

А. П. ДУЛЕНИН, Н. Г. ЛОХОВА, Э. А. ПИРМАТОВ,
А. Э. ПИРМАТОВ, А. В. МАТЮШКИН, А. Т. ШОИНБАЕВ

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛИБДАТОВ НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ РАСТВОРОВ

Исследование систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ при различных количественных соотношениях, получаемых использованием электромембранный обработки исходных растворов молибдата натрия, проводились с применением ИК-спектроскопического и количественного химического анализа.

Мембранный электролиз растворов молибдата натрия обеспечивает достаточно регулируемый и контролируемый вывод ионов натрия из исходного раствора и ввод в него стехиометрического количества ионов гидроксония. При этом в системе изменяются такие параметры как водородный показатель (рН), концентрация натрия при неизменной концентрации молибдена.

Вопросу состояния ионов молибдена в водных растворах при различных значениях рН уделено достаточно много внимания отечественными и зарубежными исследователями. Относительно полное освещение их точек зрения приведено в работе*. Разноречивость мнений свиде-

тельствует о сложности исследуемых объектов и многообразии процессов, протекающих в растворах при изменении условий.

Нами предложена гипотеза о механизме поликонденсационных процессов в растворах молибдатов, а также, на этом основании в частности, структурная формула гептамолибдата ($\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) в плоскостном изображении, существование которого в растворах признано большинством авторов.

Исследование структурных характеристик отдельных полимолибдатных образований, их поведения и участия в дальнейших поликонденсационных актах, полиелектролитические свойства, а также способность к непосредственному осаждению в гидротермальных условиях представляет значительный интерес.

Согласно ранее установленной зависимости массопереноса ионов натрия и гидроксония от продолжительности мембранныго электролиза проведена обработка растворов молибдата на-

* Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных средах. – Улан-Удэ, 1977.

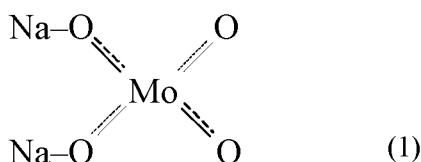
Таблица 1. Характеристичные частоты колебаний связей в молекулах молибдатов

Степень кислотности	рН	Частоты валентных колебаний связей, см ⁻¹			
		Mo – O – Mo	Mo – O --- Na	Mo = O	Mo – OH
0	9,32	—	839	839	—
1,0	5,8	850	832; 815	890	1648; 1620
1,14	5,5	845; 855	740; 705	1020; 975; 930	1648; 1630
1,29	5,1	855; 845; 830	750; 720	1010; 930; 920	1672; 1640
1,43	4,3	860; 845; 888	692; 985	965; 920; 930	1676; 1662
1,57	3,1	870; 890; 900	670; 720	940	1696; 1674
1,71	2,3	875; 848; 895	636; 670	958	1710; 1674
1,86	0,8	880; 820; 850	684; 670	970	1705; 1685
2,0	0,4	910; 880	680	980	1705; 1672

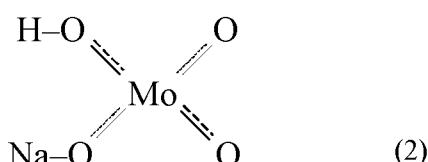
трия при исходных концентрациях по молибдену, г/дм³: 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 и 50,0 до значений степеней кислотности в интервале 1,0–2,0.

Пробы растворов подвергнуты ИК-спектроподобному анализу для установления зависимости индивидуальных структурных характеристик и участия в полимеризационных процессах от количественного соотношения $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$. В пробах контролировались значения характеристических частот колебаний связей Mo – O – Mo; Mo = O; Mo – OH. Приведенные в таблице 1 значения частот колебаний связей для проб растворов с концентрацией по молибдену 50 г/дм³, расположены с учетом интенсивности пиков на спектрах, что является условной количественной характеристикой наличия связей одной комбинации атомов, но отличающиеся между собой по прочности, устойчивости и перспективности их поведения и участия в последующих процессах диссоциации и поликонденсации.

В спектре исходного раствора молибдата натрия пик с частотой валентных колебаний 839 см⁻¹ относится к «полуторной», т.е. усредненной частоте колебаний связей Mo – O и Mo = O, что соответствует структурной формуле:

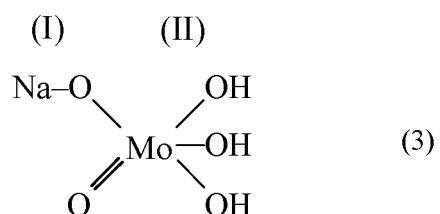


Щелочногидролитический характер раствора свидетельствует о частичном гидролизе с образованием



однако на спектре этот факт не нашел отражения, вероятно из-за незначительной степени процесса. Тем не менее, следует отметить способность исходных молекул к диссоциации с отрывом катионов натрия и замещением их на катионы водорода с образованием более устойчивой комбинации Mo – OH.

В ИК-спектре раствора, обработанного мембранным электролизом, до значения степени кислотности 1,0 выявлена частота, относимая к связи Mo = O, в то время как вторая вероятная связь подверглась разрушению с появлением молекул типа:



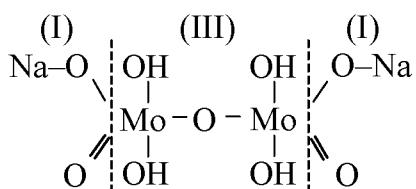
в которой можно выделить два фрагмента (I) и (II), на наш взгляд, определяющих сущность всех последующих превращений в растворе при изменении условий, а именно, количественного соотношения $\text{Na}/\text{Mo}/\text{H}_3\text{O}^+$.

Существование гидроксогрупп в составе полученной структуры (3) подтверждается наличием в спектре пиков с частотами 1648 и 1620 см⁻¹, свидетельствующих, кроме того, о неоднозначном их характере.

Известно, что частота валентного колебания находится в прямой зависимости от прочности связи, которая повышается с увеличением ковалентности. С увеличением межатомных расстояний одновременно уменьшается степень ковалентности связи; это приводит к уменьшению величины силовой константы, т.е. прочности связи.

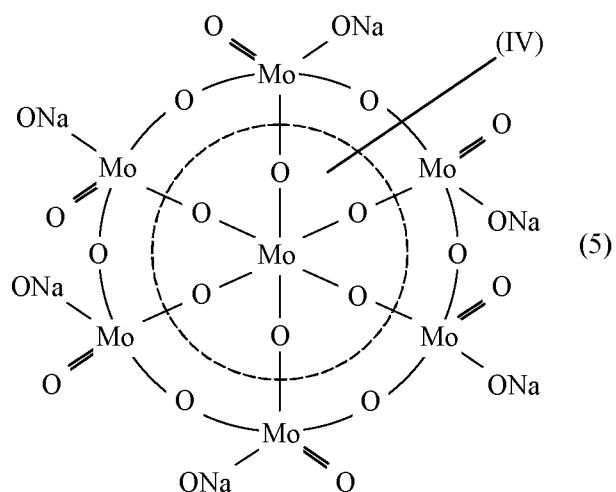
В данном типе молекулы смещение электронной плотности от атома молибдена в сторону атома кислорода приводит к локализации отрицательного заряда на нем и упрочнению связи за счет увеличения полярности (частота 1648 см^{-1} для $\text{Mo}^+ : \text{O}^- : \text{H}$) в отличие от связи $\text{Mo} : \text{O} : \text{H}$ (частота 1620 см^{-1}) с меньшей полярностью и прочностью. Следовательно, первую из описанных комбинаций следует рассматривать как потенциально способную к диссоциации с отрывом H^+ , т.е. как кислотную, а вторую – как группировку потенциально диссоциирующую с отрывом OH^- , т.е. как щелочную.

Таким образом, находит подтверждение высказанное ранее предположение об амфотерном характере молекул молибдатов и их способности к взаимодействию между собой по кислотно-основному механизму. Частичным доказательством можно считать наличие в спектре частоты 850 см^{-1} , отнесенной к связи $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$, возникшей в результате образования димолибдата:

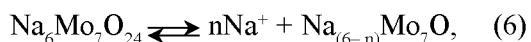


Связи с частотами колебаний 832 и 815 см^{-1} отнесены нами к фрагментам (I) молекул в ассоциированном и диссоциированном виде. Незначительная интенсивность полосы 850 см^{-1} свидетельствует о малой доле образовавшегося димолибдата от общего количества мономолибдата в растворе при степени кислотности $Z=1,0$.

Электромембранные подкисление раствора молибдата, описанного выше, до степени кислотности $Z=1,14$ приводит к образованию молекул вида $\text{Mo}(\text{OH})_6$, активно участвующих во взаимодействии с присутствующими в растворе молекулами типа 1 и 2. В результате поликонденсации образуется гептамолибдат натрия, в сложной структуре которого следует выделить фрагмент (IV), как заслуживающий внимания в свете его дальнейшей эволюции. На наш взгляд, этот фрагмент представляется идеальным состоянием, к которому стремится атом молибдена в растворах полимолибдатов; формирование и дальнейшая трансформация этого фрагмента даст возможность расширить представления о зарождении и образовании оксида молибдена:



Симметричность молекулы (5) при $Z=1,14$, $\text{Mo} - \text{O} - \text{Na} - \text{O} - \text{Mo} - \text{O} - \text{Na} - \text{O} - \text{Mo}$ внутренней сферы (фрагмент (IV) – 845 см^{-1} и внешних – 855 см^{-1} , частично нарушена локальными актами электролитической диссоциации:

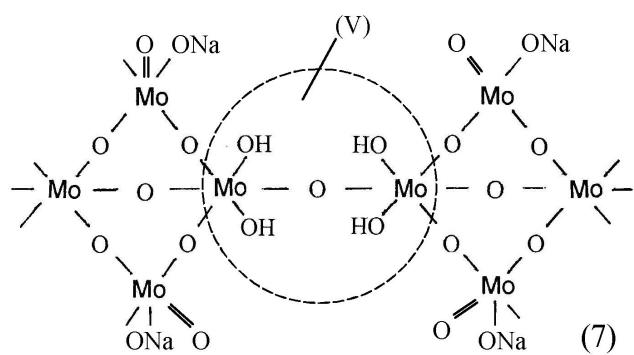


Полосы в спектре с частотами 740 и 705 см^{-1} отнесены нами к ассоциированной и диссоциированной группировкам атомов $\text{Mo} - \text{O} - \text{Na}$ во фрагментах (I) молекулы.

Возникшее по месту диссоциационного разрушения связи $\text{O} - \text{Na}$ возмущение вызывает изменение электронной плотности в межатомных связях во всем полианионе, но с различным эффектом. Этим, в частности, можно объяснить неоднородность связей $\text{Mo} = \text{O}$ в полученной структуре полимолибдата.

По нашему мнению, последующие фазы преобразований полимолибдатов, связанные с изменением количественного соотношения $\text{Na}/\text{Mo}/\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{O} - \text{Mo}$ связей между гептамолибдатными кольцами (5) без кардинального разрушения последних по схеме (7).

Выделенный фрагмент (V) объясняет наличие в спектре растворов полимолибдатов частот колебаний связей $\text{Mo} - \text{OH}$, имеющих амфотерный характер, но с заметной тенденцией к более отчетливому проявлению кислотных свойств в ряду полимолибдатов, образующихся в растворах в интервале степеней кислотности от $1,14$ до $2,0$. Отчасти это может быть также следствием нереализованного стремления каждого атома молибдена сформировать идеальную упорядоченную структуру $\text{Mo} - \text{O}_6 - \text{Mo}$.



В целом же этот интервал может быть охарактеризован упрочнением и стабилизацией связей Mo—O—Mo внутренней сферы; ослаблением связей Mo—O—Na, т.е. повышением способности к диссоциации по схеме (6).

В таблице 2 содержатся сведения о частотах колебаний связей в молекулах молибдатов в указанном интервале концентраций при различных значениях степеней кислотности.

Из приведенных данных следует, что в исследуемом интервале концентраций процесс образования полимолибдатов и их конкретные формы существенно не отличаются, однако, снижение концентрации влияет на степень диссоциации, т.е. концентрацию ионов натрия в растворах.

Таким образом, полученные данные о разнообразии и неоднородности связей атомов в молекулах полимолибдатов подтверждают высказанные положения о механизме взаимодействия

молибдатов с ионами гидроксония, а также поликонденсационных процессах в растворах молибдатов по мере изменения количественного соотношения $\text{Mo}/\text{Na}/\text{H}_3\text{O}^+$.

Количественные и качественные изменения молекулярного состава продуктов, образующихся в процессе электромембранный обработки растворов молибдата натрия, связанные с выводом ионов натрия и стехиометрическим вводом ионов гидроксония, предопределяют необходимость кондуктометрии этих растворов для определения диссоциационных явлений и их влияния на процессы образования и дальнейших изменений полиядерных комплексов.

Обработкой исходных растворов молибдата натрия с концентрацией по молибдену $50 \text{ г}/\text{дм}^3$ при силе тока 3 А и продолжительности, обеспечивающей достижение степени кислотности (доли замещения натрия) до значений от 1 до 2 и последующего разбавления дистиллированной водой получена серия проб растворов с заданным количественным соотношением компонентов $\text{Na}/\text{Mo}/\text{H}_3\text{O}^+$.

Количественный химический анализ проб растворов показал достаточно полное соответствие с предполагаемыми расчетными показателями степени замещения ионов натрия на ионы гидроксония в обрабатываемых системах.

Концентрационные характеристики растворов приведены в таблице 3.

Таблица 2. Частоты колебаний связей молибдатов в растворах различной концентрации

Концентрация Mo, $\text{г}/\text{дм}^3$	Степень кислотности	Частоты валентных колебаний связей, см^{-1}			
		Mo—O—Mo	Mo—O—Na	Mo = O	Mo — OH
50	1,14	845; 855	740; 705	1020; 975; 930	1648; 1630
40		836; 870	700; 675	980; 1020	1668; 1644
30		855; 828	622; 624	1020; 942	1610; 1680
20		828; 850	616	1018; 975	1644; 1656
10		820; 840	620	1022; 970	1636; 1660
5		840; 870	620	1018; 975	1612; 1640
50	1,29	855; 845	750; 720	930; 920; 1010	1642; 1640
40		830; 855	620; 790	1020; 980	1644; 1660
30		840; 890	630	975; 1025	1636; 1650
20		880; 840	620	970; 995	1620; 1640
10		880; 790	616	1000; 990	1668; 1640
5		860; 890	590	1065; 975	1610; 1636
50	2,0	910; 880	680	980	1705; 1672
40		890; 855	625	975	1642; 1622
30		890; 805	625	975	1644; 1510
20		860; 890	618	990	1652; 1540
10		855; 905	620	995	1636; 1505
5		915; 820	614	980	1648; 1685

Таблица 3. Концентрация натрия в растворах молибдатов при различных значениях степени кислотности

Концентрация молибдена, г·ат/дм ³	Концентрация натрия, г·ат/дм ³ , при степени кислотности								
	0	1,0	1,14	1,29	1,43	1,57	1,71	1,86	2,0
0,52	1,04	0,52	0,447	0,374	0,302	0,229	0,156	0,083	0,010
0,42	0,83	0,415	0,357	0,299	0,241	0,183	0,124	0,066	0,008
0,31	0,62	0,31	0,267	0,223	0,180	0,136	0,093	0,049	0,006
0,21	0,42	0,21	0,181	0,151	0,122	0,093	0,063	0,034	0,004
0,10	0,21	0,105	0,090	0,076	0,061	0,046	0,031	0,017	0,002
0,05	0,10	0,052	0,045	0,037	0,030	0,023	0,016	0,008	0,001

Таким образом, с применением мембранныго электролиза получены пробы растворов с заданным количественным соотношением Mo/Na/H₃O⁺ в интервале степеней кислотности (Z) от 0 до 2,0 при концентрации молибдена от 5 до 50 г/дм³. ИК-спектроскопическим анализом проб растворов полимолибдатов установлено наличие в их структуре гидроксогрупп амфотерного характера, ответственных за акты поликонденсации. В исследуемом интервале с ростом степени поликонденсации отмечено упорядочение и стабилизация Mo – O – Mo связей с повышением способности полимолибдатов к диссоциации как кислой соли с отрывом катионов водорода и натрия.

Резюме

Бұл мақалада Mo-O-Mo, Mo-O-Na, Mo=O, Mo-OH байланыстарының валенттік ауытқу аралығын айқындауы бойынша молибдат ерітіндісінің сынаамаларынан алғынған ИК-спектрлік талдау нәтижелері қарастырылған. Қыщқылдану дәрежесі Z 0-ден 2,0-ге дейінгі интервалында Na/Mo/H O⁺ сапалы берілген қатынасында, ерітіндіде 5-50 г/дм³ концентрациялы молибден молибдаттың әртүрлілік құрылыштық әрекшелігін және жартылай конденсацияланудың өзара әсер ету негізіндегі зерттеуді қадағалау.