

А. А. КАЛАНДИА

45

ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЙ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОИДОВ И

ИХ СВОЙСТВА.

1938 г. 10/10/1948



Работа представлена на соискание степени кандидата
химических наук.

Химический Институт, Грузинская Академия Наук СССР

гор. Тбилиси - 1938 год.

11

1

ПОЛУЧЕНИЕ НАТРИЙ - ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ И

ИХ СВОЙСТВА.

Получение натрий - вольфрамовых бронз связано с получением исходного вещества - кислых вольфраматов. Для получения той или иной вольфрамовой бронзы берутся различные кислые вольфраматы. Метод получения этих бронз различен.

Получение бронз и изучение их электропроводности не получили еще полного разрешения.

Нужно отметить, что изучение электропроводности этих бронз представляет большие трудности, т.к. вольфрамовые бронзы после плавления претерпевают изменения.

В литературе известно лишь немного работ, посвященных этому вопросу и, можно сказать, что исчерпывающей работы по электропроводности вольфрамовых бронз даже не имеется. Лишь Ф. Эфрайм¹¹⁾, Т.М. Алексанке - Сербин¹²⁾ и некоторые другие упоминают о том, что вольфрамовые бронзы проводят электричество наподобие металлов.

Что касается получения вольфрамовых бронз, то по этому вопросу имеются вполне разработанные методы. К ним относятся

1. Метод восстановления кислых вольфраматов, нагретых до красного колена.

2. Восстановление металлом, в особенности оловом, расплавленных кислот вольфрамов.
3. Электролиз расплавленных кислот вольфрамов.
4. Сплавление достаточного количества W_2O_5 с вольфраматами и
5. Стягивание WO_3 от бронз богатых WO_3 и обогащение им бронз, бедных WO_3 . Для проведения этого метода необходимы средние (Na_2WO_4) и кислоты ($Na_10W_12O_{41}$) вольфраматы.

Несмотря на то, что имеется довольно разработанная методика и обширная литература о получении вольфрамовых бронз, все же ряд вопросов еще не выяснен, таковы напр., изучение оптимальных условий получения, объяснение механизма процесса и т. д.

Ряд исследователей указывают на то, что в совершенно одинаковых условиях, из одних и тех-же исходных веществ получают различные бронзы, а в совершенно различных условиях же одни и те-же бронзы.

Таким образом, еще не выработаны такие оптимальные условия получения бронз, которые разрешили бы получать определенный вид бронзы. Вместе с тем не выяснен механизм процесса, что, по нашему мнению, вызвано тем, что для получения различного вида бронз брали часто различные исходные вещества. В. И. Спицин⁸⁾, который провел исследование над получением всех видов бронз из одного исходного вещества,

? паравольфрата, для объяснения механизма образования отдельных бронз исходит из отдельных кислот вольфрамовых. Это, по нашему мнению, привело его к ошибочным выводам, о механизме процесса. Таким образом до настоящего времени нет объяснения механизма образования различных бронз из одного и того-же вида исходного вещества и, вообще химизм образования бронз нужно считать неустановленным.

Из всего вышесказанного вытекает, что должны быть изменены метод и оптимальные условия, сообразно изменению исходных веществ. В противном случае, не удастся получить заранее определенные результаты.

Эта задача весьма сложная, т.к. на данную систему оказывает влияние не только характер исходного вещества, но и те условия, в которых протекает процесс. Малейшее изменение этих условий, учесть которое порой и трудно, оказывает большое влияние на результаты. Некоторые из них пока что не изучены. Так, напр., подбор исходного вещества количественной зависимости восстановителя и время восстановления.

Несмотря на это, практика требует их разработки, так как эта проблема, наряду с теоретическим интересом, имеет и большое практическое значение.

Прикладное значение этой проблемы заключается в том, что вольфрамовые бронзы весьма устойчивы относительно

сильных химических реагентов и особенно пригодны в качестве нерастворимых электродов и др. частях химической аппаратуры, где нужна большая устойчивость от действия кислот.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ О В З О Р.

В 1824 году впервые Ф. Веллер⁶⁾ (*F. Wöhler*) получил золотисто-желтое кристаллическое вещество восстановлением подородом нагретого кислого вольфрамата натрия. Анализ показал, что полученное вещество имеет формулу $Na_2O + 2WO_2$ которую можно выразить и в виде $Na_2W_2O_5$. Но нужно отметить, что присвоение такого состава этому веществу было вызвано трудностями аналитического определения бронзы.

Это было в дальнейшем выяснено Ж. Малагутом⁶⁾ (*J. Malagut*). Он, в результате своих аналитических работ, дал этому веществу следующую формулу: $Na_2WO_4 + W_2O_5 = Na_2W_3O_9$.

Правда, существуют такого состава натрий - вольфрамовые бронзы, но по работам Ж. Филиппа⁶⁾, В. И. Спицина⁸⁾ и нами, этот состав нужно отнести не к золотисто-желтой бронзе, а к пурпурно-красной.

Ц. Шайблер³⁾ (*C. Scheibler*) получил синюю бронзу электролизом расплавленного кислого вольфрамата натрия. Этой бронзе присвоили формулу: $Na_2WO_4 + W_2O_5 = Na_2W_3O_9$.

После этого он получил синеватую бронзу из расплавленного кислого вольфрамата лития, восстанавливая его раствором

Как видно, полученное Веллером золотного-желтое кристаллическое вещество и, полученная Шайблером синяя бронза, по анализам Малагута и Шайблера, имеют один и тот-же состав. Это делает сомнительным правильность их анализов. В результате исследований, проведенных Филиппом³⁾ и нами, бронзе желтого цвета нужно отнести формулу не $Na_2W_3O_9$ а $Na_2W_6O_{18}$. Что же касается синей бронзы, то по мнению Филиппа⁴⁾ и В.И. Спицына³⁾, нами и ин. других исследователей, для нее нужно принять не ту формулу, какую предлагает Шайблер³⁾ $Na_2WO_4 + W_2O_5$ - а $Na_2W_5O_{15}$, которая уже определенно установлена.

А. Лаурент¹⁾ (A. Laurent) - получил индигово-фиолетового цвета калий - вольфрамовую бронзу, восстанавливая водородом кислый вольфрамат калия. Так, как эта бронза была получена аналогично соединению $Na_2W_3O_9$, поэтому Лаурент присвоил ей формулу $K_2W_3O_9$. Но, в последствии Г. Кнорре⁵⁾ (G. Knorre) установил, что она имеет состав $K_2W_4O_{12}$. Это было подтверждено и исследованием Эвальд Энгельса⁶⁾ (Ewald Engels).

Е. Цетнов⁵⁾ (E. Zetnow) будто бы получил калий - вольфрамовую бронзу состава $K_2WO_4 + 4WO_2$, но Кнорре⁵⁾ доказал, что такого состава калий - вольфрамовой бронзы не существует.

Ж. Филипп⁶⁾ (J. Philipp) провел подробное исследование натрий - вольфрамовых бронз и отметил, что из всех кислых вольфраматов сперва получается синяя бронза, затем, при повышении температуры - красная бронза и, наконец, - золотисто желтая. На основе его исследования синюю бронзу можно получить из безводного $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, восстанавливая его водородом.

Но, опыты В.М. Сципцина⁸⁾ опровергли данные Филиппа, показав, что из $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ получается не синяя бронза, $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$, а, в первую очередь, - фиолетовая. Он считает, что безводная соль $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ (тетравольфрамат) взятая Филиппом, была загрязнена и отмечает, что при плавлении этой соли есть возможность получить примесь пентавольфрамата ($\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$), который при восстановлении дает сперва синюю бронзу. Для этого он приготовил метавольфрамат $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ который дал, после восстановления, сперва фиолетовую бронзу, а не синюю как у Филиппа.

Затем, указания Филиппом⁶⁾ возможность получения красной бронзы ($\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$) из дивольфрамата ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$) не подтвердилась исследованием Сципцина⁸⁾. Последний из дивольфрамата получил только лишь желтую бронзу ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$), чрезвычайно осторожным восстановлением дивольфрамата. Поэтому, препарат Филиппа он считает

загрязненным кислым вольфрамом.

Механизм перехода кислых вольфрамов в различные виды бронз и одного вида бронз в другой, указанный Филиппом⁶ еще пока не изучен.

Филипп на основании своего исследования различает следующие виды бронз:

1. $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ синяя (*blau*) бронза
2. $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ пурпурно-красная (*purpurrot*)
3. $\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$ желто-красная (*gelbrot*) и
4. $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{18}$ желтая (*gelb*)

Тут же надо отметить, что по Спицину⁸ желтой бронзе нужно приписать состав $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$, а не $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{18}$. Наши же опыты показали, что при 900° образуется как эллипс, так и круглой, различный конечно по цвету, вид бронзы и нужно полагать что вполне возможна золотисто-желтая бронза, указанного Филиппом состава. При этом, должен отметить, что в тех же температурных условиях из среднего вольфрамата ($\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_4$) получена бронза зеленовато-травяного цвета состава $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$. Цвет этой бронзы нужно приписать образованию W_4O_3 . Об этом более подробно будет сказано ниже. Это в то же время подтверждает существование, полученной Спициным, желтой натрий-вольфрамовой бронзы.

Т.М.Александров-Сербин¹²⁾ в своей книге отмечает, что существует золотисто-желтая бронза $\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$, которая получается из $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Тот же автор отмечает, что содержание W_2O_3 в бронзах колеблется между 1-4.

Г.Кнорре⁵⁾ (G. Knorre) исследовал калиевые и натриевые бронзы и вместе с этим, калиевые двойные бронзы. Как выше и было сказано, по исследованиям Кнорре, существует один единственный вид калий-вольфрамовой бронзы состава $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$, а не $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_9$ как это принял Лаурент¹⁾. Этот вид бронзы Лаурент получил, восстанавливая водородом, а во время электролиза ^{обан} используя слово.

Кнорре⁵⁾ сплавляя и затем восстанавливая 1 мол. $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{W}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и 1 мол. $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{W}_2\text{O}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ получил темно-красного цвета двойную бронзу, которой он, на основании своих анализов дал формулу $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + 2\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$. Тот же автор, помимо этого отмечает, что он сплавляя и затем восстанавливая водородом 1 мол. $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{W}_2\text{O}_3$ и $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{W}_2\text{O}_3$ получил бронзу, которая весьма похожа на вышеуказанной. Но его цвет является промежуточным между $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ и $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + 2\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$ и даже более темно-красным, чем последний.

Ему Кнорре присвоил состав $3\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + 2\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$.

По Кнорре⁵⁾ и Файту⁶⁾ (*Feit*) существуют несколько калий - натрия - вольфрамовых бронз.

Действием слюва на расплавленную смесь $5Li_2O + 12WO_3$ Кнорре получил черновато-синюю литий - вольфрамовую бронзу, состава $Li_2W_5O_{15}$.

После этого Файт⁶⁾ получил из смеси 1 мол. $H_2O \cdot 2WO_3$ и 1 мол. $Li_2O \cdot 2WO_3$ восстанавливая ее слювом, фиолетовые иглы с синими гранями калий - литий вольфрамовой бронзы, мало отличающейся от $K_2W_4O_{12}$. Файт дал ей формулу $Li_2W_5O_{15} \cdot 3K_2W_4O_{12}$.

Эвальд Энгельс⁶⁾ (*Ewald Engels*) провел весьма интересное исследование над двойными вольфрамовыми бронзами.

Поскольку целью нашего исследования служит не изучение двойных вольфрамовых бронз, а калий - вольфрамовых, то поэтому, здесь только кратко коснемся исследований Эвальда Энгельса над двойными бронзами.

В его работе особенное внимание обращает на себя предисловие, где он говорит, что при получении вольфрамовых бронз сугубое внимание должно быть обращено на получение чистых и однородных бронз, так, как есть случаи существования примесей в бронзах, то Энгельс советует для анализов брать чистые и наилучшие кристаллы, что и позволит правильно установить состава бронз.

Он различает следующие виды натриевых, двойных бронз:

1. $2BaW_4O_{12} + 3Na_2W_5O_{15}$ темно синяя
2. $BaW_4O_{12} + 5Na_2W_3O_9$ желтовато-красная
3. $SrW_4O_{12} + 5Na_2W_5O_{15}$ синяя
4. $SrW_4O_{12} + 12Na_2W_3O_9$ желто-красная
5. $CaW_4O_{12} + 5Na_2W_5O_{15}$ синяя и
6. $CaW_4O_{12} + 10Na_2W_3O_9$ пурпурно-красная

Эти бронзы он получил электролизом рассчитанного количества сплава. Так для первой бронзы бралось 1 мол. $Ba_3W_7O_{24}$ и 1,7 мол $Na_6W_7O_{24}$ для второй 1 мол $Ba_3W_7O_{24}$ и 9 мол $Na_6W_7O_{24}$ или же $BaCO_3$ 3 гр., WO_3 8,24 гр. и Na_2CO_3 33,72 гр. для третьей 1 мол $Sr_3W_7O_{24}$ и 5 мол $Na_6W_7O_{24}$ или же $SrCO_3$ 1,5 гр., WO_3 55,1 гр. и Na_2CO_3 9,45 гр. для четвертой 1 мол $Sr_3W_7O_{24}$ и 9 мол $Na_6W_7O_{24}$ или же $SrCO_3$ 1,5 гр., WO_3 80,1 гр. и Na_2CO_3 14,45 гр. для пятой 1 мол $Ca_3W_7O_{24}$ и 3 мол $Na_6W_7O_{24}$ или же $CaCO_3$ 2 гр., WO_3 41,42 гр. и Na_2CO_3 6,06 гр. и для шестой 1 мол $Ca_3W_7O_{24}$ и 6 мол $Na_6W_7O_{24}$ или же $CaCO_3$ 2 гр., WO_3 72,02 гр. и Na_2CO_3 12,12 гр.

Метод получения в случае натрия - бариевой, натрия - стронцевой и натрия - кальциевой двойной бронзы один и тот-же

Э. Энгельс⁶⁾ не получал желтой натрия бариевой бронзы; пурпурно-красную бронзу же он получил как примесь к синей бронзе беря для сплавления смесь при соотношении $1Ba_3W_7O_{24}$ и $12Na_6W_7O_{24}$

Но количество пурпурно-красной бронзы было настолько ничтожно, что механическое отделение ее

от синей было невозможно. Поэтому, Энгельс считает невозможным существование пурпурно-красной натрий-бариевой бронзы.

Так, как в желто-красной и желтого цвета натрий-стронциевой бронзе примесь стронция ничтожна (0,87 %) и по виду (по форме и цвету) не отличаются от натриевых бронз, то они должны рассматриваться как натриевые бронзы. К натриевым бронзам же нужно отнести и натрий-кальциевые желтовато-красные бронзы состава $CaW_4O_{12} + 20Na_2W_5O_{15}$ и с содержанием Ca 0,12 %.

Калий, по Энгельсу, образует лишь одного типа двойную бронзу со щелочно-земельными металлами:

1. $BaW_4O_{12} + 5K_2W_4O_{12}$ темно-красная
2. $SrW_4O_{12} + 5K_2W_4O_{12}$ светло-красная
3. $CaW_4O_{12} + 5K_2W_4O_{12}$ ярко-красная

Совершенно аналогичные результаты получила и Эвальд. Они подтверждают существование только лишь одного вида калий-вольфрамовой бронзы ($K_2W_4O_{12}$).

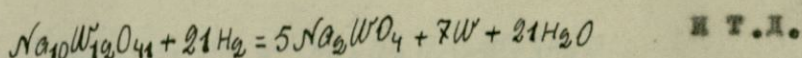
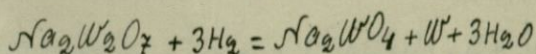
По своим свойствам калиевые двойные бронзы более устойчивы относительно химических реагентов чем натриевые.

В.И. Спицин⁸⁾ по предложению проф. И.А. Каблукова, провел исследование по выяснению механизма образования натрий-вольфрамовых бронз и температурных условий при восстановлении водородом. Вместе с этим он исследовал переход вольфрамов в бронзы и одних видов бронз в другие. Его исслед

вание выяснило ход разложения вольфраматов в атмосфере водорода при нагреве.

Сказалось, что образование WO_2 или W_2O_5 или процесс $Na_2W_2O_7 = Na_2WO_4 + WO_3$ и затем $WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$ не имеет места, ни при каких условиях процесса.

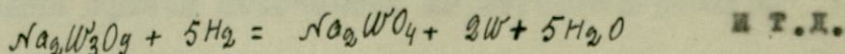
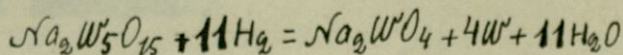
Он предполагает, что реакция должна идти следующим образом:



Его исследование показало, что только при 900° происходит восстановление до металлического вольфрама. В доочке для восстановления вольфрамата полностью остается восстановленный вольфрам и выделяются натрий и кислород.

Реакция имеет вид: $Na_2W_2O_7 + 7H_2 = 2W + 2Na + 7H_2O$ и т.д.

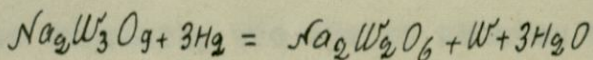
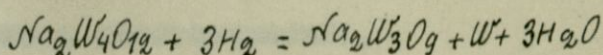
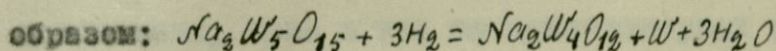
Аналогично было исследовано образование отдельных бронз и оказалось, что при $650 - 700^\circ$ происходит разложение бронз по следующей схеме:



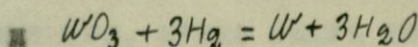
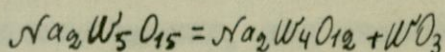
При этом потеря кислорода вычисленная на основании уравнения соответствует полученной на опыте. Отклонения нужно приписать существованию примесей вольфраматов,

отделения которых представляет большие трудности.

Внясно так же, что переход одних видов чистых бронз в другие происходит по следующему порядку: синяя переходит в фиолетовую, фиолетовая в красную, красная же в желтую, причем не наблюдалось никакого образования промежуточных продуктов или вольфраматов. Процесс происходит следующим

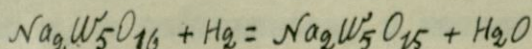


На основании вышеуказанного нельзя сказать, что реакция идет в две фазы или что имеет место разложение, как напр.:



При получении отдельных бронз из вольфраматов оказалось следующее:

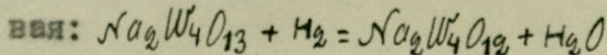
1. Получение синих бронз возможно из пентавольфраматов:



и затем всех остальных.

2. Фиолетовые бронзы получают из метавольфраматов

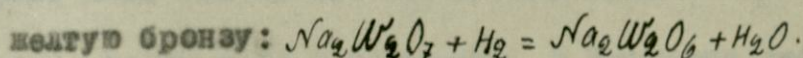
($\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), но сперва получается не синяя, а фиолето-



и затем красная и желтая.

3. О получении красной бронзы непосредственно из вольфрамата
Спицця ничего не говорит.

4. Из дивольфрамата, оказалось возможным, получить только



Процесс образования бронз не останавливается на какой
нибудь ступени: восстановление идет непрерывно до полного
разложения, даже в тех же температурных условиях, при кото-
рых началось восстановление.

Нужно отметить, что еще не намечен правильный путь для
объяснения механизма образования различных бронз, не выяснен
какие вольфраматы нужно брать для их получения.

По нашему мнению, для выяснения направления реакции,
механизма его, нужно взять исходным веществом один определен-
ный вольфрамат.

Вышеуказанные невыясненные вопросы привели нас к мнению
что целесообразно заняться расширением знаний о вольфрамовых
бронзах и, в особенности, о натрий - вольфрамовых.

Вместе с этим мы поставили целью получение бронзы
из среднего вольфрамата (Na_2WO_4), на котором еще ни
один исследователь не останавливался.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ Ч А С Т Ь .

Из всех вышеописанных методов получения вольфрамовых бронз нами был выбран метод получения восстановлением водородом, электролиз и плавление. В процессе работы мы особенно остановились на первом методе. Исходным веществом для получения всех видов натрия - вольфрамовых бронз нам служила продажная средняя соль - вольфрамат натрия - (Na_2WO_4). В основу этого лежало соображение, что работая с одним исходным веществом легче удастся объяснить механизм процесса. Из этой соли сперва готовились пара и мета - вольфрамат, а затем из них - бронзы.

Получение пара и метавольфраматов.

Для получения пара - и мета - вольфраматов брались средний вольфрамат (Na_2WO_4), и для каждого из них, определенное количество вольфрамовой кислоты - H_2WO_4 .

Получение пара- вольфрамата шло по уравнению: $5\text{Na}_2\text{WO}_4 + 7\text{H}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, а метавольфрамата же - по схеме:
 $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 3\text{H}_2\text{WO}_4 = \text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Спыт велся следующим образом. Определенная навеска Na_2WO_4 растворялась в дистиллированной воде, раствор разбавлялся и кипятился. К кипящему раствору постепенно добавлялся H_2WO_4 . После полного растворения раствор выпаривался на водяной

бане до сгущения, затем все это переносилось в вакуум-эксикатор с P_2O_5 и оставлялось там до осаждения. Анализ пара и мета - вольфраматов проводился по методу Верцелиуса³⁾ (азотно-кислой солью закиси ртути). Анализ давал следующие результаты: на 0,5 гр. взятой пробы паравольфрамата - 0,446 гр. WO_3 , что составляет 89,40 % против теоретически рассчитанного - 89,98 %, а проба метавольфрамата в 0,3 гр. дала 0,2801 гр. WO_3 или 93,37 % (теоретическое - 93,74 %).

Аппаратура для восстановления вольфраматов
водородом.

Печью для нагрева восстанавливаемого вольфрамата служила платиновая трубчатая печь с продетой в нее фарфоровой трубкой, через которую пропускалась струя водорода. Восстанавливаемый вольфрамат вносился в фарфоровую трубку в платиновой лодочке. Восстановление можно было проводить до 700° и в фарфоровой лодке. Но выше 700° вольфрам оказывает химическое действие на фарфор (см. работу Сципина⁸⁾, поэтому мы им вовсе не пользовались.

Температура измерялась пирометром Ле-Шатилье. Термометр помещалась в центре печки, рядом с восстанавливаемым веществом. Термометр проверялась до 500° по ртутному термометру, а выше по точкам плавления чистых металлов алюминия

стибия и серебра (Кальбаум).

Водород получался из аппарата Киппа. Материалами служили большей частью хим. чистый цинк и чистая серная кислота (1 : 4). Полученный водород очищался пропусканием его через до красна накаленную кварцевую трубку с кусочками кварца и платины, через конц. раствор едкого натра в ацетатом свинца, затем раствор перманганата и, наконец, через образную трубку с фосфорным ангидридом. U

Регулировка температуры производилась реостатом.

Убыль в весе вольфрамата, после опыта, соответствовала весу улетувившегося натрия и кислорода.

Восстановление вольфрамов до постоянного

веса.

Восстановление вольфрамата проводилось в платиновой лодочке в вышеописанном аппарате, при 700° . Через промежуток времени в один час, проводили взвешивание платиновой лодочки с веществом. Таким образом опыт восстановления вольфрамата длился до получения постоянного веса. Полученные результаты даны на табл. 1

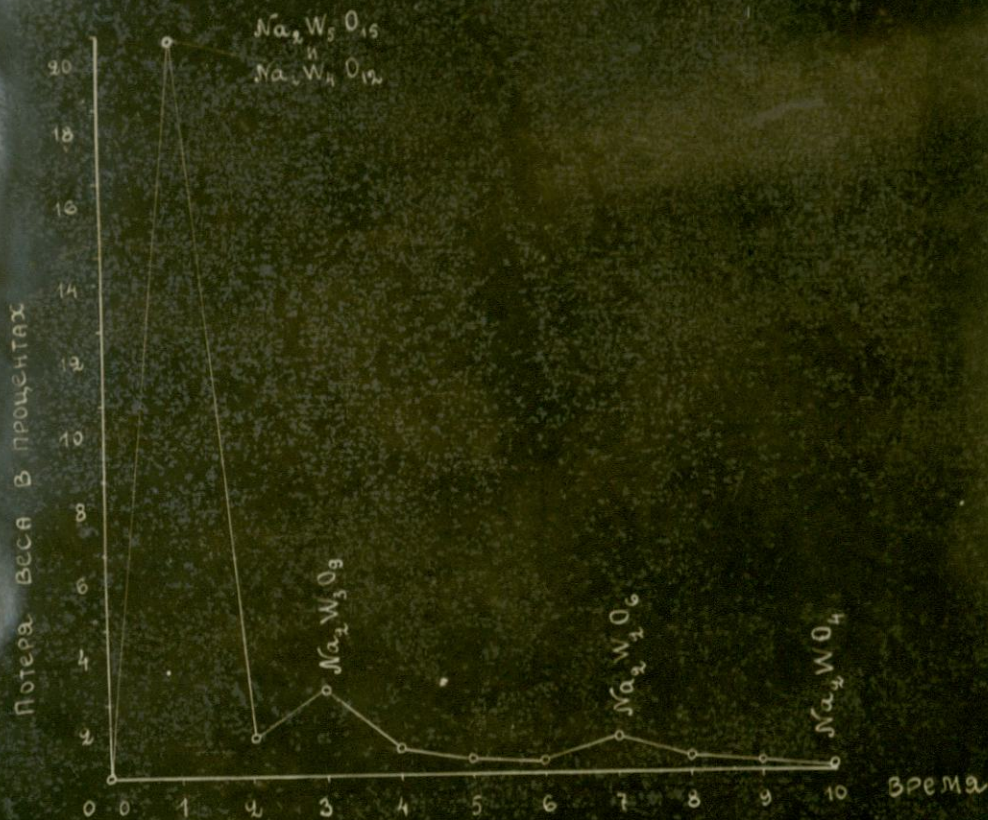


ТАБЛИЦА

Исходная соль	Температура	Продолжительность пропускания H_2		Вес пробы в граммах	Вес пробы после восстан. (в грам.)	Потеря веса в граммах
		До температуры опыта	При температуре опыта			
Mo_2WO_4	700°	60'	60'	2,6268	2,1114	0,5154
"	"	"	"	2,1114	2,0904	0,0210
"	"	"	"	2,0904	2,0428	0,0476
"	"	50'	60'	2,0428	2,0286	0,0142
"	"	60'	60'	2,0286	2,0212	0,0074
"	"	"	"	2,0212	2,0150	0,0062
"	"	"	"	2,0150	1,9964	0,0186
"	"	"	"	1,9964	1,9942	0,0022
"	"	50'	"	1,9942	1,9940	0,0002
"	"	"	"	1,9940	1,9940	0,0000

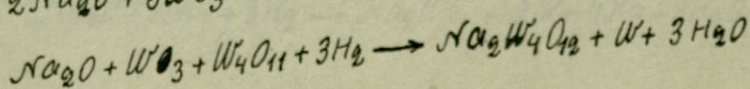
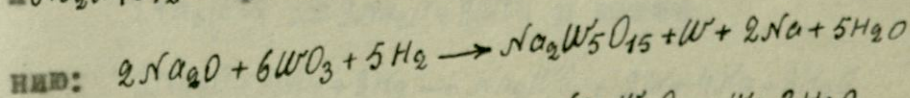
Из этой таблицы видно, что

1. Проба среднего вольфрамата Mo_2WO_4 достигает веса после 9-ти часов.
2. Убыль в весе в течении второго часа восстановлена, чем в течении первого, в течении третьего часа, чем в течении второго и затем до шестого все меньше, в седьмом часу убыль вновь увеличилась, наконец, в восьмом и девятом часах восстановлена в весе уже нет.

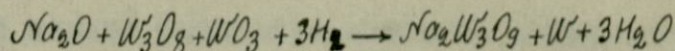


фиг. 1. Кривая восстановления вольфраматов до постоянного веса.

Вывтекающие из таблицы № 1 и кривой, фиг. 1, колебание уби-
 ли веса объясняется тем, что происходит вторая стадия реак-
 ции, так как критическая точка вольфрамовых бронзах по исходу
 нению есть ни что иное как границы между различными состоя-
 ниями вещества, а каждому состоянию отвечает свое особое
 соединение, так напр. в первом часу в частичном восстано-
 влении, получается из продуктов распада молекул голубой
 вольфрамата — $2\text{Na}_2\text{O}$ и 6WO_3 соединение $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ синяя
 и $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ фиолетовая бронзы. Реакция протекает по уравне-

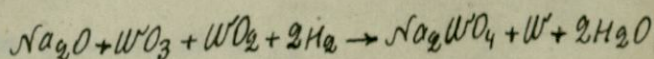


В третьем часу образуется красновато-коричневая бронза:



В седьмом часу мы наблюдаем образование золотисто-желтой бронзы по уравнению: $\text{Na}_2\text{O} + \text{W}_3\text{O}_8 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6 + \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$.

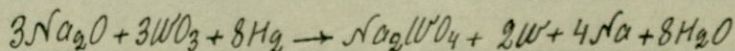
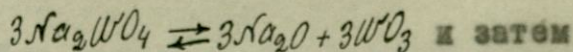
наконец, в свою очередь, в дальнейшем разлагается и восстанавливается с образованием среднего вольфрамата и металлического вольфрама: $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{WO}_3 + \text{WO}_2$



Из вышесказанного ясно, что во время распада молекулы убавлять веса будет уменьшаться, а после окончания ее — опять увеличиваться.

Полученный продукт серого цвета, частично растворяется в воде; раствор содержит Na_2WO_4 , осадок же — металлический вольфрам.

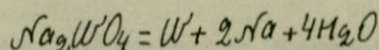
Так, как взятая проба представляет собой средний вольфрамат, то и полученный продукт содержит средний вольфрамат и металлический вольфрам. Реакция по видимому должна проходить в две фазы. Также, исходя из того, что Na_2WO_4 получается путем сплавления Na_2O и WO_3 , то нужно думать, что реакция восстановления вольфрамата идет следующим образом.



При этом убыль в весе по опытным данным равна 24,09 %..
Это дает вполне удовлетворительное совпадение с теоретически
расчитанным 24,94 %.

Восстановление при более высокой температуре, чем
взятая нами, приводит по данным Спицина^{В)} к полному разложе-
нию вольфрамата. При 900° в результате восстановления он
получил в остатке 62,96 % металлического вольфрама (теорети-
чески рассчитанное же (- 62,59 %).

По Спицину при этом реакция идет по уравнению:



Очевидно, что если бы реакция шла по указанному ранее
порядку, тогда не должен был бы образоваться вновь средний
вольфрамат. Так, как реакция на присутствие натрия в виде-
лящихся газа дала положительный ответ, то мы предполагаем,
что имеет место распад на Na_2O и WO_3 . Их сплавлением
можно вновь получить средний вольфрамат.

Получение натрий - вольфрамовых бронз из средних

вольфраматов (Na_2WO_4).

Исследование проводилось в вышеуказанном аппарате, при
температурах от 400° до 900°.

При этом менялось продолжительность пропускания водо-
рода и платиновая дощечка с веществом бралась из печи

как при t -ре опыта так и при 200° .

Сказалось, что когда платиновая долочка доставалась из печки при t -ре опыта, то при соприкосновении с воздухом менялся цвет полученной бронзы. Такое изменение окраски не имело места при такой же манипуляции при 200° и получалась однородная, чистая бронза.

Когда исследование было проведено так, что фарфоровую трубку вставляли одновременно и последовательно три дольки с испытуемым веществом, то в одной из них, после опыта, была получена красновато-коричневая бронза, в другой - синяя, в третьей - голубая, причем в каждой из них обнаружена была смесь различных бронз. Это указывает на то, что активность тока водорода играет большую роль в образовании того или иного рода бронзы.

Исследование было проведено также в направлении исследования превращения одних видов бронз в другие. Было установлено, что сперва образуется голубое вещество, затем оно переходит в синюю и затем в фиолетовую. Фиолетовая бронза переходит в коричневую, а эта последняя в золотисто-желтую.

Выяснилось также, что 500° создают температурные условия для получения синей и фиолетовой бронз. Меняя же продолжительность протекания водорода при этой же температуре (500°), удалось получить синюю и фиолетовую бронзы, в отдель-

ности (см. табл. № 2).

Также, к 900° близки температурные условия для получения оранжевой, золотисто-желтой и травянисто-зеленой бронзы^{X)}.

И в этом случае меняя продолжительность протекания водорода можно получить эти бронзы, каждую в отдельности.

При 700° всегда получалась чистая, однородная, красновато-коричневая бронза. При этой же температуре из паравольфрамата была получена синяя бронза. Это указывает на необходимость для получения определенной бронзы изменения условий получения бронзы с изменением исходного вещества. Метавольфрамаат же при 700° дает красного цвета бронзу. (см. табл. 2).

^{X)}Зеленовато- травяная бронза была получена только раз. Можно думать что этот цвет был обязан примеси.

Формула исходной соли	t°	Продолжительность прожаривания водорода.			Вес пробы в граммах.	Вес пробы в граммах после восстановления	Убыль в			
		до температуры опыта	при нагревании до 200°	при температуре опыта			в граммах	в %	Точка	
Na ₂ WO ₄	400°	25'	50'	40'	5,2348	4,5158	0,7180	13,72	1	
		25'	50'	40'	4,0466	3,4918	0,5548	13,71	1	
Na ₂ WO ₄	500°	35'	20'	60'	2,8944	2,4829	0,4115	14,22	1	
		"	25'	"	5,3406	4,5836	0,7570	14,17	1	
		30'	30'	-	2,0112	1,7288	0,2824	14,04	1	
Na ₂ WO ₄	500°	35'	50'	60'	6,9102	5,9013	1,0089	14,60	1	
		"	30'	35'	5,4950	4,6858	0,8092	14,73	1	
		"	"	25'	-	7,0728	6,0416	1,0312	14,58	1
Na ₂ WO ₄	600°	60'	50'	-	1,8713	1,5797	0,2916	15,58	1	
		"	"	65'	1,9617	1,6518	0,3099	15,80	1	
Na ₂ WO ₄	700°	65'	50'	70'	2,2622	1,9036	0,3586	15,85	1	
		"	70'	"	5,0544	4,2556	0,7988	15,80	1	
		"	"	"	7,0136	5,9086	1,1050	15,76	1	
Na ₂ WO ₄	800°	75'	50'	65'	2,6140	2,2016	0,4124	15,78	1	
Na ₂ WO ₄	900°	80'	60'	75'	4,0466	3,3865	0,6601	13,84	1	
		"	"	50'	5,7034	4,6426	1,0608	18,60	1	
		"	75'	50'	-	2,9222	2,3696	0,5526	18,91	1
		"	"	"	80'	4,0466	3,2504	0,7962	19,68	1

Из таблицы видно, что

1. При 400° образуется голубое соединение (вольфрамат), которое представляет промежуточного вещества из среднего вольфрамата (Na_2WO_4) в бронзу.
2. При 500° возникает как синяя, так и фиолетовая бронза. Получение их в отдельности достигается вариацией или времени протекания или интенсивности тока водорода. Составы этих бронз настолько близки, что их аналитическое определение весьма затруднительно.

Также, убыль веса во время восстановления вполне совпадает в случае этих двух бронз.

Теоретические вычисления велись по формуле

$$p = \frac{(a+b) \cdot 100}{K \cdot M}$$

где p — процентное уменьшение веса при восстановлении

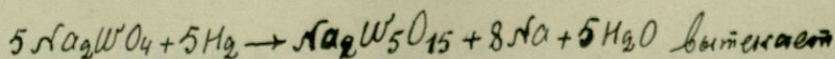
a — количество выделяемого кислорода

b — количество улетучивающегося натрия

M — молекулярный вес взятого исходного вещества

K — количество молекул исходного вещества.

Напр. для синей бронзы из реакции:



$$p = \frac{(320 + 230) \cdot 100}{5 \cdot 294} = 17,96 \% \text{ и т.д.}$$

Теоретические расчеты дают для синей бронзы убыль веса 17,96 %, для фиолетовой бронзы — 17,18 %.

Спытн показани для этих двух бронз убыль веса меньше теоретического; для синей бронзы - 14,22 %, для фиолетовой 14,73 % в отличие от остальных бронз, где убыль по теоретическим и экспериментальным подсчетам вполне совпадают. Указанное отклонение в данных теории и опыта пока еще не выяснено.

3. При 600⁰, 700⁰ и 800⁰ получается весьма чистая, однородная, красновато-коричневая бронза, убыль в весе которой хорошо совпадает с теоретически вычисленной. Напр., по опытным данным потеря в весе выражается в 15,3 %, 15,85 %, 15,78 %, теоретически вычисленное же дает 15,90 % убыли веса.

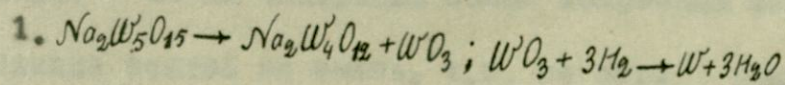
4. При 900⁰ совпадают температурные условия получения золотисто-желтой и зеленовато-травяной бронз. Убыль веса, практически найденная, хорошо совпадает с теоретической. Напр., для золотисто-желтой бронзы по теории следует 18,48 % убыли, на опыте найдено 18,6 %, для зеленовато-травянистой бронзы по теории следует 13,26 % потери веса, опыт показал 13,84 %.

5. Должен отметить, что интенсивность протекания тока водорода меняет скорость получения той или иной бронзы. Продолжительность восстановления находится в обратной зависимости от интенсивности протекания тока водорода.

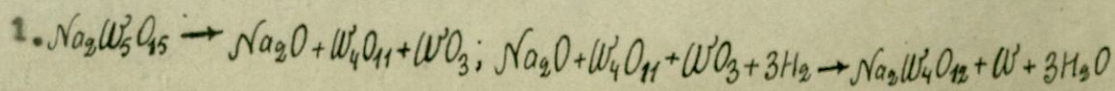
Указанные наблюдения дают возможность считать, что реакции получения бронз идут по следующим уравнениям:

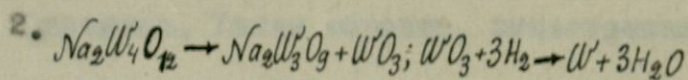
	убыль в весе в %	
	наблюд.	теорет.
1. $6Na_2WO_4 \rightleftharpoons 6Na_2O + 6WO_3$		
2. $6Na_2O + 6WO_3 + 6H_2 \rightarrow Na_2W_6O_{18} + 10Na + 6H_2O$	18,60	18,48
2. $5Na_2WO_4 \rightleftharpoons 5Na_2O + 5WO_3$		
2. $5Na_2O + 5WO_3 + 5H_2 \rightarrow Na_2W_5O_{15} + 8Na + 5H_2O$	14,22	17,96
3. $4Na_2WO_4 \rightleftharpoons 4Na_2O + 4WO_3$		
3. $4Na_2O + 4WO_3 + 4H_2 \rightarrow Na_2W_4O_{12} + 6Na + 4H_2O$	14,73	17,18
4. $3Na_2WO_4 \rightleftharpoons 3Na_2O + 3WO_3$		
4. $3Na_2O + 3WO_3 + 3H_2 \rightarrow Na_2W_3O_9 + 4Na + 3H_2O$	15,85	15,90
5. $2Na_2WO_4 \rightleftharpoons 2Na_2O + 2WO_3$		
5. $2Na_2O + 2WO_3 + 2H_2 \rightarrow Na_2W_2O_6 + 2Na + 2H_2O$	13,84	13,26
6. $3Na_2WO_4 \rightleftharpoons 3Na_2O + 3WO_3$		
6. $3Na_2O + 3WO_3 + 2H_2 \rightarrow Na_2W_3O_{10} + 4Na + 2H_2O$	13,72	14,06

Как мы отмечали, из синей бронзы получают все другие виды бронз. Если мы рассмотрим механизм их образования, то он представляется так:

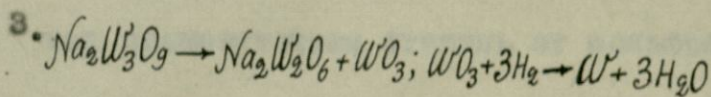
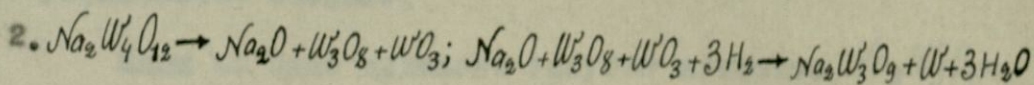


или же

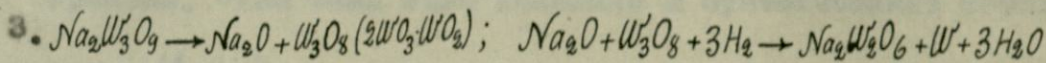




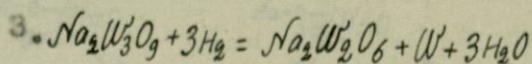
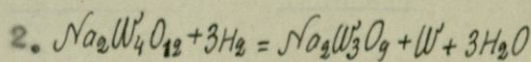
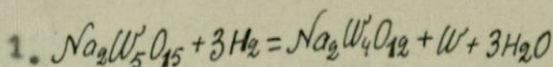
или же



или же



По одному из этих двух приведенных вариантов должно идти образование фиолетовой, красновато-коричневой и желтой бронзы из синей бронзы. Представленный Спициным³⁾ механизм образования различных бронз из синей бронзы:



Мне кажется не совсем правильным, так, как получение бронзы из среднего вольфрамата ($\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$), обойдя разложение, невозможно. Кроме этого, образование полученной нами зеленоватой бронзы объясняется выделением $\text{W}'\text{O}_3$, что является подтверждением представленного нами механизма процесса через разложение. Здесь же нужно отметить, анализ Филиппа⁶⁾ и наши показавшие наличие $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{18}$; это указывает на существование $\text{W}'\text{O}_3$ наряду с $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$.

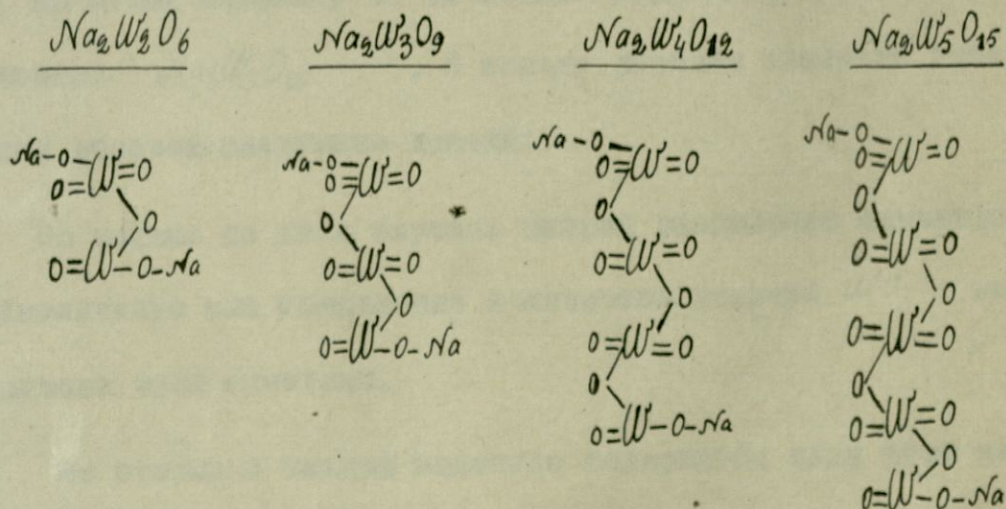
Совершенно прав ^{бмн} Дефорт⁵⁾, описавший соединение $\text{W}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ Кнорре⁵⁾ же на основании своих подробных исследований это соединение считал за смесь, т.к. не смог получить его восстано-

вещицей. Таким образом, существование этого соединения мною установлено впервые.

Нами же было выделено голубое вещество $Na_2W_3O_{10}$ как промежуточная ступень от вольфрамата Na_2WO_4 к бронзам. Этим нами было доказано и существование соединения типа $Na_2W_3O_{10}$.

Структура натрий - вольфрамовых бронз.

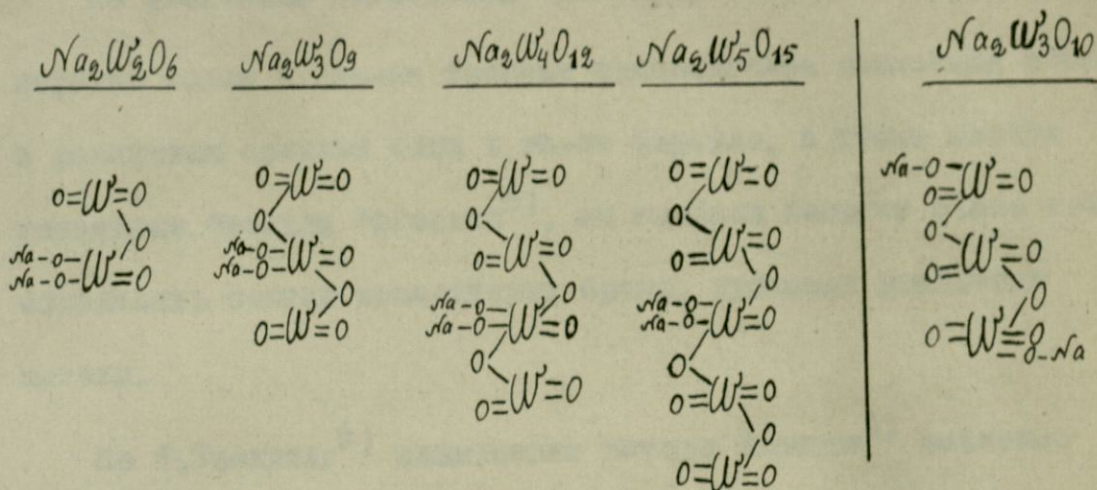
По нашему мнению вышеупомянутые бронзы имеют следующую структуру:



Как видно, количество шестивалентного вольфрама в молекуле уменьшается на единицу в каждой идя от синей бронзы к желтой; Содержание четырехвалентного вольфрама остается

неизменены во всех этих бронзах.

Можно представить другой вариант структуры бронз:



но, по этому варианту не объяснима структура промежуточного вещества $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$. В пользу первого варианта говорят таким образом следующие доводы:

Во первых во всех случаях натрий расположен симметрично и увеличение или уменьшение количества молекул $\text{W}'\text{O}_3$ не нарушает этой симметрии.

Во вторых в каждой молекуле содержится один атом четырехвалентного вольфрама, который именно и характеризует отличие вольфрамовых бронз от вольфраматов, в которых все атомы вольфрама шестивалентны, и нужно думать о большой правильности первого варианта.

АНАЛИЗ БРОНЗ.

Во избежание неточности анализа, в результате которой нередко одним и тем-же бронзам приписывался различный состав а различным бронзам одна и та-же формула, а также следуя указаниям Звальда Энгельса⁶⁾, мы сделали попытку более точно определить состав исследуемых бронз, применяя различные методы.

По Ф.Тредвелу⁹⁾ применение метода Филиппа⁴⁾ возможно лишь в случае бронз, бедных вольфрамом. Исходя из этого, нами был проведен анализ как по методу Филиппа⁴⁾ и Швобель⁸⁾, так и по методу Бруннера⁹⁾.

Для анализа выбирались особенно чистые и однородные пробы бронз.

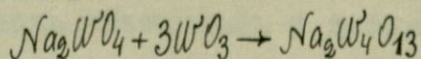
АНАЛИЗ по методу Филиппа и Швобель.

Взятые для анализа пробы по 0,5 гр., чрезвычайно чистых и однородных кристаллов бронз, растворяли в фарфоровой чашке в аммиачном растворе нитрата серебра.

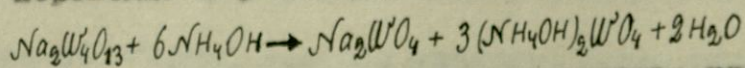
Для полного растворения чашка нагревалась на водяной бане в течении 45-50 минут, при постоянном помешивании. Цвет выделившегося серебра менялся от серого до черного; при этом WO_2 окислялся в WO_3 , с выделением эквивалентного количества серебра. Таким путем весь вольфрам переходит в раствор в виде аммиачных и щелочных солей вольфрамовой кислоты. Для получения нормальных легкорастворимых вольфрама-

тов раствор фильтровался в горячем состоянии. Прокаливание до постоянного веса выделившегося серебра производилось в электропечи.

Фильтрат, содержащий вольфраматы натрия и аммония, а так-же избыток соли серебра, выпаривался на водяной бане до удаления аммиака. После того вольфрамовая кислота осаждалась избытком азотной кислоты и все это оставлялось на 12 часов. Промывание осадка, после фильтрования, производилось смесью равных объемов HNO_3 ($d=1,2$) и воды, чем достигалось отделение большей части вольфрамовой кислоты. Этот процесс осаждения избытком азотной кислоты не давал полного осаждения вольфрамовой кислоты, т.к. при этом имеет место образование щелочного метавольфрамата, который весьма трудно растворяется в кислотах. Так напр.,



Для превращения образовавшегося нерастворимого метавольфрамата в растворимый вольфрамат к нему добавлялся аммиак, который переходит в растворимый по следующему уравнению:



К получению вещества добавлялась азотная кислота, раствор нагревался на водяной бане, некоторое время с избытком аммиака. Затем раствор выпаривался для удаления аммиака; из раствора при этом выделялся остаток вольфрамовой кислоты.

Последний отфильтровывался и добавлялся к первой порции. Эту операцию повторяли три раза; этим достигалось полное отделение вольфрамовой кислоты, которая затем прокаливалась в электропечи при 900° , до постоянного веса.

Из фильтрата избыток серебра в виде его солей, осаждался в виде хлорида серебра.

АНАЛИЗ БРОНЗ по методу БРУННЕРА.

К 0,5 гр. тонкоизмельченного порошка бронзы добавлялось 2 гр. сульфат аммония (Кальбаум) и 2 куб. сант. концентрированной серной кислоты. При постоянном помешивании смесь в тигле нагревалась на слабом пламени. При этом сперва имело место выделение газа, а затем паров серной кислоты, при чем происходит разложение бронзы. После испарения части сульфата аммония, смесь осаждалась и добавлялось к ней 1 гр. сульфат аммония и 1 cm^3 серной кислоты. Все это снова нагревалось до бурного выделения паров серной кислоты и осаждалось. Полученный зеленого цвета сплав, растворялся в воде и к этому добавлялось 50 cm^3 конц. азотной кислоты. Затем все это подогревалось на водяной бане в течение 4 часов. После разбавления водой, раствор фильтровался, этим достигалось выделение главной массы вольфрамовой кислоты.

Фильтрат с небольшим остатком вольфрамовой кислоты вновь несколько раз обрабатывался для ее окончательного выделения. Вся полученная масса, вольфрамовой кислоты прока-

ливалась до постоянного веса в электропечи при 900° .

Так определялось количество WO_3 .

В фильтрате определялся натрий

Результаты анализов по обоим методам даны на таблице 3.

Таблица № 3

Температура и время получения бронз	Цвет бронз	Вес проб в граммах	Симболо	Вес в граммах		%—ное содержан. по данным анализ		Теоретическ. ра счит. % содержания	Приблизит. количество в %	Формула по данным анализ
				По методу Филиппа и Швелея	По методу Бруннера	По методу Филиппа и Швелея	По методу Бруннера			
400° за 50 мин.	голубой	0,5	Na	0,0746	0,0938	5,87	6,07	6,07	2	Na ₂ W ₃ O ₁₀
			W	0,4569	0,4590	72,47	72,80	72,82	3	
			O	0,4569	0,4590	21,05	21,23	21,11	10	
			W ₃	0,4569	0,4590	93,68	94,04	93,93		
500° за 20 мин.	синий	0,5	Na	0,0440	0,0712	3,46	4,61	3,81	2	Na ₂ W ₅ O ₁₅
			W	0,4785	0,4752	75,89	75,38	76,29	5	
			O	0,4785	0,4752	19,80	19,66	19,90	15	
			W ₃	0,4785	0,4752	95,70	95,04	96,19		
700° за 40 мин.	Синий полученный из парвольфрамата	0,1634	Na	-	0,0129	-	3,79	3,81	2	Na ₂ W ₅ O ₁₅
			W	-	0,1570	-	76,19	76,29	5	
			O	-	0,1570	-	19,89	19,90	15	
			W ₃	-	0,1570	-	96,08	96,19		
500° за 35 мин.	фиолетовый	0,5	Na	0,0557	0,0704	4,38	4,56	4,72	2	Na ₂ W ₄ O ₁₂
			W	0,4747	0,4757	75,29	75,45	75,57	4	
			O	0,4747	0,4757	19,64	19,68	19,71	12	
			W ₃	0,4747	0,4757	94,94	95,14	95,28		
500° за 50 мин.	беловато коричневый	0,5	Na	0,0706	0,0933	5,56	6,04	6,02	2	Na ₂ W ₃ O ₉
			W	0,4666	0,4677	74,01	74,19	74,39	3	
			O	0,4666	0,4677	19,31	19,35	19,41	9	
			W ₃	0,4666	0,4677	93,32	93,54	93,80		

900° за 50 мин.

ЗОЛОТИСТО ЖЕЛТИ

0,5

№03

0

№

0,4730

0,4730

0,4730

0,0897

0,4780

0,4780

0,4780

0,0484

90,60

19,56

75,03

3,12

95,60

19,78

76,82

3,13

96,80

20,03

76,77

3,20

18

№02 №015?

900° за 6 Сунн.

ЗЕЛЕНОВИТИ

0,2573

№03

0

№

-

-

-

-

0,2337

0,2337

0,2337

0,0714

-

-

-

-

90,83

18,78

72,03

8,98

90,98

18,82

72,16

9,02

6

2

2

№03 №06

Из таблицы видно, что

1. анализы по методу Бруннера дают более точные результаты, чем по методу Филиппа и Швебеля,
2. К процентному количеству кислорода, полученному из анализа голубого вещества, нужно добавить 2,24 %. Последнее равно количеству кислорода (в %) которое теряет $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{10}$.
(каждая молекула по одному атому кислорода) во время анализа когда мы в нем определяем W_2O_3 .
3. Незначительные отклонения от теоретического в некоторых случаях нужно приписать примесям, полное отделение которых представляет значительные трудности.
4. Таблица указывает на существование $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{10}$, на которые указывал только лишь Филипп⁶⁾ .

Определение температуры плавления натриевых бронз.

Для исследования была взята заранее отрегулированная электрическая печь. Температура мерилась пирометром Ле-Шателье. Определение температуры плавления и затвердевания проводились с пробами различных натрий - вольфрамовых бронз (2-3 гр.) в атмосфере углекислого газа. Отсчет температуры производился каждые 10 sec.

В Таблице 4 и на черт. № 1, 2, 3, 4, 5 даны температуры плавления различных бронз.

Ms. A. 9. 2. 1. 1. 1.

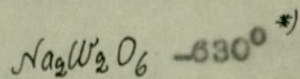
Ms. A. 9. 2. 1. 1. 1.

119

Ф о р м у л а	Темпера- тура плав- ления	разность	Температу- ра затвер- девания	Температура плавления сплава
$Na_2W_3O_{10} = Na_2O \cdot 3W'O_3$	621°		609°	610°
$Na_2W_2O_6 = Na_2O \cdot W'O_2 \cdot W'O_3$	х)	-	-	-
$Na_2W_3O_9 = Na_2O \cdot W'O_2 \cdot 2W'O_3$	639°	11°	609°	610°
$Na_2W_4O_{12} = Na_2O \cdot W'O_2 \cdot 3W'O_3$	650°	11°	610°	610°
$Na_2W_5O_{15} = Na_2O \cdot W'O_2 \cdot 4W'O_3$	661°	9°	610°	610°
$Na_2W_6O_{18} = Na_2O \cdot W'O_2 \cdot 5W'O_3$	670°		612°	610°

Таблица х) показывает, что

1. С прибавлением каждой молекулы $W'O_3$ (этим и отличаются бронзы друг от друга), температура плавления увеличивается на 9-11°. Это дает основание говорить, что, температура плавления



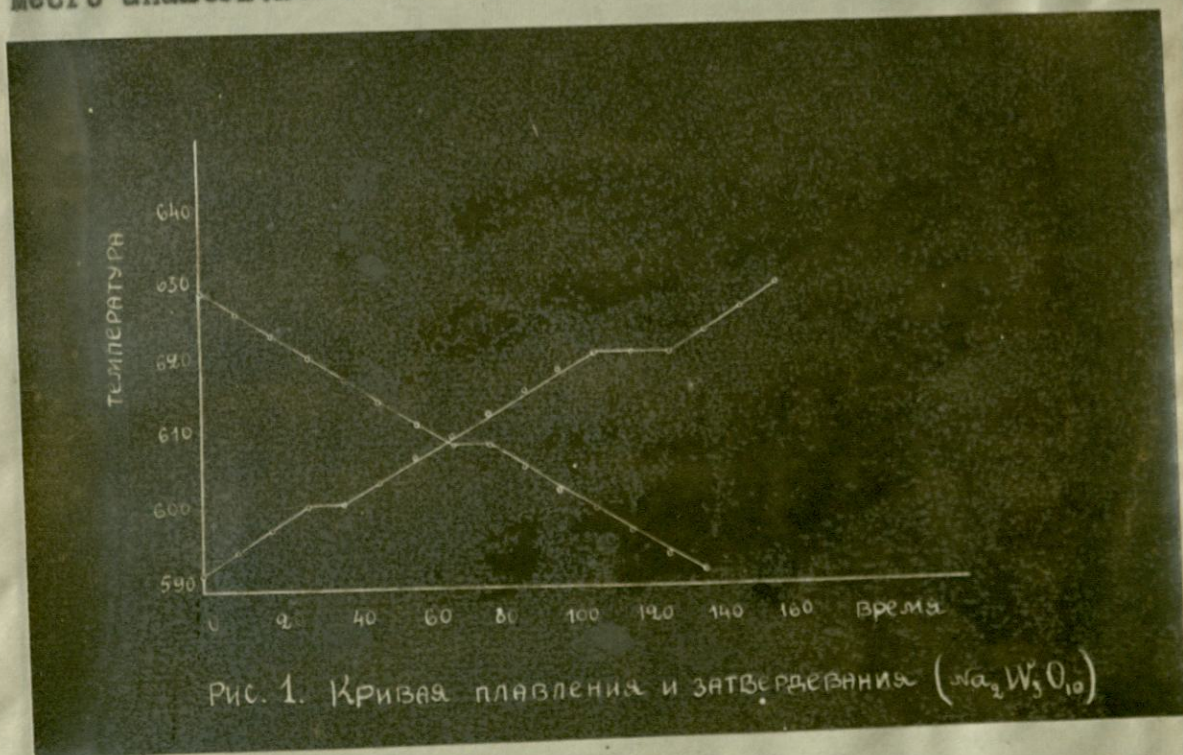
2. Если раз расплавленную бронзу снова расплавить и определить температуру ее плавления, окажется, что все бронзы вторично расплавляются при одной и той-же температуре 610°.

3. Точка плавления вторично расплавленных бронз, одинакова.

х) Точка плавления $Na_2(W_2O_6)$ не была определена вследствие малых количеств его.

А Н А Л И З С П Л А В О В .

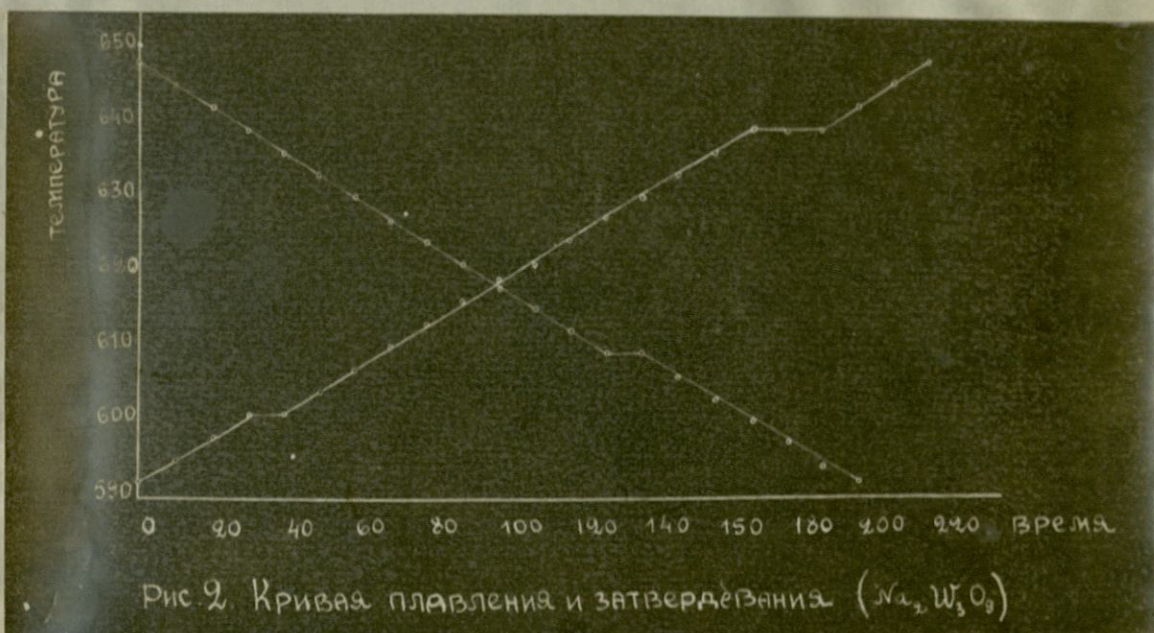
Проведен был анализ плавов синей и красновато-коричневой бронзы по методу Броуннера⁹⁾. Проба синей бронзы в 0,5 гр. дала 0,4516 гр. $W'O_3$ или 90,32 % $W'O_3$. Проба красновато-коричневой бронзы в 0,5 гр. дала 0,4506 гр. $W'O_3$ или 90,12 %. По теоретическим расчетам же в первом случае следовало $W'O_3$ 96,19 %, а во втором - 93,8 % $W'O_3$. Это указывает на то, что эти два различных вида бронзы при плавлении перешли в бронзу одного состава и ясно, что и в случае других видов бронзы будет иметь место аналогичное явление.



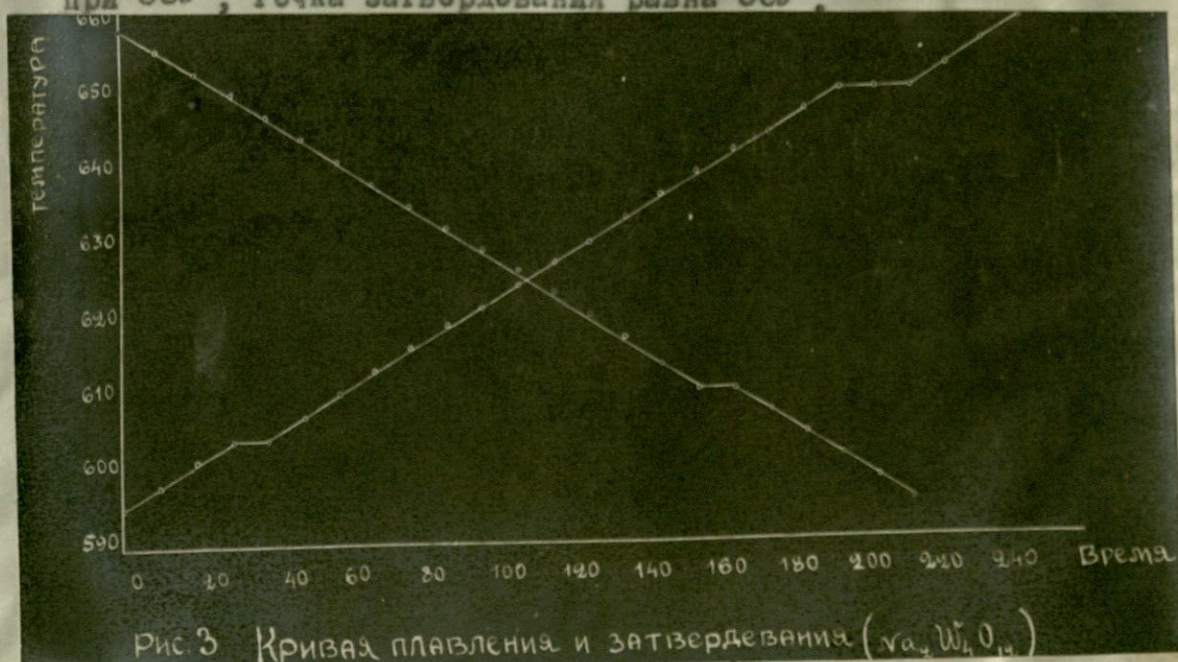
Из рис. 1 видно, что точка плавления $Na_2W_3O_{10}$ равна 621° , точка же затвердевания - 600° .

Первый излом на восходящей кривой до точки плавления повторяется почти на всех кривых и его существования должно

бить приписано распаду молекул, пока еще не изученному. Изучению этого явления будет посвящена наша дальнейшая работа.



Из рисунка № 2 видно, что $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ плавится при 639° , точка затвердевания равна 609° .



Из рисунка № 3 видно, что $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ плавится при 650° и затвердевает при 610° .

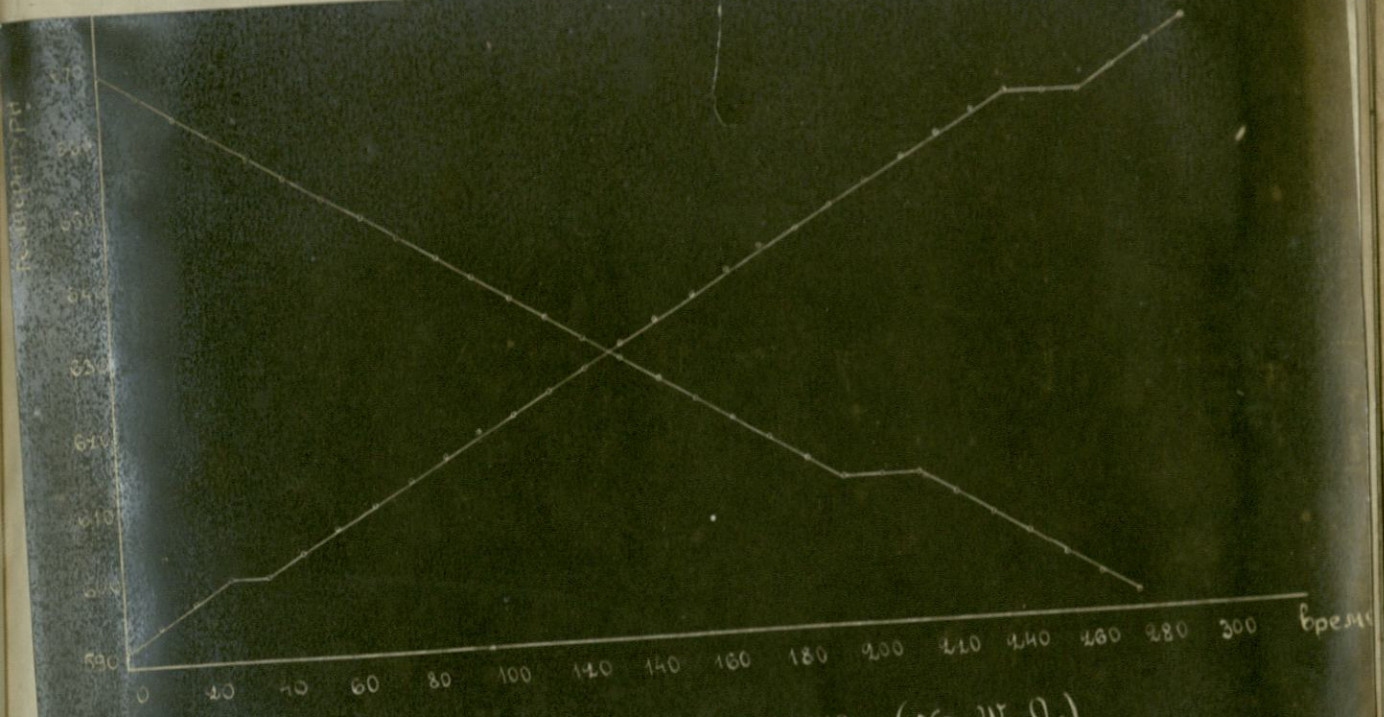


рис. 4 Кривая плавления и затвердевания ($Na_2W_5O_{15}$)

На рис. № 4 показано, что точка плавления $Na_2W_5O_{15}$ равна 661° температура затвердевания же 610° .

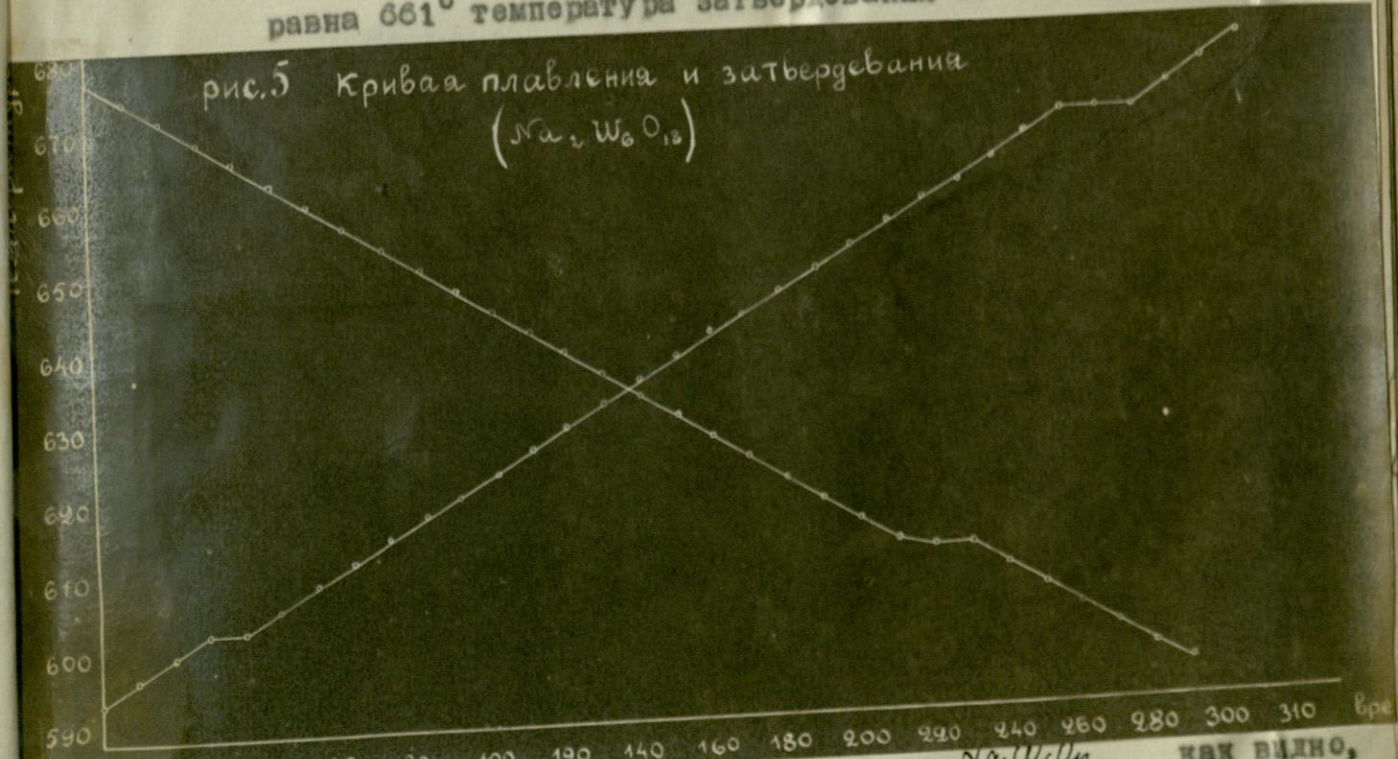


рис. 5 Кривая плавления и затвердевания ($Na_2W_6O_{18}$)

Температура плавления бронзы $Na_2W_6O_{18}$ как видно,

из чертежа на рис. № 5, равна 670° , точка затвердевания этой бронзы - 612° .

Обращает на себя внимание то, что точка затвердевания всех этих бронз одна и та-же и сильно отличается от точки плавления их.

Это объясняется тем, что после плавления, как это показали вышеприведенные анализы, бронза претерпевают изменение, превращаясь в вещество одного и того же состава. Таким образом понятно, что после плавления все бронзы должны иметь одну и ту же точку затвердевания. И также понятно, что после плавления бронзы имеют дело с другим веществом, мы получили большее расхождение, между температурой плавления и температурой затвердевания.

Интересно также, то что точка затвердевания этих бронз дает отличное совпадение с указанной нами выше точкой плавления вторично расплавленных этих же бронз (610°).

Механизм процесса, протекающего во время плавления

натрий вольфрамовых бронз.

Как показали анализы плавов, бронзы все время плавления претерпевают изменения в составе и дают одного состава вещество, в котором процентное содержание W_2O_3 равно 90,32; 90,12 %.

Этот состав близок к составу дивольфрамата ($Na_2W_2O_7$), в котором содержание W_2O_3 равно 91,25 %. Вместе с этим,

по окончании плавления бронз нами всегда замечалось выделение желтого цвета WO_3 . Поэтому, нужно думать, что во время плавления протекает реакция с выделением WO_3 и процесс сводится к превращению бронз в дисольфидат по нижеследующим уравнениям:

1. $Na_2W_5O_{15} \rightarrow Na_2W_2O_7 + W_3O_8$; $W_3O_8 + O \rightarrow 3WO_3$
2. $Na_2W_4O_{12} \rightarrow Na_2W_2O_7 + W_2O_5$; $W_2O_5 + O \rightarrow 2WO_3$
3. $Na_2W_3O_9 \rightarrow Na_2W_2O_7 + WO_2$; $WO_2 + O \rightarrow WO_3$
4. $Na_2W_2O_6 \rightarrow Na_2O + W_2O_5$; $W_2O_5 + O \rightarrow 2WO_3$; $2WO_3 + Na_2O \rightarrow Na_2W_2O_7$
5. $Na_2W_6O_{18} \rightarrow Na_2W_2O_7 + W_4O_{11}$; $W_4O_{11} + O \rightarrow 4WO_3$

Электропроводность натрий - вольфрамовых бронз.

Была изучена электропроводность нами полученных бронз, с помощью амперметра и вольтметра.

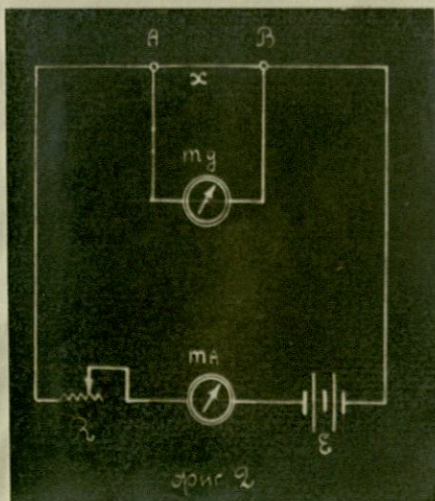


Схема включения дана в фиг. 2.

Образец бронзы (палочка) присоединялся точках А и В к источнику постоянного тока \mathcal{E} . Миллиамперметр включался последовательно, милливольтметр параллельно к концам исследуемого образца. Измерения электропроводности проводились при комнатной температуре.

Так, как анализ показали, что после плавления бронз меняют свой состав, то пришлось оставить метод приготовления

проволок бронз путем их плавления, тем более что отдельные опыты показали насколько малую электропроводность их после плавления, что определить ее с помощью амперметра, не представлялось возможным. Поэтому нами исследована электропроводность одной лишь золотисто-желтой бронзы, из спекшегося куска, которой была вырезана палочка приблизительно одинаковой толщины (диаметр 2,03845 мм сочленения 3,261894 мм² и длиной 5,7 мм.

Исследование показало, что сопротивление натрий вольфрамовых бронз, вычисленное по формуле $R = \frac{U}{I}$ равно 1,2 Ом, удельное сопротивление $\rho = 0,686715$ Ом, удельная электропроводность же $\tau = 0,00014562$ Ом.

Таким образом, натрий-вольфрамовые бронзы нужно отнести к проводникам типа металлов, но не совсем хорошо проводящим ток.

ОБОСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Нами проведенное исследование над получением натрий вольфрамовых бронз из среднего вольфрамата Na_2WO_4 восстановлением его водородом, показали, что во время этого процесса происходит распад как вольфрамата, так и бронзы по уравнению $Na_2WO_4 \rightleftharpoons Na_2O + WO_3$.

Затем, после полного или частичного восстановления каждой молекулы $W'O_3$, он постепенно переходит в вышеупомянутые бронзы, при перегруппировке молекул, входящих в состав элементов, в различных комбинациях, характерных для вольфрамовых соединений. Это например подтверждается ходом процесса при получении желтой бронзы из среднего вольфрамата и обратно.

Например—

1. $6Na_2W'O_4 \rightleftharpoons 6Na_2O + 6W'O_3$
2. $6Na_2O + 6W'O_3 + 4H_2 \rightarrow 2Na_2W_3O_{10} + 8Na + 4H_2O$
2. $2Na_2W_3O_{10} \rightarrow 2Na_2O + 6W'O_3$
2. $2Na_2O + 6W'O_3 + 5H_2 \rightarrow Na_2W_5O_{15} + W + 5H_2O$
3. $Na_2W_5O_{15} \rightarrow Na_2W_4O_{12} + W'O_3$; $W'O_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ или же
3. $Na_2W_5O_{15} \rightarrow Na_2O + W_4O_{11} + W'O_3$; $Na_2O + W_4O_{11} + W'O_3 + 3H_2 \rightarrow Na_2W_4O_{12} + W + 3H_2O$
4. $Na_2W_4O_{12} \rightarrow Na_2W_3O_9 + W'O_3$; $W'O_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ или же
4. $Na_2W_4O_{12} \rightarrow Na_2O + W_3O_8 + W'O_3$; $Na_2O + W_3O_8 + W'O_3 + 3H_2 \rightarrow Na_2W_3O_9 + W + 3H_2O$
5. $Na_2W_3O_9 \rightarrow Na_2W_2O_6 + W'O_3$; $W'O_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ или же
5. $Na_2W_3O_9 \rightarrow Na_2O + W_3O_8 (2W'O_3 \cdot W'O_2)$; $Na_2O + W_3O_8 + 3H_2 \rightarrow Na_2W_2O_6 + W + 3H_2O$
6. $Na_2W_2O_6 \rightarrow Na_2O + W'O_3 + W'O_2$; $Na_2O + W'O_3 + W'O_2 + 2H_2 \rightarrow Na_2W'O_4 + W + 2H_2O$

Из этого общего хода реакций, можно вывести заключение что если ход реакции рассматривать по первому варианту, то приходим к выводу, что и в $Na_2W_2O_6$ должно быть про-

изойти полное восстановление $W'O_3$, как и в случае остальных бронз. А если это так, то конечным продуктом реакции мы, должны были получить не $Na_2W'O_4$ а $Na_2W'O_3$. Такой процесс на деле не имеет места и во время восстановления из всех видов вольфрамата получается $Na_2W'O_4 + W'$. Это подтверждается как исследованием Спицкина⁸⁾ так и настоящим исследованием. Наши исследования говорят за то, что в конце процесса имеет место восстановление $W'O_2$ и, затем сплавление Na_2O и $W'O_3$ в $Na_2W'O_4$

Это же подтверждает неизбежность распада вольфрамов и бронз при их взаимном переходе.

Все это, а также появление различной окраски бронз подтверждает правильность второго варианта хода процессов. Так напр., синюю окраску бронзы можно объяснить образованием синего цвета W_4O_{11} , цвет желтой бронзы образованием желтого оксида $W'O_3$ и красного $W'O_2$ и т.д.

Целью нашего исследования не являлось объяснение появления окрасок бронз; в этом направлении еще будет проведено исследование. Нас интересовал пока механизм процесса.

Механизм процесса, предложенный нами, подтверждается еще образованием зеленоватой бронзы, цвет которой несомненно был вызван образованием W_4O_3 . Этот оксид, входя в состав желтой бронзы давал золотисто-желтую окраску, но присутствуя

в молекуле в виде отдельной группы он дает бронзе зеленова-
то травяной цвет. Это подтверждается как нашими, так и после-
дованиями Филиппа⁶⁾. Эти исследования подтвердили существова-
ние бронзы эмпирической формулы $Na_2W_6O_{18}$, которая имея стру-
ктуру $Na_2W_2O_6 \cdot W_4O_3$ представляет зеленовато- травяного цвета
бронзу. Та же бронза, $Na_2W_6O_{18}$ имеет желтый цвет, пред-
ставляя вещество другого строения, не имеющие в составе
обособленной группы W_4O_3 . Спицин⁸⁾ такой желтой брон-
зе дает формулу $Na_2W_2O_6$, получив ее из расчета коли-
чества кислорода, потерянного во время нагрева. Расчет же на
основании аналитических данных, должен был привести его к
формуле $Na_2W_6O_{18}$.

Нужно отметить то обстоятельство, что получение брон-
зы облегчается подбором соответствующего исходного веще-
ства- вольфрамата. Напр., синюю бронзу гораздо легче полу-
чить из пентавольфрамата, чем из какого либо среднего воль-
фрамата.

Наблюденный исследовательский рост точки плавления
натрий-вольфраматных бронз, от желтой до синей, нужно
объяснить увеличением количества W_4O_3 в составе бронз,
на одну W_4O_3 в каждой бронзе. Таким образом, увели-
чение количества W_4O_3 в составе бронзы вызвано

повышение точки плавления.

Изменение электропроводности бронз после плавления, объясняется изменениями в составе бронз в результате плавления. Это затруднило определение их электропроводности. Настоящее исследование в этой части представляет лишь первую ступень к изучению электропроводности бронз.

В этом направлении нами ведется дальнейшее исследование.

В В В О Д Н .

1. Нагреванием среднего вольфрамата $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в атмосфере водорода, сперва получается голубой вольфрамат $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$, затем последующим нагреванием: синяя, фиолетовая, красновато-коричневая и желтая бронзы. Таким же порядком происходит вообще взаимный переход бронз.
2. Бронзы образуются и при длительном нагревании даже при начальной температуре их восстановления - 500° . При этой температуре процесс может идти до полного разложения образовавшейся бронзы.
Даны уравнения химических реакций получения и распада бронз и перехода одной бронзы в другую.
3. В процессе нагрева и восстановления, во время взаимного перехода, как вольфрамов так, и бронз имеет место распад и реакция протекает в две фазы.
4. Точка плавления растет последовательно от желтой бронзы к синей, с увеличением числа W^{03} .
5. Все натрий - вольфрамовые бронзы претерпевают изменение при плавлении и точка плавления этих сплавов делается одинаковыми.
6. Натрий - вольфрамовые бронзы обнаруживают металлическую электропроводность.

7. Предложены формулы строения бронз.

8. Установлено существование вольфрамата состава $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$.

За представление темы и ценные указания в работе,
приношу глубокую благодарность доктору химии профессору
О.Е. Звягинцеву. -

А.А. Каланда

ЛИТЕРАТУРА.

1. *Ann. Chim. phys.* 67, 219, 220 (1838)
2. *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 12, 2234-2236 (1879)
3. *Journ. prakt. Chem.* 83, 321 (1861)
4. *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 15, 499-510 (1882)
5. *Journ. prakt. Chem.* 27, 58, 71, 83, 84 (1883)
6. *Zeitschr. anorg. Chem.* 37, 125-151 (1903)
7. Н. И. Степанова - Об электропроводности металлических сплавов в связи с электронной теорией) 24. (1911).
8. Жур. Физико-Химического Общества - 58, 474-490 (1926)
9. Ф. Тредвел - Количественный анализ - 2, 315-338 (1931)
10. А. Домрачева - Физико-механический и химический анализ почвы 91, 92 (1931).
11. Ф. Эфраим - Неорганическая химия - 1, 422-439 (1932).
12. Т. М. Алексенко-Сербин - Металлургия редких металлов и обработка их в сплавы. Цветметиздат 5-197 (1932).
13. Г. Вильц и В. Вильц - Количественный анализ 315, 338 (1933).
14. Г. Лендель Дж. Гофман, Г. Брайт - Анализ черных металлов. 323-330, 477-488 (1934).
15. Г. Дорфман и И. К. Кикоин - Физика металлов 20-184 (1934).
16. В. Г. Лившиц - Физические свойства черных металлов и методы их испытания 85-120 (1937).

СОДЕРЖАНИЕ:

1. Получение натрий -вольфрамовых бронз и их свойства	1
2. Литературный обзор	4
3. Экспериментальная часть	15
4. Получение пара и метавольфрамов	15
5. Аппаратура для восстановления вольфрамов водородом	16
6. Восстановление вольфрамов до постоянного веса	17
7. Получение натрий-вольфрамовых бронз из средних вольфрамов (Na_2WO_4)	21
8. Структура натрий - вольфрамовых бронз	29
9. Анализ бронз	31
10. Анализ по методу Филиппа и Шведель	31
11. Анализ бронз по методу Бруннера	33
12. Определение температуры плавления натриевых бронз	36
13. Анализ сплавов	38
14. Механизм процесса, протекающего во время плавления натрий-вольфрамовых бронз	41
15. Электропроводность натрий-вольфрамовых бронз	42
16. Обсуждение результатов	43
17. В в о д и	48
18. Л и т е р а т у р а	50

