

УДК 546.776-328 : 544.35

**ВЗАИМНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ
МОЛИБДЕНА(VI) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

© 2008 г.

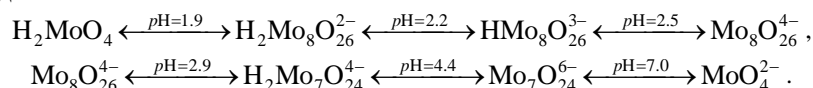
А.А. Сибиркин, О.А. Замятин, М.Ф. Чурбанов

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

inorgnngu@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.07.2008

Методом кислотно-основного титрования растворов гептамолибдата аммония в соляной кислоте раствором аммиака установлены природа изополианионов молибдена(VI) и значения pH их взаимных переходов:



Ключевые слова: молибден(VI), состояние в растворе, кислотно-основное титрование.

В настоящее время интерес к вопросу о состоянии молибдена(VI) в водном растворе связан с перспективностью применения молибденовой кислоты и изополимолибдатов для получения различных неорганических соединений путем совместного осаждения из водных растворов. Так, полученные действием аммиака на солянокислые растворы соединений теллура(IV) и молибдена(VI) осадки успешно применены для синтеза стекол системы $TeO_2 - MoO_3$ [1]. Выяснение природы процессов, сопровождающих образование осадков, требует подробной информации о формах нахождения молибдена(VI) в широком интервале pH .

В литературных источниках [1–7] отсутствует единое мнение по вопросу о природе изополисоединений молибдена(VI), существующих в растворе при различных значениях pH . Так, основываясь на кривых кислотно-основного титрования, авторам работы [2] удалось зарегистрировать отчетливо только превращение мономерного молибдат-иона в изополианионы, но состав изополианионов и их взаимные переходы подробно не изучались.

В работах [3, 4] описываются превращения изополисоединений молибдена(VI), указываются интервалы pH их существования, но не приводятся экспериментальные данные, из которых вытекают заключения авторов. В недавней работе [5] представлен близкий к приведенному выше перечень анионов, но интервал pH их существования указывается весьма приблизительно, причем не для каждой из форм. Авторы работ [1, 3, 6, 7] отмечают дополнительно к этому существование в растворе додекамолибдат-ионов.

Неоднозначность установления природы изополианионов и условий их взаимного перехода потребовала проведения специального исследования превращений анионов молибдена(VI) в водных растворах.

Экспериментальная часть

Исследование взаимного превращения изополианионов молибдена(VI) в водном растворе выполнено методом кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией водородного показателя.

В работе использованы водные растворы соляной кислоты квалификации «х. ч.» (ГОСТ 3118-77), аммиака квалификации «ч. д. а.» (ГОСТ 3760-79) и гептамолибдата аммония квалификации «х. ч.» (ГОСТ 3765-72). Содержание молибдена в гептамолибдате аммония проверялось гравиметрическим методом по соотношению масс исходного вещества (2.8130 г) и твердого остатка (2.3784 г) после длительного выдерживания в муфельной печи при температуре $500^\circ C$ до постоянной массы. Это соотношение найдено равным $\theta = 0.8455$. Твердый остаток представлял собой триоксид молибдена.

Навески гептамолибдата аммония массой до 1.2 г (измеренной на аналитических весах с погрешностью не более ± 0.001 г) растворялись в 6.0 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 3.72 моль/л. К приготовленному раствору порциями по 0.1 мл добавлялся раствор аммиака, содержащий 0.59 моль/л растворенного вещества. Объемы растворов измерены стеклянными пипетками и бюретками по ГОСТ 1770-74. По

достижении постоянного значения рН, регистрируемого иономером АНИОН 4100, записывались показания прибора. Кривые титрования в дифференциальной форме получались из этих значений методом численного дифференцирования по пяти равноотстоящим узлам как с применением процедуры сглаживания зависимости полиномом третьей степени, так и без нее [8]. Факт превращения одного изополианиона в другой устанавливали по наличию максимума на кривой титрования в форме первой производной, а соответствующий объем титранта определяли по значению абсциссы точки пересечения кривой титрования в форме второй производной с горизонтальной осью координат.

Результаты и их обсуждение

При добавлении к солянокислому раствору гептамолибдата аммония раствора аммиака происходит последовательное превращение различных форм изополианионов молибдена(VI). В результате этого на кривой титрования появляются несколько скачков. Наиболее наглядно закономерности изменения положения скачков и протяженность интервалов между ними проявляется на кривой титрования в дифференциальной форме (рис. 1).

При увеличении содержания молибдена(VI) в растворе положения максимумов смещаются в сторону больших или меньших значений объема титранта (табл. 1). Часть максимумов удается наблюдать только при средних или больших концентрациях молибдена. Это связано с тем, что при малых содержаниях молибдена количество добавляемого титранта оказывается настолько значительным, что приводит к слиянию соседних скачков титрования и появлению одного общего максимума на дифференциальной

кривой титрования.

Зависимость объема титранта, соответствующего отдельным скачкам титрования, от количества молибдена(VI) в растворе позволяет получить соотношение количеств вещества молибдена(VI) и аммиака, связанных с таким превращением. Выполнив тождественное преобразование отношения изменения объема титранта к массе образца гептамолибдата аммония и подставив значения молярной массы триоксида молибдена и концентрации использованного в работе раствора аммиака, приходим к следующим выражениям:

$$\frac{dV(\text{NH}_3)}{dm((\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})} = \frac{\theta dV(\text{NH}_3)}{dm(\text{MoO}_3)} = \frac{\theta \Delta n(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_3)} \times \frac{7}{\Delta n(\text{MoO}_3) \cdot M(\text{MoO}_3)},$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{NH}_3)}{\Delta n(\text{MoO}_3)} = \frac{dV(\text{NH}_3)}{dm((\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})} \times \frac{C(\text{NH}_3) \cdot M(\text{MoO}_3)}{\theta},$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{NH}_3)}{\Delta n(\text{MoO}_3)} = 0.1005 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \times$$

$$\times \frac{dV(\text{NH}_3)}{dm((\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})} = 0.1005 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \times \beta.$$

Таким образом, в правой части этого выражения находится β – соотношение изменения объема титранта к изменению массы помещенного в раствор гептамолибдата аммония. Для каждого отдельного перехода гидратных форм молибдена(VI) это отношение принимает постоянное значение, которое может быть рассчитано графическим методом или методом наименьших квадратов из экспериментальной зави-

Таблица 1

Объемы титранта, соответствующие скачкам титрования

Масса образца, г	Объемы титранта (мл), соответствующие скачкам титрования						
	1	2	3	4	5	6	7
0.010	38.2	—					
0.050	38.2	37.5					—
0.100	38.2	36.9				—	
0.150	39.0	37.0					—
0.200	39.4	36.9			36.1		—
0.250	39.9	36.9				35.9	35.2
0.300	41.0	37.3	36.8		35.7		33.6
0.400	41.6	37.1	36.3			35.0	33.5
0.500	43.2	37.2	35.9			34.0	31.1
0.800	45.6	36.2	33.9		32.7	31.2	28.3
1.000	47.8	35.9	34.2	33.3	31.5	30.0	27.6
1.200	49.9	35.5	33.4	32.7	31.5	29.0	25.3

симости $V = V(m)$. Из соображений аддитивности объемов вид этой зависимости представляется линейной функцией $V = V_0 + \beta \cdot m$, где V_0 – объем титранта, необходимый для нейтрализации постоянного количества соляной кислоты, m – масса гептамолибдата аммония, добавленного в раствор.

Для того чтобы выполнить отнесение наблюдаемого скачка титрования к конкретному переходу изополисоединений молибдена(VI), необходимо получить серию прямых линий (рис. 2), исходящих из одной точки и радиально расходящихся друг относительно друга в зависимости от природы превращения. При этом об-

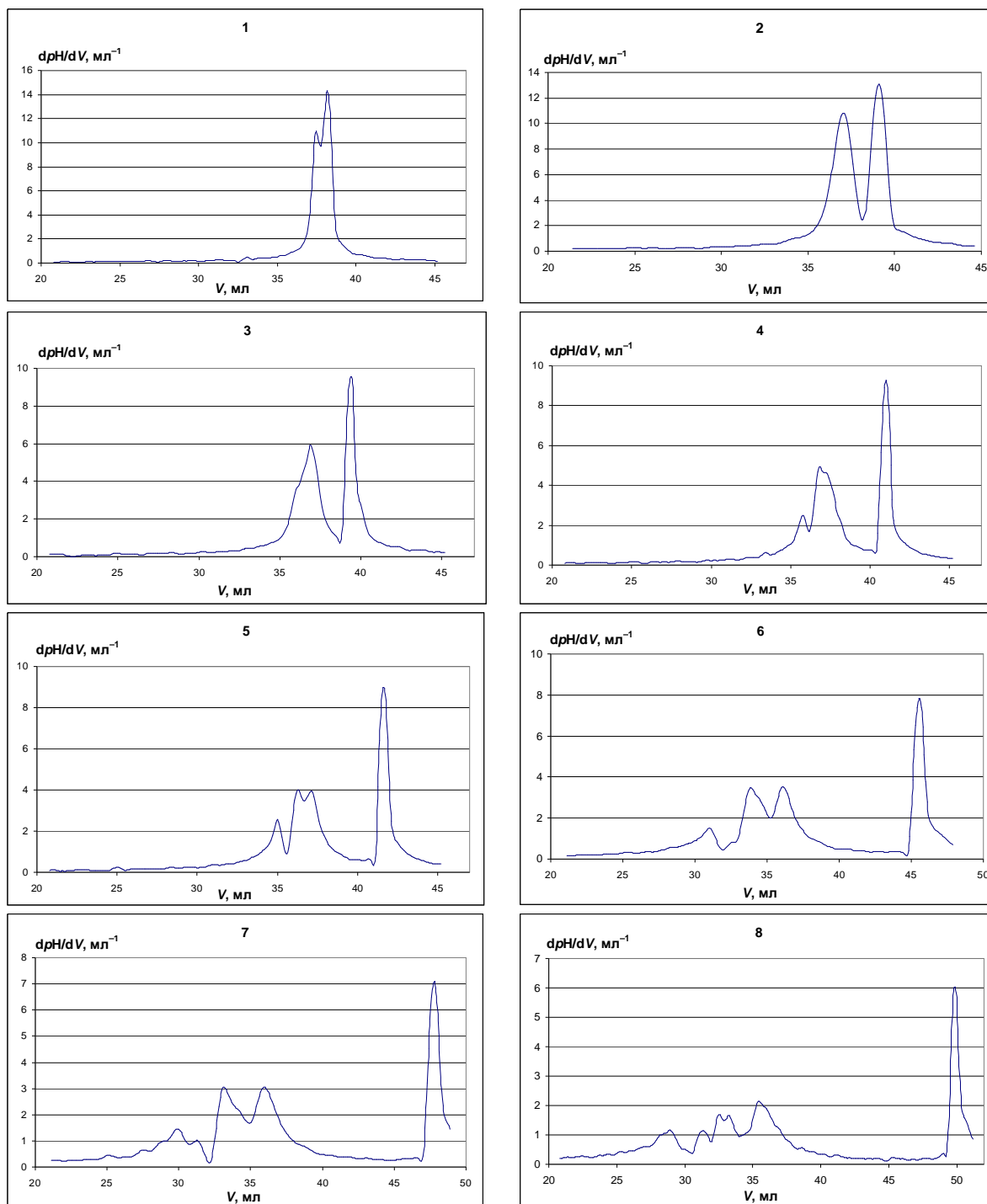


Рис. 1. Кривые титрования (в дифференциальной форме) растворов гептамолибдата аммония в соляной кислоте. Массы гептамолибдата аммония: 1 – 0.050, 2 – 0.150, 3 – 0.200, 4 – 0.300, 5 – 0.400, 6 – 0.800, 7 – 1.000, 8 – 1.200 г

щая точка этих прямых соответствует раствору соляной кислоты, в который не добавлялся гептамолибдат аммония ($m = 0$). С увеличением массы введенного в раствор гептамолибдата аммония пропорционально ей изменяются объемы раствора титранта, вызывающие последовательные превращения изополисоединений молибдена(VI). Это благоприятствует выявлению отдельных скачков титрования, которые прежде (в случае относительно малого содержания молибдена и относительно большого количества аммиака, поступающего с каждой порцией титранта) удавалось наблюдать только слитно. Таким образом, при обработке результатов титрования достаточно больших количеств молибдена в растворе удастся более точно выяснить положение скачков титрования и, наблюдая тенденцию их наложения с уменьшением массы пробы, выполнить отнесение слившихся или недостаточно проявившихся переходов для малых навесок гептамолибдата аммония.

Соотношение количеств вещества аммиака и молибдена(VI) ξ , в свою очередь, дает возмож-

ность установить природу процесса, происходящего в растворе. Для этого полученные из экспериментальных данных значения β пересчитываются по приведенным выше уравнениям в молярные отношения ξ , представленные в табл. 2, которые далее используются для нахождения стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакций получения различных изополисоединений молибдена(VI).

Как следует из наших результатов, уравнения процессов взаимных превращений изополисоединений молибдена можно получить линейной комбинацией уравнений следующего замкнутого множества:

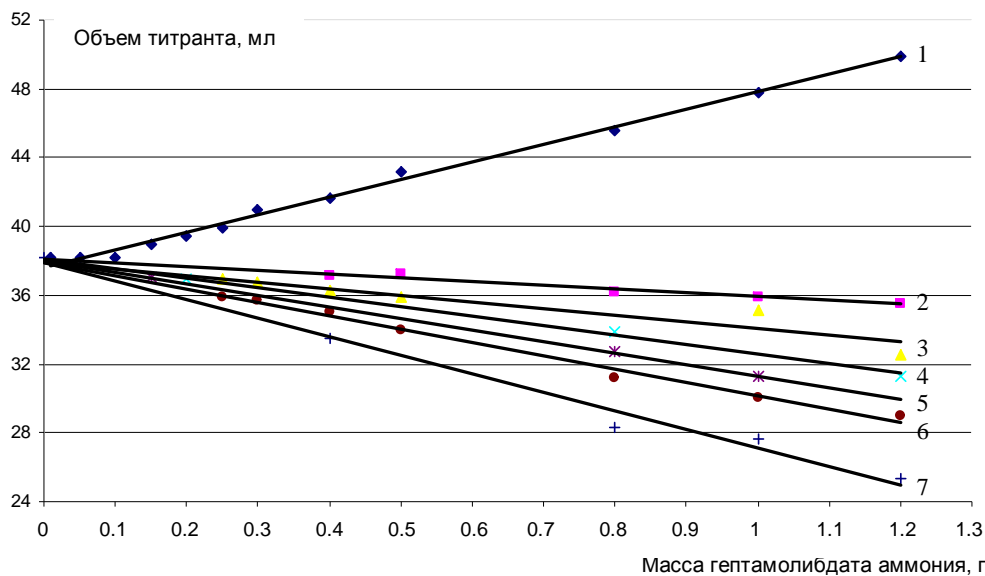
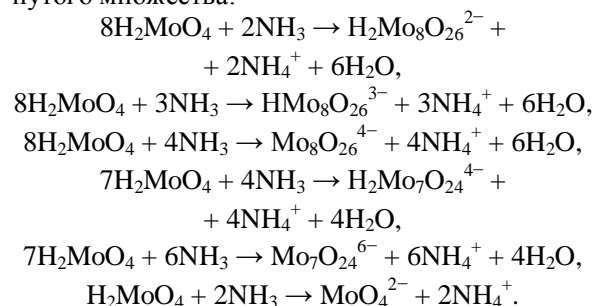


Рис. 2. Зависимость объема титранта от содержания молибдена(VI) в растворе. Приведенные зависимости соответствуют переходам оксоанионов молибдена(VI), указанным в табл. 3

Таблица 2

Расчет молярных отношений реагентов

№ перехода	Параметры уравнения $V = V_0 + \beta \cdot m$		Коэффициент корреляции R^2	$\xi_{\text{эксп}}$
	V_0 , мл	β , мл/г		
1	37.6	10.2	0.995	1.02
2	38.1	-2.2	0.966	-0.22
3	38.2	-4.9	0.995	-0.49
4	38.1	-5.6	0.995	-0.56
5	38.1	-6.9	0.998	-0.69
6	37.9	-7.7	0.990	-0.77
7	38.0	-10.5	0.999	-1.05

Для обсуждения правильности отнесения ионных превращений введем понятие приведенной основности. Под приведенной основностью ξ_0 понимается число ионов водорода, приходящееся на один атом молибдена, замещаемое на другие катионы в процессе нейтрализации.

Для нахождения приведенной основности из значений молярного отношения $\xi_{\text{эксп}}$ нужно однозначно выполнить отнесение хотя бы одного скачка титрования. Для большей достоверности заключений рекомендуется основываться на положении двух или более скачков титрования. Применительно к исследованной нами системе будем исходить из следующих заключений. Во-первых, в растворе при pH больше 9, содержащем избыток аммиака, находятся изолированные молибдат-ионы [1, 2, 3, 6]. Во-вторых, в кислых средах при $pH \approx 1$ атомы молибдена находятся в составе малорастворимой в воде молибденовой кислоты [1, 2, 3]. Разность экспериментальных отношений количеств вещества аммиака и молибдена(VI) $\Delta\xi_{\text{эксп}}$, соответствующих этим формам молибдена(VI) в растворе, равна 2.07, что подтверждает правильность указания на названные формы нахождения молибдена в водных растворах. Отличие найденного нами значения от $\Delta\xi = 2$, соответствующего

нейтрализации молибденовой кислоты по обеим ступеням, лежит в пределах характерной погрешности потенциометрического титрования.

Для получения экспериментальных значений приведенной основности ξ_0 было выполнено линейное преобразование величины $\xi_{\text{эксп}}$ так, чтобы значению $\xi_{\text{эксп}} = -1.05$, отвечающему образованию свободной молибденовой кислоты, соответствовало значение $\xi_0 = 0$, а также значению $\xi_{\text{эксп}} = 1.02$, характеризующему образование мономерных молибдатов, приходилось $\xi_0 = 2$, что равносильно нейтрализации молибденовой кислоты по обеим ступеням. Из сравнения экспериментальных и расчетных (из коэффициентов в уравнении реакции нейтрализации) значений приведенной основности (табл. 3) можно установить природу перехода, соответствующего наблюдаемым скачкам титрования.

Сравнение полученных результатов с данными, систематизированными, например, в работе [5], указывает на соответствие в целом найденных нами гидратных форм молибдена(VI) в растворе литературным источникам. Представляет интерес сравнить интервалы pH существования различных гидратных форм $Mo(VI)$ в растворе, указанные различными авторами (табл. 4). В этой сводной таблице приводятся значения

Таблица 3

Отнесение скачков титрования

№	$\xi_{\text{эксп}}$	Приведенная основность ξ_0		Переход
		экспериментальная	расчетная	
1	1.02	2.00	2.00	$Mo_7O_{24}^{6-} \rightleftharpoons MoO_4^{2-}$
2	-0.22	0.80	0.86	$H_2Mo_7O_{24}^{4-} \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-}$
3	-0.49	0.55	0.57	$Mo_8O_{26}^{4-} \rightleftharpoons H_2Mo_7O_{24}^{4-}$
4	-0.56	0.50	0.50	$HMo_8O_{26}^{3-} \rightleftharpoons Mo_8O_{26}^{4-}$
5	-0.69	0.36	0.38	$H_2Mo_8O_{26}^{2-} \rightleftharpoons HMo_8O_{26}^{3-}$
6	-0.77	0.26	0.25	$H_2MoO_4 \rightleftharpoons H_2Mo_8O_{26}^{2-}$
7	-1.05	0.00	0.00	H_2MoO_4

Таблица 4

Интервалы pH существования изополианионов молибдена(VI) и их протонированных форм

Изополианионы	Интервалы pH					
	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	Наши данные
MoO_4^{2-}	более 6.5	более 6.5	более 6.5	более 6.5	более 7	более 7.0
$Mo_3O_{11}^{4-}$	4.5–6.5					
Парамолибдаты	–	5.5–6.5				
$Mo_6O_{21}^{6-}$	1.5–4.5	2–5.5	5.5–6.5	–	1–6	–
$Mo_7O_{24}^{6-}$		–	4–5.5	4.5–6.5		4.4–7.0
$H_2Mo_7O_{24}^{4-}$				2.9–4.5		2.9–4.4
$Mo_8O_{26}^{4-}$		1.9–2.6	1.2–4	1.1–2.9		2.5–2.9
$HMo_8O_{26}^{3-}$						2.2–2.5
$H_2Mo_8O_{26}^{2-}$						1.9–2.2
$Mo_{12}O_{41}^{10-}$		0.9–1.25	1.25	–		–
H_2MoO_4		0.9 и менее	0.9 и менее	0.9 и менее		1.1–1.9

pH границ интервалов существования различных форм молибдена(VI). Прочерк в таблице означает, что в указанных работах не упоминаются какие-либо изополисоединения, либо их образование не подтверждается.

Обращает на себя внимание однозначное указание на то, что мономерные молибдаты существуют в интервале pH свыше 6.5. В нашей работе установлено, что образование мономерных молибдатов происходит при несколько больших значениях pH (от 6.8 до 7.3), причем с увеличением содержания молибдена в растворе водородный показатель такого перехода возрастает.

Что касается гидратных форм молибдена(VI) в водных растворах при pH от 4.4 до 7.0, то в опубликованных литературных источниках о них приводятся противоречивые сведения. Так, согласно [2] в этом интервале pH существуют гексамолибдаты и парамолибдаты не уточненного автором состава. Напротив, в работе [3] природа частиц, содержащих молибден(VI) в таких растворах, конкретизируется: в нем, с точки зрения авторов, представлены гекса- и гептамолибдаты. В последующих работах [4, 5] указания на присутствие гексамолибдатов отсутствуют. В них авторы сообщают также о возможности протонирования гептамолибдат-ионов в этом интервале pH . Полученные в нашей работе экспериментальные данные хорошо согласуются с данными [4], отличаясь от них на несколько десятых долей pH . Кроме этого, по нашим наблюдениям, нет достаточных оснований признать положение о ступенчатом протонировании гептамолибдат-иона, сформулированное в работе [4]: гептамолибдат-ион присоединяет сразу два иона водорода при pH 4.4 и сохраняет свою природу до pH 2.9.

При изменении pH ниже 2.9 протонированные гептамолибдат-ионы превращаются в октамолибдат-ионы. Найденное нами значение pH этого превращения также совпадает с результатами [4]. В литературе имеется указание на существование в этой области pH тетрамолибдат-ионов $Mo_4O_{13}^{2-}$ [2]. С нашей точки зрения это представляется маловероятным, поскольку общей тенденцией образования изополианионов различными элементами является монотонное увеличение числа атомов элемента в изополианионах при уменьшении pH раствора [6]. Такой вывод мог быть сделан в силу того, что процессы образования октамолибдат-ионов и предполагаемых тетрамолибдат-ионов характеризуются одинаковым отношением стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакций их образования и дальнейшего превращения.

Ситуацию осложняет еще и то, что формально октамолибдат-ион можно представить как димерный тетрамолибдат-ион. Поэтому при обсуждении результатов все литературные данные, посвященные тетрамолибдат-ионам в растворе, были восприняты нами как относящиеся к октамолибдат-ионам.

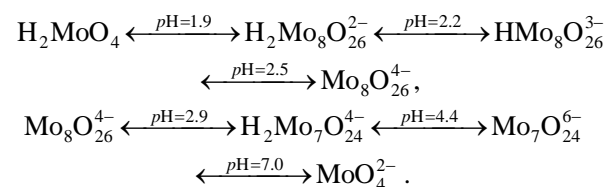
В работе [4] сформулировано положение о возможности ступенчатого протонирования октамолибдат-иона, которое не разделяется автором [5]. Из выполненных нами экспериментов следует, что октамолибдат-ион протонируется последовательно сначала по первой ступени (pH 2.5), далее – по второй (pH 2.2) и, наконец, при $pH = 1.9$ превращается в молибденовую кислоту.

Образование додекамолибдат-ионов $H_2Mo_{12}O_{40}^{6-}$ при $pH = 1.25$, как это следует из результатов других исследователей [2, 3], нами не зарегистрировано. Это обстоятельство не является удивительным, поскольку появление в растворе частиц вида $H_2Mo_{12}O_{40}^{6-}$ и $Mo_{12}O_{41}^{10-}$ противоречит наблюдаемой тенденции уменьшения отношения заряда иона к числу атомов молибдена, характеризуемого предложенной в нашей работе величиной приведенной основности ξ_0 . Что касается указанного в работе [7] додекамолибдат-иона состава $H_7Mo_{12}O_{41}^{3-}$, то из полученных нами экспериментальных результатов нельзя однозначно ни подтвердить, ни опровергнуть факт его образования: значение приведенной основности $\xi_0 = 0.25$ свойственно не только этому додекамолибдат-иону, но и указанному выше дигидрооктамолибдат-иону $H_2Mo_8O_{26}^{2-}$.

Кроме этого, указанный в [5] переходный комплекс состава $[MoO(OH)_5]$, для которого $\xi_0 = 1.00$, нами также не был замечен.

Выводы

Методом кислотно-основного титрования с потенциометрической регистрацией водородного показателя установлена природа изополианионов молибдена(VI) и значения pH их взаимных переходов:



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-03-97046.

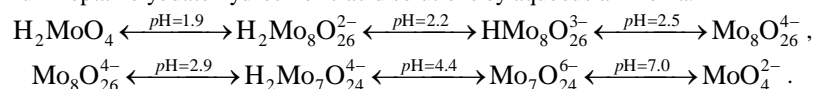
Список литературы

1. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 301 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А. Большакова. М.: Высшая школа, 1976. Часть III. 320 с.
3. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, 1972. Т. 2. 871 с.
4. Keulks G.W., Hall J.L., Chellian D., et al. // J. Catal. 1974. V. 34. № 1. P. 79–97.
5. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. М.: Высший химический колледж РАН, 1999. 140 с.
6. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н. и др. Неорганическая химия. Химия элементов. М.: Изд-во МГУ, 2007. Кн. 1. 537 с.
7. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 2. 836 с.
8. Вышинский Н.Н. Экспериментальное исследование и математическая обработка ИК-спектров органических соединений. Горький: Изд-во ГГУ, 1986.

MUTUAL TRANSFORMATION OF MOLYBDENUM(VI) ISOPOLYCOMPOUNDS IN AQUEOUS SOLUTION

A.A. Sibirkin, O.A. Zamyatin, M.F. Churbanov

The nature of Mo(VI) isopolyanions and their mutual transition pH range have been determined by acid-base titration of ammonium heptamolybdate hydrochloric acid solutions by aqueous ammonia.



64 с.