Роде, М. М. Иванова — ЖНХ, (в печати)
5. Е. Я. Роде, М. М. Иванова — ДАН, (в печати)

Основные результаты работы были доложены на VIII Всесоюзном Советании по химии комплексных соединений в г. Киеве (май, 1959 г.).