

УДК 546.78.21.18.33.212+564.78.21.33.212

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Г. БУРЦЕВА

О ЗАРЯДАХ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ
АКВА- И ГЕТЕРОПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ
РАСТВОРАХ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 3 VIII 1973)

Рентгеноструктурный анализ, примененный рядом авторов к изучению аква- и гетерополисоединений вольфрама позволил установить структуру этих сложных соединений в кристаллическом состоянии. Не менее важным является изучение состояния этих соединений в растворах, а именно установление величины зарядов анионов, что и являлось предметом данного исследования.

Основываясь на элементарной теории движения ионов и считая, что в разбавленных растворах электролитов скорость движения ионов v близка к скорости движения их при бесконечном разведении v_0 , можно вычислить заряды по уравнению

$$z = kTv_0/\epsilon D,$$

где ϵ — заряд протона, D — коэффициент диффузии ⁽¹⁾.

Были получены нормальный и паравольфрамат натрия нейтрализацией растворов едкого натра х.ч. вольфрамовой кислотой. Метавольфрамат, фосфорновольфрамат и боровольфрамат натрия получали электролизом растворов паравольфрамата натрия или смеси паравольфрамата с фосфорной или борной кислотами в электролизере с диафрагмой. Этим же методом были получены три новые двойные соли натрия боровольфраматной и метавольфраматной кислот с атомными отношениями бора к вольфраму в них равными 1 : 14; 1 : 20; 1 : 30.

Все соединения кристаллизовали из растворов и анализировали на содержание воды, вольфрамового ангидрида и бора ⁽²⁾. Натрий вычисляли по разности.

Для определения коэффициентов диффузии капиллярным методом были получены все эти соединения, индицированы радиоактивными изотопами. Нормальный, пара-, мета-, боровольфрамат натрия и двойные натриевые соли боровольфраматной и метавольфраматной кислот содержали радиоактивный изотоп W-185. Фосфорновольфрамат натрия метили двумя радиоактивными изотопами, фосфором-32 и вольфрамом-185. Все эти соли были выкристаллизованы из растворов, проанализированы и по составу не отличались от таких же солей, но не содержащих радиоактивных изотопов.

Для определения зарядов анионов в растворах необходимо определить скорости движения их и коэффициенты диффузии в одинаковых условиях. Из солей, содержащих радиоактивные индикаторы, готовили растворы таких же концентраций, как и для определения скоростей движения анионов. Ими заполняли капилляры с запаянным дном и на подставке помещали в большой сосуд с раствором трехзамещенного фосфата натрия. Концентрация последнего была такой же, как и при определении скорости движения анионов. Коэффициенты диффузии нормального вольфрамата натрия, пара-, мета- и боровольфраматов натрия вычисляли по изменению активности вольфрама ⁽³⁾. Коэффициенты диффузии фосфор-

вольфрама натрия определяли по изменению активности двух изотопов — фосфора-32 и вольфрама-185. Оба коэффициента практически совпали. Отношение фосфора к вольфраму до и после диффузии в растворе фосфорновольфрамата практически не изменялось, что свидетельствует об устойчивости сложного аниона в исследуемом растворе.

Определение скорости движения анионов проводили методом подвижной границы в U-образной трубке с тремя кранами, обычно применяемой при изучении электрофореза (4). Граничащей жидкостью служил раствор трехзамещенного фосфата натрия такой же молярной концентрации, как и раствор изучаемой соли. Чтобы лучше различать границу раздела, в раствор трехзамещенного фосфата натрия добавляли несколько капель универсального индикатора. За перемещением границы раздела следили при помощи специального окуляра и измеряли величину перемещения с точностью до 0,03 см. Напряжение во время опытов оставалось постоянным, его измеряли вольтметром с точностью до 1 в. При определении скорости движения анионов нормального вольфрамата натрия напряжение на концах трубки составляло 220—260 и 400—450 в, когда определяли скорость движения сложных анионов, сила тока 5—10 ма. В каждом опыте граница перемещалась не менее чем на 4—5 см. Скорость движения вычисляли по уравнению

$$v=\Delta lH/Ut,$$

где *H* — длина трубки, см; Δl — величина перемещения границы раздела растворов, см; *t* — время, сек; *U* — напряжение на концах трубки, в.

Во время опытов температура поддерживалась постоянной в интервале 20±1°, для чего U-образная трубка охлаждалась. По окончании опыта верхнюю часть жидкости отбирали пипеткой и измеряли температуру

Таблица 1

Скорости движения, коэффициенты диффузии и заряды ионов некоторых акваполивольфраматы *

Название солей, их состав в растворах по данным анализа	Концентрация р-ов соли, мол/л	Величина рН растворов	Коэффициент диффузии, $D \cdot 10^6$	Скорости движения анионов $v \cdot 10^4$, см ² ·в·сек ⁻¹	Заряды анионов
Нормальный вольфраматы натрия	0,1	9,8	7,73±0,2	6,75±0,22	—2,2
$Na_2O \cdot WO_3 \cdot 2H_2O$	0,05	0,95	8,08±0,14	7,20±0,20	—2,2
Метавольфраматы натрия	0,01	6,5	4,04	6,44±0,24	—4,1
$Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 28H_2O$	0,01	6,45	4,10	7,28±0,38	—4,7
Паравольфраматы натрия, приготовленные 6 час.	0,01	5,04	3,77	7,54±0,25	—4,9
$Na_2O \cdot 4,1WO_3 \cdot 10H_2O$	0,01	3,55	3,71	8,45±0,26	—5,8
Фосфорновольфраматы натрия	0,01	5,32	3,52	3,72±0,28	2,8
$Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24,1WO_3 \cdot 36H_2O$	0,01	5,45	3,54	6,21±0,21	4,5
Боратовольфраматы натрия	0,01	5,52	3,41	0,06±0,21	4,6
$2Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 28,5WO_3 \cdot 40H_2O$	0,02	5,6	3,30	6,26±0,24	4,8
Двойная соль борометавольфраматы натрия	0,02	5,3	3,46	6,27±0,18	4,7
$5,3Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 40WO_3 \cdot 85,9H_2O$	0,02				
Двойной метаборовольфраматы натрия	0,02				
$13,6Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 59,6WO_3 \cdot 129,8H_2O$	0,02				

* В таблице даны средние из 5—6 значений коэффициентов диффузии и скорости движения анионов.

на границе раздела растворов термометром. Колебания температуры не превышали 1°.

Результаты определения скоростей движения и коэффициентов диффузии анионов нормального вольфрамата натрия позволили вычислить заряд (см. табл. 1). Его величина, как и следовало ожидать, равна 2.

Растворы паравольфрамата натрия изменяются с течением времени, а особенно после нагревания, поэтому мы для измерения коэффициентов диффузии и скоростей движения анионов готовили свежие растворы. В таких растворах величина заряда аниона, вычисленная на основании скоростей движения и коэффициентов диффузии (см. табл. 1), равна 4. Она несколько ниже ожидаемой величины для аниона $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$.

Был приготовлен раствор паравольфрамата натрия при непрерывном шестичасовом кипячении в колбе с обратным холодильником. После быстрого охлаждения до комнатной температуры измерены скорости движения и коэффициенты диффузии. Коэффициент диффузии остался почти без изменения, а скорость движения возросла. Вычисленный заряд близок к пяти.

Возможно, анион паравольфрамата натрия в свежеприготовленном растворе из кристаллической соли подвержен частичной деструкции. После кипячения раствора масса аниона осталась прежней, поскольку коэффициент диффузии существенно не изменился, а возрастание скорости движения обусловлено увеличением устойчивости аниона, который имеет заряд равный пяти.

Коэффициенты диффузии фосфорновольфрамат-, метавольфрамат-, борвольфрамат-анионов, а также полученных нами трех двойных натриевых солей боровольфрамовой и метавольфрамовой кислот практически одинаковые, что можно объяснить близкими массами этих анионов.

Определение заряда аниона метавольфрамата натрия провели для двух растворов одинаковой концентрации, но различной величины рН. Понижение величины рН раствора метавольфрамата натрия достигали методом анодного подкисления в электролизере с диафрагмой.

Коэффициенты диффузии метавольфрамата натрия для этих двух растворов практически одинаковы. Скорости движения различаются (см. табл. 1). Вычисленные заряды различаются на единицу. В менее кислом растворе заряд метавольфрамат-аниона равен 5, в более кислом — 6. Это различие, вероятно, может быть объяснено большей устойчивостью метавольфрамата натрия с увеличением кислотности раствора. Фосфорновольфрамат-ион движется со значительно меньшей скоростью, чем метавольфрамат- и борвольфрамат-анионы, хотя коэффициенты диффузии всех этих анионов очень близки между собой (см. табл. 1). Заряд фосфорновольфрамат-аниона равен 3.

Анион боровольфрамата натрия и анионы двойных натриевых солей боро- и метавольфрамовой кислот имеют практически одинаковые скорости движения, близкие к скорости движения метавольфрамат-аниона (см. табл. 1). Их заряды равны 5, что соответствует солям пятиосновной борвольфрамовой кислоты и указывает на отсутствие более сложных комплексов.

Полученные результаты по определению зарядов паравольфрамат-, метавольфрамат-, борвольфрамат- и фосфорновольфрамат-анионов показывают, что в разбавленных растворах заряды анионов согласуются с определением их в кристаллическом состоянии.

Северо-Кавказский
горно-металлургический институт
Орджоникидзе

Поступило
1 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, М., 1966, стр. 115. ² С. Л. Савальский, К. С. Перельмутер, К. Г. Бурцева, Матер. научно-технич. конф. Северо-Кавказского горно-металлургич. инст., Орджоникидзе, 1970, стр. 70.
³ J. Anderson, K. Saddington, J. Chem. Soc., 1949, 381. ⁴ D. A. MacInnes, L. G. Longworth, Chem. Rev., 11, 171 (1932).