

При анализе экзотермических эффектов, наблюдаемых при кристаллизации смесей кристаллогидратов установлено, что наиболее интенсивное тепловыделение при таком фазовом превращении регистрирует-

ся при температурах ликвидуса и солидуса (см. рис. 4). В то же время, в промежутке между этими температурами признаков тепловыделения на ДТА-граммах не выявляется.



Рис. 4. ДТА-граммы исследованных образцов

На рис. 4, демонстрирующем вид линий ДТА, виден автономный характер экзотермических эффектов при кристаллизации. Необходимо отметить, что подобные ДТА-граммы характерны для всех составов данной системы (включая крайние составы).

Это явление достаточно необычно, поскольку считается, что

процесс тепловыделения при кристаллизации должен происходить непрерывно от температуры ликвидуса до температуры солидуса [3]. Подобное раздвоение термических эффектов иногда наблюдается на практике [4], однако пока не находит своего объяснения.

Список использованной литературы

1. Александров В.Д. Построение диаграмм состояния резорцин-гидрохинон и пирокатехин-гидрохинон / В.Д. Александров, А.Ю. Соболев, О.В. Соболев // Украинский химический журнал. — 2012. — Т. 78, № 2. — С. 88–93.
2. Коулсон Ч. Валентность / Ч. Коулсон. — М.: Мир, 1965. — 426 с.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. — М.: Металлургия, 1968. — 288 с.
4. Щebetовская Н.В. Построение диаграмм состояния резорцин-гидрохинон и пирокатехин-гидрохинон методами термического анализа / Н.В. Щebetовская // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2011. — Вып. 16(184). — С. 32–36.

Надійшла до редколегії 06.03.2012.

© Александров В.Д., Соболев А.Ю., 2012

УДК 546.881

О.І. Сазонова, К.Є. Білоусова, Г.М. Розанцев, Н.Д. Щепіна (Донецький національний університет)

ДЕЯКІ УТОЧНЕННЯ СТАНУ АНІОНІВ МОЛІБДЕНУ(VI) У ПІДКИСЛЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Запропоновано модель процесів поліконденсації в підкислених розчинах MoO_4^{2-} , яка адекватно описує результати рН-потенціометричного титрування, побудовано діаграми розподілу поліаніонів Молибдену (VI) в інтервалі $C^0(\text{Mo}) = 0,01\text{--}0,05 \text{ M}$ і $\text{pH} = 1\text{--}8$ ($Z = 0\text{--}2,5$) в присутності нітрат-іонів. Показано, що при $Z < 1,5$ утворюються полімолибдат-аніони $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ і $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; а при $1,5 < Z < 2,5$ – аніони $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{4-}$ і $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{2-}$. Визначено концентраційні константи утворення поліаніонів і відмічено вплив концентрації на протікання процесів поліконденсації в розчинах. Існування аніонів підтверджено хімічним та ІЧ-

спектроскопічним дослідженням синтезованих солей $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Na}_4\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Ключові слова: поліаніони, поліконденсація, Молибден(VI), полімолибдат-аніони, рН-потенціометричне титрування, математичне моделювання.

Предложена модель процессов поликонденсации в подкисленных растворах MoO_4^{2-} , адекватно описывающая результаты рН-потенциометрического титрования, построены диаграммы распределения полианионов Молибдена(VI) в интервале $C^0(\text{Mo}) = 0,01\text{--}0,05\text{ M}$ и $\text{pH}=1\text{--}8$ ($Z=0\text{--}2,5$) на фоне нитрат-ионов. Показано, что при $Z<1,5$ образуются полимолибдат-анионы $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; а при $1,5<Z<2,5$ – анионы $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{4-}$ и $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{2-}$. Определены концентрационные константы образования полианионов и отмечено влияние концентрации на протекание процессов поликонденсации в растворах. Существование анионов подтверждено химическим и ИК-спектроскопическим исследованием синтезированных солей $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: полианионы, поликонденсація, Молибден(VI), полимолибдат-анионы, рН-потенціометрическое титрование, математическое моделирование.

Вступ

Розвиток хімії й технології рідкісних елементів поставив перед дослідниками низку проблем, які пов'язані з вивченням стану іонів високовалентних елементів у водних розчинах. Такі іони рідкісних елементів схильні до гідролізу, гідролітичної полімеризації або утворення комплексних сполук із різноманітними лігандами. Ці особливості взаємодії іонів використовують на практиці при отриманні сполук певного складу, в процесах гідрохімічної переробки сировини та в аналітичній хімії. Необхідність глибокого і всебічного вивчення хімії Молибдену(VI) визначається тим, що розвиток різних галузей нової техніки, зокрема, квантової електроніки, виробництва напівпровідників, лазерів, висуває завдання в області одержання нових матеріалів, які б задовольнили різноманітні вимоги. Останнім часом вивчається застосування сполук Молибдену(VI) в фармакології та медицині [1, 2]. Методи синтезу молибдатів із різними катіонами з водних розчинів дають змогу вирішити питання, які пов'язані з підвищенням чистоти продуктів, їх однорідності та відтворюваності фізико-хімічних властивостей.

Однак на шляху вирішення цієї проблеми існує низка труднощів. Характер взаємодії іонів або полімерних форм, склад і властивості продуктів реакції залежать від стану іонів у розчині, а той у свою чергу залежить від концентрації MoO_4^{2-} та кислотності

середовища, і при одержанні молибдатів певного складу із водних розчинів необхідно підтримувати відповідне значення рН для осадження сполуки. Отже, для цілеспрямованого синтезу дуже важливим є вивчення стану іонів Молибдену (VI) в розчинах у широкому інтервалі концентрацій і рН, моделювання ситуації та оптимізація умов синтезу за допомогою сучасних математичних методів і комп'ютерних програм.

Стан іонів молибдену, склад і властивості його сполук вивчаються вченими всього світу дуже давно. Основний матеріал наукових робіт ХХ ст. зібрано у відомому огляді Поупа [3]. Французькими вченими вже в ХХІ ст. було зроблено огляд структурних особливостей будови відомих поліоксометалатів, в тому числі і полімолибдатів, але переважно з органічними катіонами та лігандами у своєму складі [4]. Про стан іонів у водному середовищі відомо, що у розведених розчинах Молибдену (VI) при підкисленні спостерігається тільки протонування іонів. Невідповідності існують тільки у поясненні терміну «розведений», бо різні автори зазначають різну верхню концентраційну межу. Деякі вчені зазначають верхню межу при $C < 10^{-3}\text{ M}$, а інші – при $C < 10^{-2}\text{ M}$ [3]. В будь-якому випадку в розведеному розчині співіснують три основні мономірні форми: MoO_4^{2-} , HMoO_4^- (іноді записується у вигляді гідрату $\text{MoO}(\text{OH})_5^-$) та H_2MoO_4

(або $\text{Mo}(\text{OH})_6$). Можна виділити таку межу значень рН існування різних мономерних форм Молібдену (VI): при $\text{pH} \geq 5$ – домінує MoO_4^{2-} ; при $\text{pH} \sim 4,5$ – $2,5$ – співіснують разом три форми MoO_4^{2-} , HMoO_4^- (або $\text{MoO}(\text{OH})_5^-$) і H_2MoO_4 (або $\text{Mo}(\text{OH})_6$), причому кількість другої з них одразу зростає, а потім падає разом з ростом концентрації третьої; при $\text{pH} \sim 2,5$ – $1,0$ – домінує форма $\text{Mo}(\text{OH})_6$ (або H_2MoO_4) із сумішшю $\text{MoO}(\text{OH})_5^-$ і $\text{Mo}(\text{OH})_5^+$; а при $\text{pH} < 1$ – зникає форма $\text{Mo}(\text{OH})_6$ й існують тільки катіонні форми. А також, за даними Хойнацької [5, 6], концентрація H_2MoO_4 досягає максимуму при $\text{pH} = 3,2$ – $1,8$ (для розчинів, які підкислені HNO_3) або при $3,2$ – $2,1$ (для HClO_4). Підвищення верхньої межі значень рН цієї області, порівняно із даними Набиванця [7], найбільш імовірно пояснюється більш високою концентрацією розчинів.

Основною особливістю процесів, що відбуваються при підкисленні розчинів Молібдену(VI) із $C > 10^{-3}$ М, є поліконденсація MoO_4^{2-} з утворенням поліаніонів, а ступінь поліконденсації залежить від концентрації Молібдену(VI) та іонів водню в розчині. Причому, в дослідженнях різних авторів [5–7] існують розбіжності у значеннях рН, які майже неминучі при використанні цієї величини в якості характеристики кислотності системи. Потрібно відзначити, що у водних розчинах у системі $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ кислотність середовища правильніше характеризувати не величиною рН, а ступенем кислотності (Z), оскільки перша із зазначених величин є функцією не тільки від Z , але і від інших чинників (констант дисоціації протонуваних форм, температури тощо). Навпаки, Z — величина незалежна і може з великою точністю задаватися дослідником.

Ясність в питаннях стану іонів Молібдену(VI) у водних розчинах почала з'являтися після публікації робіт Ліндквіста з співавторами [8, 9], який виходив із припущення, що в тверду

фазу осідають ті ж іони, які існують у водному розчині. За допомогою рентгенівських досліджень він переконливо показав наявність гепта- і октамірних груп в кристалічній решітці відомих твердих гідратів полімолібдатів, вважаючи, що першим продуктом реакції поліконденсації є гептамолібдат-іон, який при подальшому підкисленні переходить в октамолібдат. Такий підхід дав змогу вище зазначеним авторам з безлічі запропонованих в літературі комплексів виділити ті, які реально існують: HMoO_4^- , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ і $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$. Ними ж наводяться дані про константи рівноваги реакцій в системі $\text{lg}K \sim 4,1; 57,7; 62,1; 65,7$ відповідно. Висновки Ліндквіста про утворення при $Z=1,50$ октамолібдат-аніону $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ теж вважаються вірними.

Роботи Ліндквіста [8, 9] підтвердили Сілен [10] і Евестон із співробітниками [11], які переконливо довели утворення гепта- і октамолібдатів. В роботі Кібі [12] детально досліджено також вплив іонної сили розчину на процес поліконденсації. В присутності нейтральної солі перший «стрибок» на кривій титрування завжди спостерігається при кислотності $Z=1,14$, тобто першим продуктом реакції завжди є утворення гептамолібдат-іону. Кількість солі, що додається в розчин для досягнення цього ефекту, залежить від природи її катіона. Тимчасову затримку перетворення гептамолібдата в октамолібдат автори пояснюють утворенням нових іонів, які їм вдалося виявити експериментально. Морачевський та Лебедева [13] стверджували утворення ди- і тетраполіаніонів на підставі даних спектрофотометрії.

Утворення дімолібдат-аніону часто передбачається як проміжна стадія утворення складніших полімолібдатів. Добути солі з цим аніоном вдалося з рідкоземельними елементами [14] та твердофазним синтезом солі з катіоном калію [15]. Тетрамолібдат-аніон досі достовірно зафіксувати не вдалося. Останнім часом вче-

ним вдалося отримати солі та вивчити будову гексамолібдат-аніону [16, 17] та октамолібдат-аніону [18], але лише в органічному середовищі з органічними катіонами у складі.

Різні автори знаходять сполуки, що містять залежно від кислотності середовища від 2 до 36 атомів молібдену [3–18]. Однак одному і тому ж значенню Z можна приписати утворення іонів різного складу (табл. 1).

Таблиця 1. Склад іонів, які утворюються при деяких дискретних значеннях Z

№ з/п	Z	Склад аніонів
1	2,00	$\text{H}_2\text{MoO}_4^0, \text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}^0$
2	1,75–1,88	$\text{H}_7\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{3-}, \text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}, \text{H}_7\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{5-}, \text{H}_9\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{3-}$
3	1,57–1,63	$\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}, \text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$
4	1,43–1,50	$\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}, \text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6^{2-}, \text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}, \text{HMo}_6\text{O}_{20}^{3-}, \text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{3-}, \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$
5	1,29–1,33	$\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}, \text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-}, \text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$
6	1,14–1,17	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}, \text{HMo}_6\text{O}_{21}^{5-}$ (або $\text{H}_7\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{5-}$)
7	1,00	$\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}, \text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-}, \text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}, \text{HMoO}_4^-$
8	0,50	$\text{HMo}_2\text{O}_8^{3-}$ (або $\text{H}_7\text{Mo}_2\text{O}_{11}^{3-}, \text{H}_5\text{Mo}_2\text{O}_{10}^{3-}$)

На практиці при будь-якого роду титруваннях спостерігається протікання реакцій при $Z = 0,5; 1,0; 1,14-1,17$ і $1,50-2,00$. Але в літературі найчастіше згадуються взаємодії при $Z = 1,14-1,17$ і $Z = 1,50$ чи $1,43$. Достовірно невідомо, які процеси протікають в розчинах при низьких кислотностях.

Отже, незважаючи на велику кількість робіт, присвячених вивченню стану полімолібдат-аніонів в кислих розчинах, повної ясності в цьому питанні ще не досягнуто.

В літературі досить переконливо доведено існування аніонів $\text{MoO}_4^{2-}, \text{HMoO}_4^-, \text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}, \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}, \text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$ і вельми вірогідне утворення іону $\text{HMo}_2\text{O}_8^{3-}$. Існування ж тетра- та гексамолібдат-іонів у водних розчинах досі під сумнівом. Сучасні вчені більш схильні до синтезу та вивчення сполук Молібдену(VI) в органічному середовищі, з органічними катіонами для застосування цих сполук в медицині та фармакології [1, 2], а стан іонів Молібдену(VI) у водних розчинах досі не уточнений.

Експериментальна частина

Вивчення стану іонів Молібдену(VI) в розчині проводили методом рН-потенціометричного титрування на іономітрі рН 410 за температури $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Розчини готували на дис-

тильованій воді, яку очищували від CO_2 за ДЕСТ 451787 (СТ СЕВ 435-86). Розчин молібдату натрію готували розчиненням наважки $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), точну концентрацію якого встановлювали гравіметричним методом (гравіметрична форма PbMoO_4 , $\delta = \pm 0,5\%$). Розчин нітратної кислоти готували з концентрованої HNO_3 (х.ч.), точну концентрацію якого встановлювали титруванням наважки тетраборату натрію у присутності метилового оранжевого ($\delta = \pm 0,8\%$).

Дослідження проводили при початкових концентраціях розчину молібдату натрію $C^\circ(\text{Mo}) = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$ та $0,05$ моль/л. У розчинах підтримували постійну іонну силу додаванням розрахованої кількості нітрату натрію до значення $\mu = 0,5$ моль/л. Кількість кислоти, яку додавали при титруванні, відповідала величині $Z = C^\circ(\text{H}^+)/C^\circ(\text{Mo})$, де $C^\circ(\text{H}^+)$ – загальна концентрація H^+ у водному розчині $C^\circ(\text{Mo})$ – початкова концентрація компонента (MoO_4^{2-}) з кроком $\Delta Z = 0,05$ в інтервалі $Z = 0-2,5$. Іонний добуток води у відповідному розчині розраховували за формулою $K_w = K_w^\circ / f_{\pm}^2$, де $K_w^\circ = 10^{-14}$, f_{\pm} – середній коефіцієнт активності іонів води, який розраховано за рівнянням Дебая-

Хюккеля з урахуванням іонної сили розчину, яку задано фоновим електролітом. Отримані дані використано для побудови графічних залежностей $pH = f(Z)$.

Вивчення фізико-хімічними методами зон існування різних ізополіаніонів в розчині не дає можливості представити повну картину їх розподілу через складні рівноваги між ними. Для аналізу результату і вивчення надійності інформації про рівноваги в складних рівноважних системах оптимальним виявився метод математичного моделювання на ЕОМ [19, 20]. Математичне моделювання проведено за допомогою програми CLINP 2.1, яку призначено для розрахунку констант рівноваги і фізико-хімічних параметрів реагентів за залежністю склад-властивість, розробленою співробітниками Харківського національного університету [20]. В основі алгоритму лежить нелінійний метод найменших квадратів, який зводиться до пошуку невідомих параметрів ($\lg K_i$), що приводять до мінімуму зважену суму квадратів помилок між розрахованою і виміряною величинами pH . При обробці даних методу pH -потенціометрії статистична вага однакова для всіх вимірів і дорівнює $1/\sigma^2$, де σ^2 — рахунках у файл результатів записується кількість невикористаних операцій, величина зваженої суми квадратів похибок, залишкова дисперсія, значення розрахованих параметрів ($\lg K_i$) і їх квадратична матриця. Для розрахунку кожної експериментальної точки видається рівноважний склад. Для всіх досліджених розчинів і в усіх аналітичних позиціях видаються похибки.

Для синтезу сполук з катіоном натрію до аліквоти початкового розчину додавали необхідну кількість азотної кислоти до отримання заданого Z . Далі до розчину додавали інертний розчинник – ацетон. Після розшарування рідини неорганічну фазу зливали в чистий стакан, охолоджували і відстоювали до випадання

осаду. Отримані осади перекристалізували, промивали крижаною дистильованою водою і висушували на повітрі. Аналіз зразків на молібден та воду проводили гравіметричним методом, кількість молібдену в зразках визначали у формі $PbMoO_4$ ($\delta = \pm 0,5\%$). Масову частку натрію визначали методом атомної абсорбції на спектрометрі Сатурн-3 ($\delta = 2-3\%$). ІЧ – спектри записували на спектрометрі Perkin-Elmer в області поглинання $400-2000\text{ см}^{-1}$. Зразки готували у вигляді таблеток в матриці з KBr . Точність методу $0,6-0,8\text{ см}^{-1}$.

Результати та їх обговорення

Експериментально одержані залежності $pH = f(Z)$ було використано для проведення моделювання процесів, які протікають у водних розчинах (рис. 1).

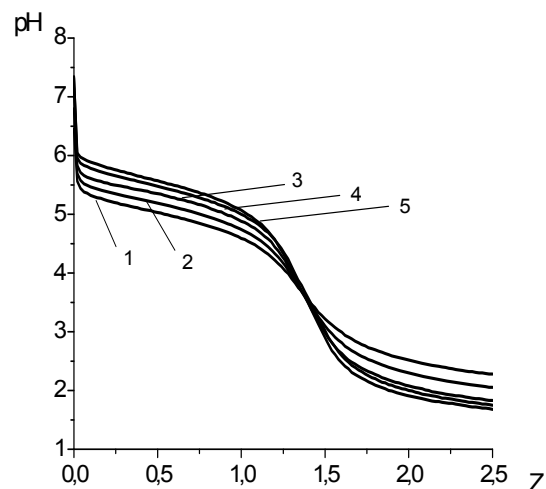


Рис. 1. Криві титрування в системі $MoO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ при $\mu = 0,5$ моль/л і $C^\circ(Mo)$, моль/л: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,04; 5 – 0,05

Для математичного представлення експериментальних даних (рис. 1) формували сукупність найбільш вірогідних реакцій утворення полімолібдат-аніонів на основі теоретичних даних (табл. 1), що є ефективним способом прискорення збігання результатів розрахунку та експерименту.

Потім проводили послідовну оптимізацію моделі шляхом включення до її складу реакцій утворення тільки тих комплексів, які покращували статистичні характеристики моделі

(критеріальна функція, χ^2 -критерій, математичне очікування) в порівнянні з отриманими на попередніх етапах моделювання. За такого підходу отримували моделі, в яких враховували всі частинки, кількість яких в розчині має найбільше значення, незалежно від того, з якої з них починали добудовувати модель. Виявилось, що експериментальна залежність $\text{pH} = f(Z)$ надійно відтворюється ($\Delta\text{pH} < 0,06$; рис. 1) набором рівноважних реакцій утворення таких полімо-

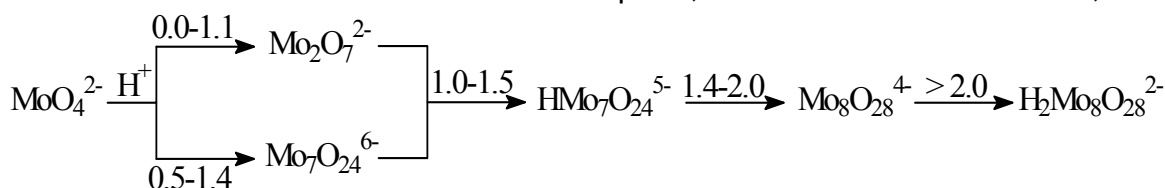
лібдат-аніонів: $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{4-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{2-}$.

В результаті проведеного за допомогою програми CLINP 2.1 моделювання було підбрано процеси, що адекватно описують експериментальні залежності $\text{pH} = f(Z)$. Для них із довірчою імовірністю 95 % було розраховано концентраційні константи утворення ізополімолібдат-аніонів ($\text{lg}K_c$) у водному розчині з H^+ та MoO_4^{2-} , а також їх середні значення, які зведено до табл. 2, де S — середньоквадратичне відхилення $\text{lg}K_c$.

Таблиця 2. Концентраційні константи утворення іонних форм в системі $\text{MoO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ при $C^\circ(\text{Mo}) = 0,01-0,05 \text{ M}$ і $\mu = 0,5 \text{ моль/л}$

№ з/п	Частинка	$\text{lg}K (S)$ при $C^\circ(\text{Mo})$, моль/л					$\text{lg}K_{\text{сеп.}} (S)$
		0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	
1	$\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	11,05 (0,08)	10,30 (0,08)	10,29 (0,11)	10,74 (0,12)	10,43 (0,15)	10,56 (0,33)
2	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	52,28 (0,19)	52,04 (0,08)	52,22 (0,05)	52,69 (0,05)	53,00 (0,06)	52,45 (0,39)
3	$\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$	57,71 (0,04)	57,27 (0,04)	57,56 (0,03)	57,99 (0,03)	58,08 (0,05)	57,72 (0,33)
4	$\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{4-}$	72,31 (0,05)	71,81 (0,05)	72,11 (0,03)	72,80 (0,04)	72,73 (0,06)	72,35 (0,42)
5	$\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{2-}$	77,04 (0,07)	76,54 (0,06)	76,18 (0,05)	77,00 (0,05)	76,75 (0,07)	76,70 (0,35)

За розрахованими значеннями констант рівноваги побудовано діаграми розподілу аніонів Молібдену (VI) у водних розчинах, які представлено на рис. 2.



Виявилось, що поліконденсація Молібдену (VI) проходить не тільки за послідовною схемою, але й утворення деяких аніонів йде паралельно. Одержану схему перетворень в подальшому використовували для цілеспрямого синтезу солей із необхідним полімолібдат-аніоном.

Кристалічні осадки було отримано додаванням інертного розчинника – ацетону. Отримані зразки забарвлені

За побудованими діаграмами розподілу можна запропонувати схему переходу іонів Молібдену (VI) в розчинах у системі $\text{MoO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ при $C^\circ(\text{Mo})=0,01-0,05 \text{ M}$ і $\mu = 0,5 \text{ моль/л}$ в області $Z = 0-2,5$:

від білого до жовтуватого. У табл. 3 наведено результати хімічного аналізу кристалічних зразків.

Ідентифікацію аніонів синтезованих порошкоподібних та кристалічних продуктів проводили методом ІЧ-спектроскопії. У табл. 4 представлені частоти коливань на ІЧ-спектрах в області $400-1200 \text{ см}^{-1}$, де фіксуються коливання характеристичних угруповань аніонів Молібдену (VI).

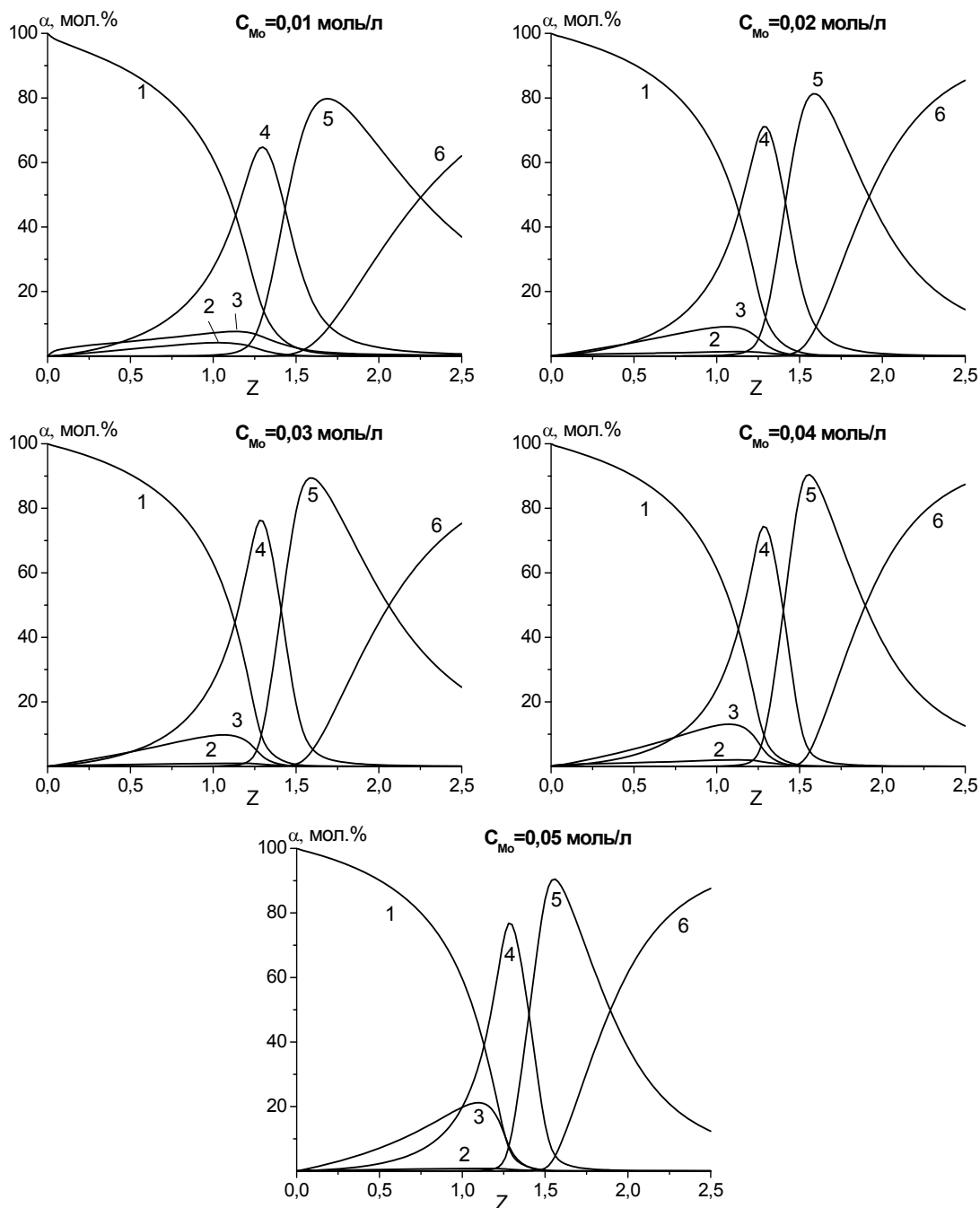


Рис. 2. Діаграма розподілу іонів Молибдену (VI) у водних розчинах: 1 – MoO_4^{2-} ; 2 – $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$; 3 – $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; 4 – $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$; 5 – $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$; 6 – $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}$

Таблиця 3. Результати хімічного аналізу

№ з/п	Z	Склад сполуки	$\omega \text{ Na}_2\text{O}, \%$	$\omega \text{ MoO}_3, \%$	$\omega \text{ H}_2\text{O}, \%$
1	0,75	знайдено	7,76	72,85	19,31
		для $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{14} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ розраховано	7,84	72,81	19,35
2	1	знайдено	10,77	59,75	29,70
		для $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ розраховано	10,84	58,73	30,43
3	1,25	знайдено	9,38	76,29	14,20
		для $\text{Na}_4\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ розраховано	9,45	76,82	13,72

Таблиця 4. Дані ІЧ-спектроскопії

№ з/п	Сполука	ν , cm^{-1}			
		ν (Mo-O-Mo)	δ (Mo-O-Mo)	ν (Mo=O)	δ (Mo-OH)
1	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{14} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	480, 580, 630, 710	840	880, 920, 940	1100
2	$\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$	480, 540, 650	840	890, 930, 945	---
3	$\text{Na}_4\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	470, 530, 630	830	870, 900, 930	1080
4	$\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [21]	460, 555, 635	855	890, 935-952	---

Коливання в області 900 cm^{-1} відносяться до симетричних коливань груп Mo=O; в області $840 - 750 \text{ cm}^{-1}$ — асиметричних коливань груп Mo-O-Mo; в області $400-600 \text{ cm}^{-1}$ — симетричних коливань груп Mo-O-Mo, а частота в області $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ відноситься до деформаційних коливань групи -OH, яка пов'язана з металом. Ці частоти добре узгоджуються з літературними даними [14, 15, 21, 22]. Області поглинання у тетра- і гептаполімолібдатів співпадають з анало-

гічними полімолібдатами, які описано в літературі, хоча ІЧ-спектрів полімолібдатів, які аналогічні отриманим, крім гептамолібдату натрію [21] та гептамолібдату тетрабутиламонію [22], а також різноманіття полісполук Молибдену(VI) з катіоном натрію виявлено не було. Кристалізаційна вода в ІЧ-спектрах полімолібдатів до 2000 cm^{-1} виявляється лише у вигляді полоси 1670 cm^{-1} , яка є деформаційним коливанням молекул води.

Список використаної літератури

1. Jeffrey T. Rhule Polyoxometalates in Medicine / Jeffrey T. Rhule, Craig L. Hill, Deborah A. Judd and Raymond F. Schinazi // Chem. Rev. — 1998. — V. 98, № 1. — P. 327–358.
2. Inouye Y. Structure-Activity Correlation and Strain Specificity of Polyoxometalates in Anti-human Immunodeficiency Virus Activity / Y. Inouye, Y. Fujimoto, M. Sugiyama, T. Yoshida, T. Yamase // Biol. Pharm. Bull. — 1995. — V. 18, № 7. — P. 996–1000.
3. Поуп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: пер. с англ. / под ред. Э. Н. Юрченко / М. С. Поуп. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. — 232 с.
4. Dolbecq A. Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications / A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane // Chem. Rev. — 2010. — V. 110. — P. 6009–6048.
5. Chojnacka J. Protonation of the Molybdate Ion in Nitric and Perchloric Acid Solution / Chojnacka J. // Roczn.Chem. — 1965. — V. 39. — P. 161–165.
6. Chojnacka J. Polymerization of Molybdates in Dilute Aqueous Solutions / Chojnacka J., Oleksyn B. // Roczn.Chem. — 1965. — V. 39. — P. 1141–1143.
7. Набиванец Б.И. Состояние в растворах и реакции соединений некоторых элементов IV-VI групп периодической системы. — Автореф. докт. дис. — М., 1969. — 31 с.
8. Lidqvist I. Some new aspects of the polymolybdates / Lidqvist I. // Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis. — 1950. — V. 15, N 1. — P. 310.
9. Lidqvist I. A crystal structure investigation of the paramolybdate ion / Lidqvist I. // Arkiv. Kemi. — 1950. — V. 2. — P. 325–341.
10. Силлен Л.Г. О полиионах в растворах / Л.Г. Силлен // Вестник ЛГУ. — 1964. — Т. 4. — С. 82–94.
11. Aveston J. Hydrolysis of Molybdenum (VI), Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Spectra of polymolybdates / Aveston J., Johnson J.S. // Inorg. Chem. — 1964. — V. 3, № 5. — P. 35–746.
12. Kiba N., T. Takeuchi. Thermometric titration in the investigation of the formation of polyanions of Molybdenum(VI), Tungsten(VI), Vanadium(V) and Chromium (VI)—II / Kiba N., T. Takeuchi // J. inorg. nucl. Chem. — 1974. — V. 36. — P. 847–852.
13. Морачевский Ю.В. О составе ионов, образуемых шестивалентным молибденом в растворе / Ю.В. Морачевский, Л.И. Лебедева // Журн. неорган. химии. — 1960. — Т. 5. — С. 2238–2241.
14. Лобода Т.И. Об основном молибдате гафния / Т.И. Лобода, В.И. Кривобок, М.В. Мохосоев, Т.Т. Готьманова // Журн. неорган. химии. — 1978. — Т. XXIII, вып. 11. — С. 3006–3009.
15. Полозникова М.Э. Теоретический анализ колебаний K_2MoO_4 и $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ / М.Э. Полозникова, О.И. Кондратов, В.В. Фомичев // Журн. неорган. химии. — 1988. — Т. 33, №3. — С. 617–622.

16. Murata K. Preparation of Tetraethylammonium Hexamolybdate by the Use of Extraction Method / K. Murata, E. Yamamoto, S. Ikeda // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1983. — V. 56. — P. 941–942.
17. Strong J.B. A New Class of Functionalized Polyoxometalates: Synthetic, Structural, Spectroscopic, and Electrochemical Studies of Organoimido Derivatives of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ / J.B. Strong, G.P.A. Yap, R. Ostrander, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, R. Thouvenot, P. Gouzerh, E.A. Maata // J. Am. Chem. Soc. — 2000. — V. 122. — P. 639–649.
18. Qi Li Shi-Wei Zhang. A New Organic-Inorganic Charge-transfer Salt $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ — Synthesis, Properties and Crystal Structure / Qi Li, Shi-Wei Zhang // J. Anorg. Allg. Chem. — 2005. — V. 631. — P. 645–648.
19. Покорин В.С. Применение ЭВМ в потенциометрических исследованиях комплексных электролитов / В.С. Покорин // Изв. вузов: Цв. металлургия. — 1992. — № 5. — С. 168–171.
20. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. — Х.: Фолио, 2000. — 288 с.
21. Lyhamn L. Multicomponent Polyanions. 33. Single Crystal Raman Spectra of $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{OH})_{14}$ / L. Lyhamn // Acta Chem. Scand. A. — 1982. — V. 36. — P. 595–603.
22. Fuchs. J. Über neuere Polymetalle / J.Fuchs // Z. Naturforsch. — 1973. — № 28 B. — S. 389–404.

Надійшла до редколегії 06.03.2012.

© Сазонова О.І., Білоусова К.Є., Розанцев Г.М., Щепіна Н.Д., 2012

УДК 546.284:549.753

Е.И. Гетьман, Е.В. Борисова, С.Н. Лобода, А.В. Игнатов (Донецкий национальный университет)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Получен и изучен методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии силикат натрия и гадолиния $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ со структурой апатита. Методом Ритвельда установлено, что атомы натрия в структуре расположены в позиции 4f. Атомы кислорода O(4) располагаются в каналах структуры в центрах треугольников из Gd(2). Наличие достаточно больших расстояний Gd – Gd (3,85 Å) свидетельствует о возможности существования люминесцентных свойств.

Ключевые слова: структура апатита, силикат натрия и гадолиния, алгоритм Ритвельда.

Отриманий та досліджений методами рентгенофазового аналізу та електронної растрової спектроскопії силікат натрію та гадолінію $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ зі структурою апатиту. Показано, що при керамічному методі синтезу за обраною методикою сублімація натрій оксиду не відбувається. Методом Ритвельда встановлено, що атоми натрію в структурі розміщуються в порядкувано (в позиції 4f). Атоми O(4), що не входять до складу іонів силікату, розміщуються в центрах трикутників з Gd(2). Достатньо велика відстань Gd – Gd (3,85 Å) свідочує про можливість існування люмінесцентних властивостей.

Ключові слова: структура апатиту, силікат натрію та гадолінію, алгоритм Ритвельда.

Введение

Соединения со структурой апатита могут применяться в качестве биоматериалов [1–2], люминофоров и лазерных материалов [3,4], матриц для поглощения актиноидов [5] и во многих других случаях. В последние годы внимание исследователей привлекают силикаты редкоземельных элементов с такой структурой, как перспективные материалы для топливных элементов, которые являются высокоэффективными и экологически чистыми источниками электрической

энергии [6]. Твердые электролиты на их основе обладают анионной проводимостью по кислороду, который обеспечивается перемещением анионов кислорода по каналам структуры апатита. Однако они характеризуются высокими температурами синтеза и спекания — до 1700°C [7]. В связи с этим, представляет интерес изучение силикатов щелочных металлов и РЗЭ у которых эти температуры ниже и которые могут быть использованы также при создании люминесцентных и лазерных материалов [8].