

УДК 541.49+546.776

Г.Л. ЕСНАЗАРОВА

ИЗУЧЕНИЕ ВАНАДОМОЛИБДАТНЫХ ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Изучены ванадиевомолибденовые растворы с соотношениями V:Mo=2:1, 1:1, 1:2, 1:3 и 1:5 методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Показано, что из всех растворов в интервале pH 6-2 выпадает осадок политримолибдатного строения $(\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{10})^{(2+x)-}$. Установлено, что в растворах 1:3 и 1:5 наряду с ванадийзамещенными политримолибдатными осадками образуются соединения $\text{Na}_6\text{V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}$ и $\text{Na}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. Показано, что полимерный осадок при растворении в воде подвергается гидролитическому расщеплению; в растворе обнаружены комплексы: $\text{Mo}_x\text{V}_{10-x}\text{O}_{28}^{(6-x)-}$, $\text{VMo}_5\text{O}_{19}^{-3}$, $\text{V}_2\text{Mo}_4\text{O}_{19}^{-4}$, $\text{V}_x\text{Mo}_{7-x}\text{O}_{24}^{(6+x)-}$.

Ванадомолибдатные изополисоединения менее изучены, чем ванадовольфраматы. Имеющиеся в литературе данные не дают целостной картины ни о закономерностях образования VMo комплексов в растворе, ни о твердых видах. В настоящей работе поставлена цель систематизировать данные по выделению соединений из растворов в широком интервале соотношений исходных компонентов и кислотности среды.

Экспериментальная часть

Использовались реагенты: молибдат натрия и метаванадат натрия марки «ч.д.а.», хлорная кислота «х.ч.», соляная кислота «х.ч.». Точные концентрации растворов устанавливали химическим анализом: содержание молибдена – гравиметрическим методом, соляной кислоты – титрованием навески буры. В ванадомолибденовых соединениях: молибден определяли весовым методом в ацетатно-буферной среде в присутствии ванадия; натрий определяли пламеннофотометрическим методом; содержание воды весовым методом; ванадий определяли титрованием солью Мора в присутствии фенилантрапилювой кислоты. ИК-спектры кристаллических соединений измеряли на спектрометре UR-10 в виде таблеток с KBr; ЯМР спектры растворов получены на спектрометре CXP-300 фирмы «Bruker».

Исследовались растворы, в которых соотношение V:Mo были равны 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 и 1:5, в пределах pH 6-2. Выбрана концентрация 0,2-0,3г-ат/л по ванадию. В указанном интервале pH по мере увеличения степени подкисления цвет растворов изменялся от желтого к красно-оранжевому. Растворы выдерживались при комнатной температуре в закрытых колбах в течение нескольких недель или месяцев для достижения

равновесия. При стоянии в растворах образуются осадки, по визуальным наблюдениям скорость образования больше в кислых растворах. Вес осадков изменяется в зависимости от длительности стояния растворов. Для проведения анализа осадки отделяли от маточника через месяц после подкисления, хотя процесс их образования все еще продолжался. Воздушно-сухие продукты анализировали на содержание V, Mo, H_2O и Na_2O (таблица 1).

Результаты и их обсуждение

В таблице показано, что в зависимости от кислотности растворов состав продуктов меняется. В осадках, образующихся при pH=6 в растворах 2:1, 1:1, 1:2 соотношение V:Mo ближе к 1:1, а с понижением pH оно приближается к заданному (1,7:1; 1:1; 1:1,3). В осадках растворов 1:3, 1:5 соотношение V:Mo находится между 1:1,6 и 1: 4,9. Следует отметить, что наряду с осадками в сериях 1:3 и 1:5 образуются крупные октаэдрические кристаллы лимонножелтого цвета. По элементному анализу состав соединения выражается формулой [1]:



В таблице 1 приведен анализ осадков, выделенных из двух растворов 1:3 с pH 5,5, выдержаных в разное время. Они отличаются по соотношению V:Mo. В осадке с меньшим временем выдерживания V:Mo равно 1:1,6; с большим временем выдерживания – 1:2,6, т.е. с увеличением времени стояния увеличивается содержание молибдена за счет образования V_2Mo_6 . По результатам химического анализа установлено, что в растворах 1:5 в виде примеси еще выделяется и незамещенный в-октамолибдат $\text{Na}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$.

Таблица 1. Результаты химического анализа осадков, выделенных из ванадомолибдатных растворов при pH 6-2,5

№ пп	Соотношение V:Mo в исход- ных растворах	рН исход- ного рас- твора	Найдено, %				Соотноше- ние V:Mo в образую- щихся осадках
			V ₂ O ₅	MoO ₃	H ₂ O	Na ₂ O	
1		6,0	14,51	37,40	38,50	10,05	1,1:1
2	2:1	5,5	15,95	36,0	34,90	11,85	1,6:1
3		2,8	15,25	33,60	37,50	13,40	1,7:1
4		5,7	13,98	31,92	43,60	10,00	1,2:1
5	1:1	4,9	12,11	30,60	45,94	11,20	1:1
6		2,5	15,12	28,60	45,70	10,00	1:1
7		6,0	12,80	25,80	49,60	11,40	1:1,2
8	1:2	5,5	14,46	25,80	51,30	10,20	1:1,3
9		4,0	11,57	25,50	53,00	10,20	1:1,3
10		5,5	12,53	21,40	53,80	12,16	1:1,6
11	1:3	5,5	11,05	14,00	56,60	18,40	1:2,6
12		4,0	9,64	22,04	58,00	10,32	1:1,7
13		5,2	11,50	12,22	57,26	18,48	1:3
14	1:5	4,2	11,92	11,45	57,26	13,78	1:3,5
15		2,5	9,67	8,95	66,98	15,30	1:4,9

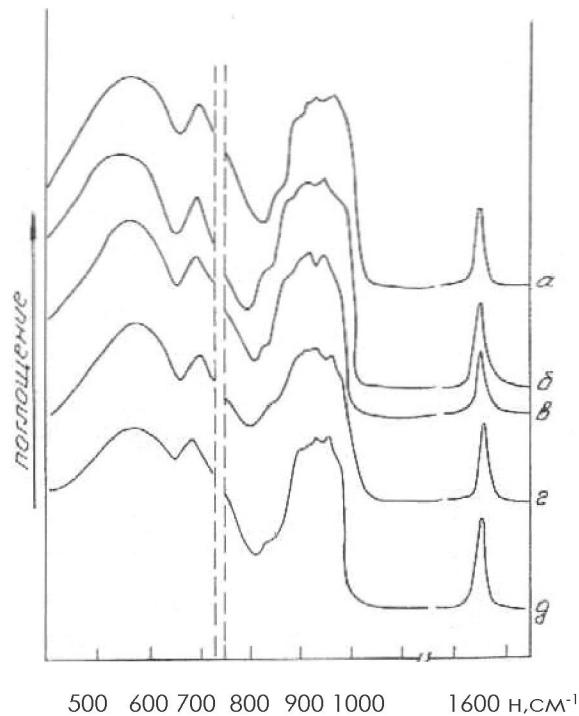


Рис.1. ИК-спектры осадков из серий
2:1 (а), 1:1 (б), 1:2 (в), 1:3 (г), 1:5 (д)

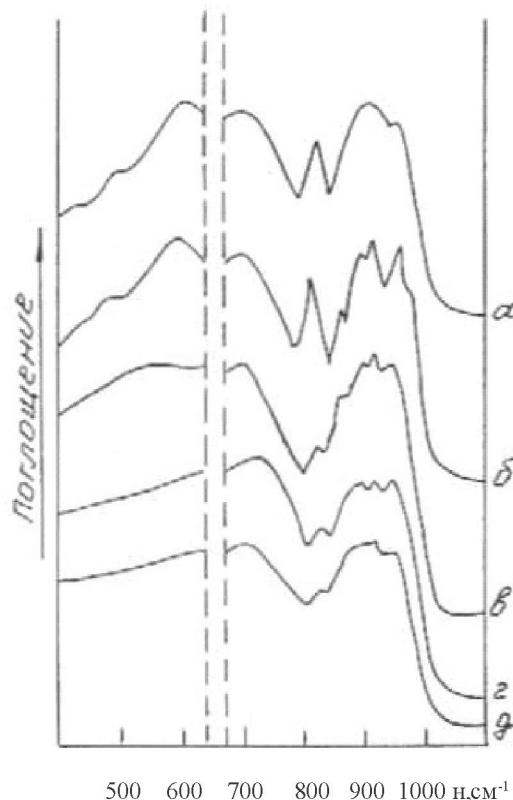


Рис.2. ИК-спектры осадков из серии V:Mo=1:5, pH 4

Все осадки, выделяющиеся из растворов с различными соотношениями V:Mo (2:1 – 1:5), имеют одинаковый ИКС (рис.1). Они изоструктурны с ИК спектром полигексамолибдата ($(M_2Mo_3O_{10}\cdot aq)_n$), выпадающего при длительном

стоянии из гептамолибдатных растворов, имеющих pH 6-5 [2,3]. Это указывает на идентичность строения их анионов. Следовательно, анион ванадомолибдатного осадка можно рассматривать как полимер и его состав представить общей

формулой $(Mo_{3-x}V_xO_{10}^{(2+x)})_\infty$. Как видно из таблицы 1, в зависимости от исходного соотношения V:Mo и кислотности среды значения x меняются в пределах $1,1 \leq x \leq 1,9$. Например, в осадках из серии 2:1 соотношение V:Mo колеблется от 1,1:1 при pH 6 до 1,7:1 при pH 2,8. В серии 1:3 V:Mo находится в пределах 1:1,6 – 1:1,7. Но при этом общий ИКС рисунок сохраняется, т.е. сохраняется строение анионов. Серии 1:3 и 1:5 отличаются тем, что наряду с осадками образуются кристаллы V_2Mo_6 . В более богатых молибденом растворах (1:5) часть молибдена формируется в виде в-октамолибдата. По ИКС продуктов, последовательно выделяющихся из раствора 1:5 (pH 4), хорошо видно постепенное изменение состава (рис.2). Первые две фракции по спектрам отражают образование в-октамолибдата. После его отделения начинает выделяться осадок, аналогичный продуктам предыдущих серий.

Для идентификации частиц, присутствующих в VMo растворах, применялся метод ядерно магнитного резонанса. По спектрам ЯМР ^{51}V в растворах VMo осадков, образующихся в указанном пределе pH, имеются те же комплексы и обнаруживаются те же закономерности, что и в соответствующих растворах над осадками.

Спектры растворов осадков серии 2:1, образующихся в диапазоне pH 6-2, показывают одинаковый ЯМР рисунок: линию -494 м.д. и группу линий с $\delta_v = -420, -500 \div -514, -520$ м.д. (рис. 3, а). Последние характеризуют молибдензамещенный декаванадат состава: $Mo_xV_{10-x}O_{28}^{(6-x)}$, где $x=1$ или 2 [4]. Узкая линия с $\delta_v = -494$ м.д., которая проявляется сразу после подкисления растворов и присутствует вплоть до pH 2 не относится полияионам декаванадатного строения, а характеризует VMo комплекса 6 ряда. В спектре маточного раствора с pH 6,2 (рис. 3, б), в котором образовано минимальное количество осадка, доминирующей является линия непрореагировавшего метаванадата с $\delta_v = -574$ м.д., кроме того присутствуют такие же комплексы, что и в растворе осадка. С увеличением степени подкисления метаванадата становится меньше, а при pH 2,8 он полностью вступает в реакцию образования молибдензамещенных декаванадатов и комплекса с $\delta_v = -494$ м.д.

Спектры водных растворов осадков и маточных растворов серии 1:1 показывают аналогичную предыдущей серии картину (рис.4.). Однако,

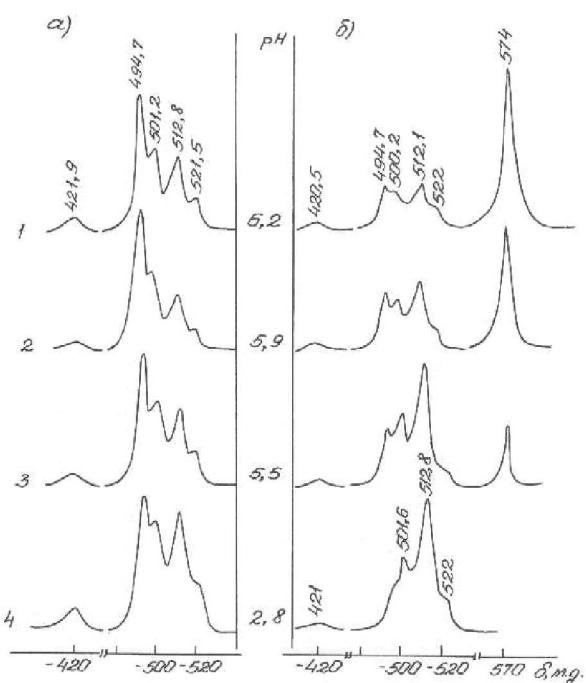


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{51}V растворов осадков (а) и маточных растворов (б) серии V:Mo=2:1

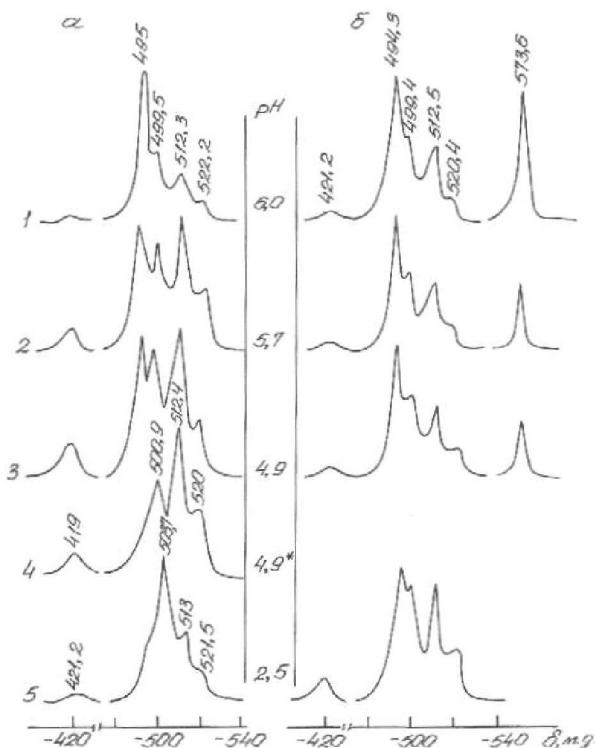


Рис.4. Спектры ЯМР ^{51}V растворов осадков (а) и маточных растворов (б) серии V:Mo=1:1

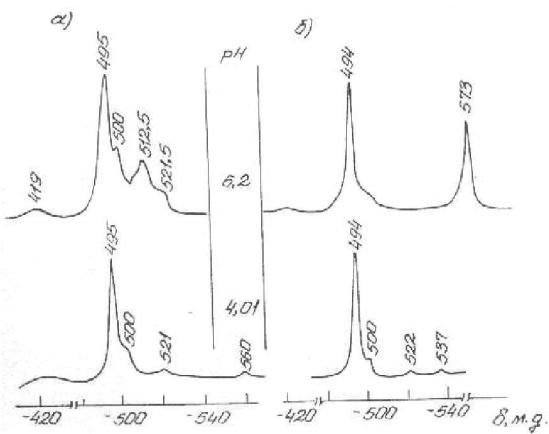


Рис.5. Спектры ЯМР⁵¹V растворов осадков (а) и маточных растворов (б) серии V:Mo=1:2

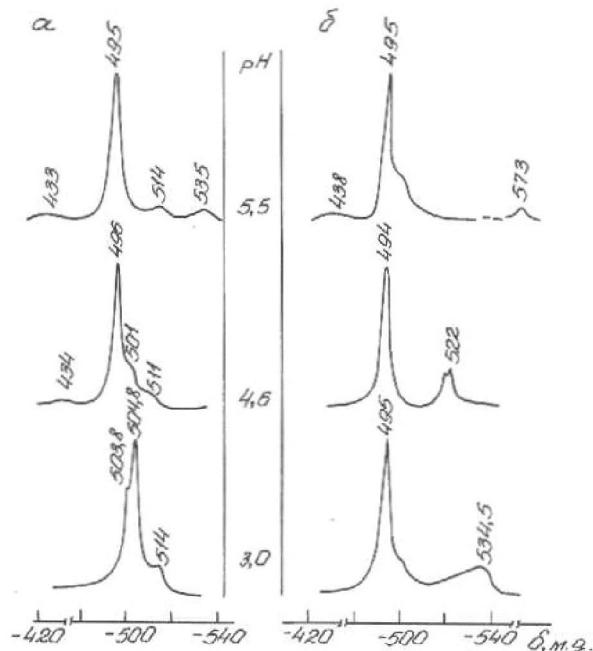


Рис.6 . Спектры ЯМР⁵¹V растворов осадков (а) и маточных растворов (б) серии V:Mo=1:3

можно заметить, что при одинаковом рН (6-2) доля комплекса с δ_v -494 м.д. относительно молибдензамещенного декаванадата в маточных растворах серии 1:1 больше, чем в 2:1. Водный раствор осадка, выделенного при рН 4,9, был оставлен на один месяц. В спектре выстоявшего раствора (рис.4,а, рН 4,9*) исчезла линия -494 м.д. Это говорит о том, что при стоянии происходит изменение ионного состава растворов.

Спектры ЯМР⁵¹V водных растворов осадков и маточных растворов серии 1:2, в основном,

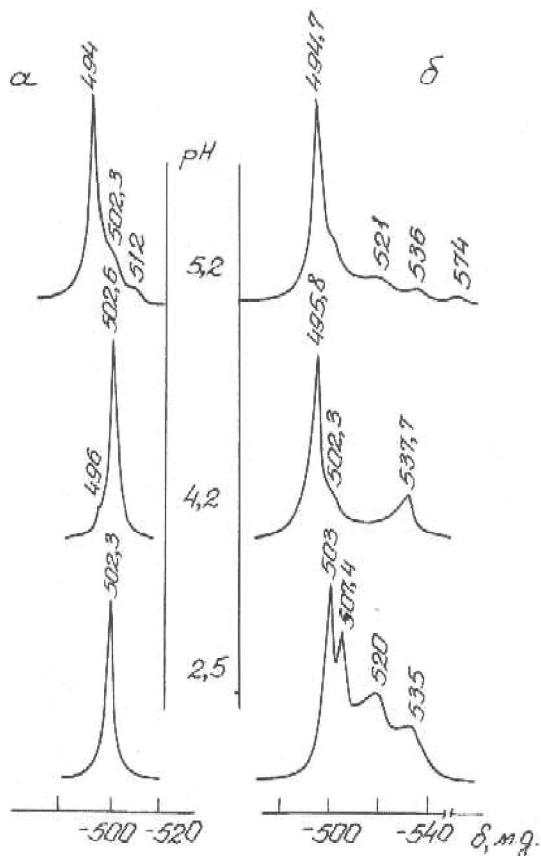


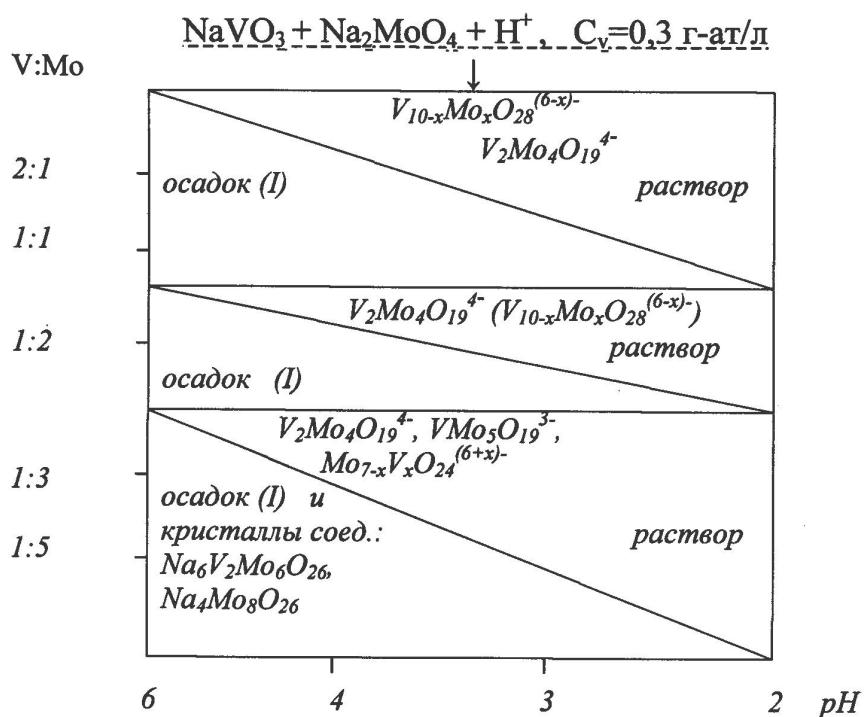
Рис.7. Спектры ЯМР⁵¹V растворов осадков (а) и маточных растворов (б) серии V:Mo=1:5

показывают резонансную линию 494 м.д., меньше молибдензамещенных декаванадатов (рис.5).

В спектрах водных растворов осадков и маточных растворов серии 1:3 доминирует линия с δ_v -494 м.д., кроме того имеется незначительное количество молибдензамещенного декаванадата (δ_v -428 -433, 501, 511-514 м.д.) и комплексы с δ_v -533 ÷ -536 м.д. (рис.6). Ванадиевые спектры растворов над осадками (рис. 6, б) имеют такую же картину, как растворы осадков, за исключением линии -522 м.д.

В отличие от предыдущих серий в 1:5 отсутствуют молибдензамещенные декаванадаты, а появляются анионы $VMo_5O_{19}^{3-}$, с δ_v = -502 м.д. (рис.7). Растворы осадков серии 1:5, образующихся в пределах рН 4-2,5 показывают линии с δ_v -495 и -502 м.д. Интенсивность сигнала -495 м.д. с уменьшением рН падает. Раствор осадка, образующегося при рН 2,5 показывает только линию с δ_v -502 м.д.

Согласно ванадиевым спектрам в зависимости от V:Mo имеющиеся в растворе ионные фор-



мы отличаются. В высокованадиевых растворах (2:1, 1:1) присутствуют анионы молибдензамещенного декаванадата $\text{V}_{10-x}\text{Mo}_x\text{O}_{28}^{(6-x)}$ и $\text{V}_2\text{Mo}_4\text{O}_{19}^{4-}$. С увеличением содержания молибдена в сериях растворов доля молибдензамещенного декаванадата уменьшается, в серии 1:5 он не образуется. В растворах 1:2 - 1:5 в указанном интервале кислотности преобладающими формами являются анионы $\text{V}_2\text{Mo}_4\text{O}_{19}^{4-}$, а в серии 1:5 при низких pH наряду с последним появляется анион $\text{VMo}_5\text{O}_{19}^{3-}$. Кроме того, в растворах серий 1:3 и 1:5 образуются комплексы с д_v-522, -536 м.д., которые мы относим ванадийзамещенным гептамолибдатам.

Осадки, выделяющиеся из этих растворов, имеют строение $(\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{10}^{(2+x)})_{\infty}$. Из этого следует, что они построены из менее конденсированных VMo частиц, чем ионы, имеющиеся в исходном растворе. Следовательно, мы приходим к заключению, что анионы $\text{V}_{10-x}\text{Mo}_x\text{O}_{28}^{(6-x)}$ и $\text{V}_2\text{Mo}_4\text{O}_{19}^{4-}$ до формирования осадка подвергаются гидролитическому расщеплению, в результате которого образуются оксочастицы менее сложного состава, чем исходные комплексы. По ванадиевым спектрам мы всегда наблюдали в растворах над осадками одни и те же ионы

$((\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{10}^{(2+x)})_{\infty}, \text{V}_2\text{Mo}_4\text{O}_{19}^{4-})$, которые имелись до выпадения осадков. Очевидно, промежуточная частица, которую предполагаем кислород-дефицитной оксометаллатной формой, обладает высокой энергией. Стремясь к термодинамически более выгодному состоянию, они тут же полимеризуются и выпадают в осадок.

Таким образом, при исследовании растворов с V:Mo=2:1, 1:1, 1:2, 1:3 и 1:5 в интервале pH 6-2,5 с применением методов ЯМР и ИК-спектроскопии установлено, что независимо от различного отношения V:Mo и кислотности среды при длительном стоянии растворов характер протекающих процессов аналогичен. Из всех растворов выпадают осадки политримолибдатного строения $(\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{10}^{(2+x)})_{\infty}$. Длительность выпадения осадков в указанном интервале pH продолжается в течение нескольких недель и месяцев, поэтому невозможно зафиксировать окончание процесса образования осадков. Растворы 1:3 и 1:5 отличаются тем, что в области pH 6-4 наряду с политримолибдатными осадками образуются кристаллы $\text{Na}_6\text{V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26} \cdot \text{H}_2\text{O}$ б-октамолибдатного строения, кроме того, в интервале pH 3-2,5 в серии 1:5 в осадок выпадает в-октамолибдат $\text{Na}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. При растворении в воде осадки под-

вергаются гидролизу. Продуктами гидролитического распада полимерного осадка ($\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{10}^{(2+x)-}$)_∞ являются те же комплексы, которые присутствуют в растворе до образования осадков: молибдензамещенные декаванадаты $\text{V}_{10-x}\text{Mo}_x\text{O}_{28}^{(6-x)-}$ ($x=1$ или 2), ванадийзамещенные гекса- ($\text{V}_2\text{Mo}_4\text{O}_{19}^{4-}$) и гептамолибдаты ($\text{V}_x\text{Mo}_{7-x}\text{O}_{24}^{(6+x)-}$). Соотношение между этими ионными формами колеблется в зависимости от значения x в осадке. Декаванадатного иона больше в осадках из серий 2:1 и 1:1, в осадках 1:3 и 1:5 больше гекса- и гептамолибдатных ионов.

Анализ результатов проведенного исследования дает возможность представить почти полную картину о сложных процессах, протекающих в V(V)-Mo(VI) системе в виде схемы распределения VMo полиоксокомплексов в зависимости от исходного отношения V:Mo и pH среды:

ЛИТЕРАТУРА

1. Есназарова Г.Л. Исследование ванадиевомолибденовых растворов. //Вестник Академии наук Республики Казахстан. 2010. №2 (43). с.51-55.
2. Chojnacki S., Hodorowics S. Preliminary crystallochemical data for $\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ //Roczniki Chemii. v.48.1974 p.1399.
3. Chojnacki S., Hodorowics S. Banding of water in fibrillar crystals of sodium trimolybdate, $\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. //Roczniki Chemii. 1973. v.47. p.213

4. Есназарова Г.Л. О молибдензамещенных декаванадатах. Тез.докл. В Всесоюзного совещания по химии, технологии и применению ванадиевых соединений., г.Чусовой. 1987. с.51.

Резюме

Ванадиймолибден ерітінділери V:Mo=2:1, 1:1, 1:2, 1:3 және 1:5 қатынасында ИК, және ЯМР спектрлік әдістермен зерттелген. Барлық ерітінділерден pH 6-2 аралығында құрылсызы политримолибдатқа үксас тұнба түсетіндігі анықталған ($\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{10}^{(2+x)-}$)_∞. 1:3 және 1:5 ерітінділерінде ванадийге алмасқан политримолибдат тұнбаларымен қатар $\text{Na}_6\text{V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}\cdot13\text{H}_2\text{O}$ және $\text{Na}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ косылыстары түзілетіндігі көрсетілген. Полимерлі тұнба суда ерігенде гидролизденетіндігі көрсетіліп, ыдырау нәтижесінде түзілетін комплекстер анықталған: $\text{Mo}_x\text{V}_{10-x}\text{O}_{28}^{(6-x)-}$, $\text{VMo}_5\text{O}_{19}^{3-}$, $\text{V}_2\text{Mo}_4\text{O}_{19}^{4-}$, $\text{V}_x\text{Mo}_{7-x}\text{O}_{24}^{(6+x)-}$.

Summary

Vanadomolybdates solutions at the atomic V:Mo=2:1, 1:1, 1:2, 1:3 and 1:5 were studied by NMR and IR spectroscopy. It is shown that, from all aqueous solutions in the range pH 6-3 precipitate of the polytrimolybdate structure ($\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{10}^{(2+x)-}$)_∞ are isolated; in the solutions 1:3 and 1:5 the compounds $\text{Na}_6\text{V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}$ and $\text{Na}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ are formed. It was established that, the sediment in water is exposed to hydrolysis; in aqueous solutions the $\text{Mo}_x\text{V}_{10-x}\text{O}_{28}^{(6-x)-}$, $\text{VMo}_5\text{O}_{19}^{3-}$, $\text{V}_2\text{Mo}_4\text{O}_{19}^{4-}$, $\text{V}_x\text{Mo}_{7-x}\text{O}_{24}^{(6+x)-}$ complexes are discovered.