

**Ю.В. Калашников, А.О. Костынюк, А.Н. Калашникова, Н.В. Николенко**

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ FE(II)MO(VI). 1. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ**

**ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет” г. Днепропетровск**

На основании данных термодинамического анализа системы Fe(II)-Mo(VI) установлено, что в растворах возможно частичное окисление ионов Fe(II) молибдат-ионами. Впервые показано, что при относительно высоких концентрациях солей железа(II) и молибдена(VI) в растворе образуются ионы Fe(III) и Mo(V) в количествах, достаточных для образования осадков молибдата железа(III) и оксигидроксида молибдена(V). Экспериментально подтверждено, что образование этих осадков непрерывно смещает равновесие окислительно-восстановительного взаимодействия, обуславливая практически полное окисление ионов Fe(II).

### **Введение**

Молибдат железа получил широкое промышленное применение по причине уникальных катализитических свойств в реакции парциального окисления метанола в формальдегид. Как известно, формальдегид – один из важнейших продуктов химического синтеза, мировое потребление которого (в пересчете на 100% продукт) составляет уже порядка 8 млн. тонн. Основная его часть используется в органическом синтезе и в производстве реактопластов. Развитие этих областей влечет за собой ежегодное увеличение доли его потребления, сравнимое с ростом мирового ВВП [1,2]. Дальнейшее развитие рынка формальдегида ставит задачи улучшения технологии его синтеза.

С технологической точки зрения наиболее простым и энергоэффективным способом получения формальдегида является парциальное окисление метанола на сложнооксидном катализаторе, в качестве которого в промышленности чаще всего применяют нестехиометрическую смесь молибдата железа(III) с оксидом молибдена(VI). Технология синтеза железо-молибденового катализатора основанная на осаждении в сильнокислой среде молибдата железа с избытком оксида молибдена представлена в источнике [3]. Такой способ синтеза имеет целый ряд недостатков (например: применение сильнокислых растворов, совместное осаждение примесных фаз железа, энергоемкость стадии отжига и др.) и поэтому не является оптимальным как технологически, так и экономически.

По нашему мнению, представляет интерес изучить возможность синтеза железо-молибденового катализатора на основе солей двухвалентного железа. Как известно, при растворении солей двухвалентного железа не требуется значительное подкисление раствора, поскольку гидролиз ионов

Fe(II) протекает в более щелочном интервале pH, чем ионов трехвалентного железа. Кроме того, снижение pH гидролиза позволит проводить реакцию между солями железа и молибдена в слабокислых растворах. При последующем прокаливании продуктов их взаимодействия ионы двухвалентного железа будут окислены до трехвалентного состояния, что позволит получить высокогомогенную по фазовому составу контактную массу – молибдат железа(III) с избытком триоксида молибдена.

Целью данной работы является расчет термодинамического равновесия системы Fe(II)-Mo(VI). На основании рассмотрения термодинамических диаграмм Пурбэ (зависимостей редокспотенциалов от pH среды) и диаграмм растворимостей осадков молибдата железа(II,III), гидратированных оксидов Mo(V,VI) и Fe(II,III) предложена вероятная схема химических превращений и определены равновесные составы растворов и осадков. Результаты проведенных термодинамических расчетов подтверждены экспериментально при исследовании химического состава растворов и осадков.

### **Экспериментальная часть**

Диаграммы Пурбэ рассчитывали по уравнениям Нернста на основании справочных данных для соответствующих полуреакций и с учетом констант устойчивости для гидроксилированных и протонированных форм молибдена(V,VI) и железа(II,III).

Растворимости (S) осадков рассчитывали из величин их произведения растворимости с учетом процессов гидролиза как катионов, так и анионов осадка. Из-за отсутствия справочных данных величины произведений растворимости ряда осадков рассчитывали на основании данных определения концентраций их насыщенных раство-

ров. Концентрацию ионов молибдена(VI) определяли фотометрически с применением в качестве аналитической формы роданидного комплекса молибдена(V). Процесс восстановления ионов молибдена(VI) до молибдена(V) проводили тиокарбамидом в среде 5 M  $H_2SO_4$  в присутствие ионов меди(II), используемых в качестве катализатора [10]. Концентрацию ионов молибдена(V) определяли методом калибровочного графика. Концентрацию ионов молибдена(V) определяли спектрофотометрически методом градуировочного графика. Для снятия электронных спектров поглощения использовали спектрофотометр СФ-46.

#### ***Результаты исследований и их обсуждение***

В предварительных экспериментах установлено, что при смешивании растворов сульфата железа(II) и молибдата аммония практически мгновенно образуется соединение черного или черно-коричневого цвета. Такое изменение окраски свидетельствует о химическом взаимодействии между ионами  $Fe^{2+}$  и  $MoO_4^{2-}$ , поскольку сами эти ионы не поглощают свет в видимой части спектра. Можно предположить, что столь значительное изменение окраски раствора обусловлено образованием золя малорастворимого молибдата железа  $Fe^{II}MoO_4$  или же формированием координационного соединения, например,  $[Fe^{II}(MoO_4)_x]$ . Исследования растворов на предмет светорассеивания (эффект Тиндаля) показали, что изначально они являются истинными и только через несколько часов наблюдается образование золя. При длительной выдержке растворов наблюдали постепенное изменение их окраски до светло-коричневого цвета. При использовании концентрированных растворов солей железа(II) и молибдена(VI) был получен осадок черно-коричневого цвета, который при хранении на воздухе также постепенно изменял свою окраску, приобретая серо-зеленый цвет.

Постепенное изменение спектральных характеристик и процессы золеобразования в исследуемых растворах возможно объяснить окислением ионов  $Fe^{2+}$  и образованием малорастворимых молибдатов железа(III). Как известно, ионы двухвалентного железа могут относительно легко окисляться даже кислородом воздуха. Учитывая окислительные свойства шестивалентного молибдена, возможно предположить, что окисление ионов  $Fe^{II}$  может инициироваться ионами шестивалентного молибдена.

Таким образом, при рассмотрении вероятной схемы химических превращений в системе  $Fe^{II}$ – $Mo^{VI}$  следует учитывать возможность протекания реакций трех типов: окисления–восстановления, комплексообразования и осаждения.

#### ***Окислительно-восстановительные реакции в системе $Fe^{II}$ – $Mo^{VI}$***

Как известно, химические превращения с

изменением степени окисления атомов удобно анализировать на основе сравнения редокс-потенциалов соответствующих окислительно-восстановительных полуреакций. Стандартная свободная энергия Гиббса таких реакций определяется разностью стандартных редокс-потенциалов ( $E^0$ ) окислителя и восстановителя:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nF(E_{Ox}^0 - E_{Red}^0) = -nFE^0,$$

где  $K$  – термодинамическая константа равновесия,  $n$  – число электронов, принимающих участие в редокс-процессе;  $F$  – константа Фарадея,  $E^0$  – ЭДС гальванического элемента в стандартных условиях, т.е. при температуре 25°C, давлении 1 атм и единичной активности всех участников редокс-процесса.

Согласно справочным данным,  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$  В и  $E^0(Mo^{VI}/Mo^{V}) = 0,48$  В. Расчет по выше приведенному уравнению показывает, что стандартная свободная энергия Гиббса реакции между  $Fe^{II}$  и  $Mo^{VI}$  положительна и составляет 28 кДж/моль. Поэтому следует сделать вывод, что окисление ионов двухвалентного железа молибдат-ионами в стандартных условиях термодинамически невозможно и поэтому при их взаимодействии более вероятно образование соединения состава  $Fe^{II}Mo^{VI}O_4$ . В литературе описана возможность синтеза такого соединения при длительной термической обработке смеси оксидов  $FeO$  и  $MoO_3$  в инертной атмосфере [4]. Получаемый продукт имеет черный цвет, что хорошо согласуется с наблюдаемым изменением окраски растворов при смешивании растворов солей  $Fe^{II}$  и  $Mo^{VI}$ . Вместе с тем, вывод о невозможности окисления ионов двухвалентного железа молибдат-ионами следует считать предварительным. Дело в том, что в растворах кроме активностей реагирующих ионов немаловажным параметром, влияющим на состав осадка, является также величина pH маточного раствора [5]. Поэтому представляет интерес оценить влияние кислотности среды на равновесие окислительно-восстановительной реакции между  $Fe^{II}$  и  $Mo^{VI}$ .

Как известно, ионы водорода могут быть участниками редокс-процесса и/или предопределять процессы гидролиза или протонизации частиц реагентов. В первом случае активности ионов водорода (или гидроксид-ионов) непосредственно входят под логарифм в уравнении Нернста и поэтому относительно сильно влияют на величины потенциалов полуреакций. Во втором случае влияние ионов водорода на потенциал опосредовано, так как изменение pH влияет на равновесные содержания окисленной и восстановленной форм данной редокс-пары. Анализ термодинамического равновесия в редокс-системе при изменении pH растворов удобно проводить с помощью диаграмм Пурбэ, которые представляют собой за-

## Термодинамическое равновесие системы Fe(II)Mo(VI). 1. Реакции окисления-восстановления и осаждения

висимость редокс-потенциалов от кислотности растворов при условии, что активности окисленной и восстановленной формы остаются равными единице.

На рис. 1 представлены диаграммы Пурбэ для молибдена(V,VI) и железа(II,III) в водных растворах. Диаграммы построены нами по уравнениям Нернста на основании справочных данных [6] для соответствующих полуреакций и с учетом констант устойчивости для гидроксилированных и протонированных форм молибдена(V,VI) и железа(II,III). Результаты расчетов для железа хорошо совпали с диаграммой Пурбе, приведенной в атласе [7]. Следует отметить, что для молибдена в этом справочнике представлены две диаграммы Пурбе, построенные на основании данных разных литературных источников о стандартном потенциале пары Mo(VI)/Mo(V): 0,48 и 1,05 В. Поэтому нами были проведены исследования по экспериментальному определению стандартного потенциала пары Mo(VI)/Mo(V). В качестве гальванического элемента использовали платиновый и хлорсеребряный электрод. Электроды помещали в свежеприготовленную эквимолярную смесь шести- и пятивалентного молибдена в 1 М растворе азотной кислоты ( $\text{pH}=0$ ). Установлено, что стандартный потенциал пары Mo(VI)/Mo(V) в этих условиях равен 0,48 В. Это значение  $E^{\circ}(\text{Mo(VI)}/\text{Mo(V)})$  использовали при расчете зависимости  $E(\text{pH})$  (рис. 1, кривая 2).

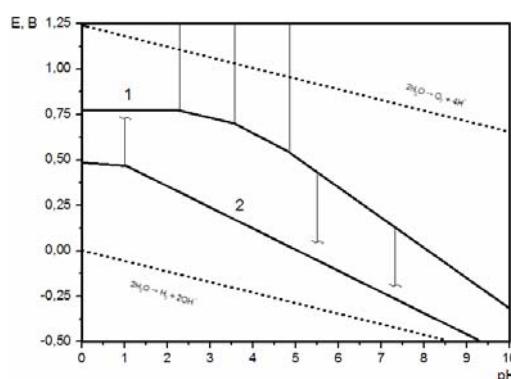


Рис. 1. Фрагменты диаграмм Пурбэ для Fe (кривая 1) и Mo (кривая 2)

Сравнение расчетных данных для железа и молибдена показывает, что в водных растворах с ростом pH потенциалы обеих редокс-пар (как Fe(III)/Fe(II), так и Mo(VI)/Mo(V)) закономерно уменьшаются. При этом линейные участки дан-

ных зависимостей  $E(\text{pH})$  характеризуются различными угловыми коэффициентами. Это различие обуславливает варьирование значения ЭДС в системе Fe(II)-Mo(VI) при изменении pH и, соответственно, влияет на величины  $\Delta G^{\circ}$  и константы равновесия реакции между Fe(II) и Mo(VI).

Результаты расчета константы равновесия окислительно-восстановительной реакции между Fe(II) и Mo(VI) в зависимости от pH растворов представлены на рис. 2. Найдено, что константа равновесия с ростом pH изменяется сложным образом, достигая своего наименьшего значения при  $\text{pH}=4,5$ . В логарифмической форме зависимость  $K(\text{pH})$  имеет вид пяти линейных участков с перегибами при pH, равных pH образования гидроксокомплексов железа  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2^+$  и  $\text{Fe(OH)}_3$ , а также pH образования катионной формы молибдат-ионов  $\text{MoO}_2\text{OH}^+$  (или  $\text{MoO}_2^{2+}$ ).

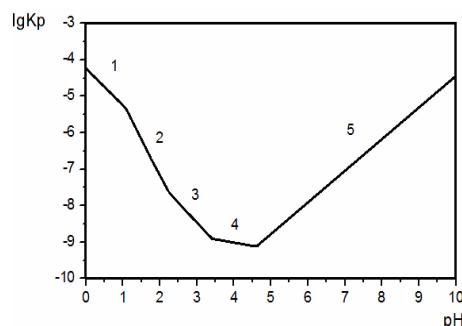


Рис. 2. Зависимость логарифма константы взаимодействия между Fe(II) и Mo(VI) от pH среды. Цифрами указаны уравнения реакций, приведенные в таблице

По нашему мнению, сложный характер зависимости  $K(\text{pH})$  объясняется тем, что изменение кислотности среды предопределяет изменение состава доминирующих в растворе форм гидроксокомплексов железа и молибдена. Изменение их составов обуславливает и изменение величин редокс-потенциалов. Например, для соединений молибдена наибольшая величина окислительно-восстановительного потенциала достигается в области низких значений pH, что обеспечивается редокс-парой  $\text{MoO}_2\text{OH}^+/\text{MoO}_2^+$ . Устойчивость протонированной формы молибдат-ионов с ростом pH быстро снижается и уже при  $\text{pH}>1,2$  значение окислительно-восстановительного потенциала определяется парой  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_2^+$ . Для ионов железа по мере протекания процесса гидролиза

### Окислительно-восстановительные реакции между ионами Fe(II) и Mo(VI)

№	Реакции	Интервал pH
1	$\text{MoO}_2\text{OH}^+ + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{MoO}_2^+ + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	$\leq 1,2$
2	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{MoO}_2^+ + \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,2–2,3
3	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{MoO}_2^+ + \text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	2,3–3,4
4	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{MoO}_2^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	3,4–4,7
5	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_2^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	$\geq 4,7$

значение окислительно-восстановительного потенциала закономерно снижается в ряду:  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2^+/ \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}$ . Это обусловлено последовательным увеличением степени закомплексованности ионов железа(III), что снижает равновесную концентрацию частиц  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе и вызывает снижение потенциала представленных пар при понижении кислотности среды.

В таблице представлены возможные уравнения реакций между Fe(II) и Mo(VI), записанные с учетом присутствия в растворе различных по составу гидроксокомплексов Fe(III) и протонированной формы Mo(VI). Следует отметить, что количество этих уравнений также равно пяти, как и линейных участков на зависимости  $\lg K(\text{pH})$ . Таким образом, все пять линейных участков зависимости  $\lg K(\text{pH})$  находят свое логическое объяснение и являются результатом изменения с ростом pH потенциалов редокс-пар  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  и  $\text{Mo(VI)/Mo(V)}$ .

Расчеты равновесных составов растворов с учетом изменения констант равновесия при уменьшении их кислотностей показали, что во всем изученном интервале pH в растворах присутствуют ионы Fe(III) и Mo(V) в количествах на три – четыре порядка меньше, чем ионов Fe(II) и Mo(VI). Очевидно, что при смешении относительно концентрированных растворов солей железа(II) и молибдена(VI) равновесные концентрации образуемых ионов Fe(III) и Mo(V) также будут закономерно увеличиваться и, начиная с некоторых их значений, станут достаточными для образования твердых фаз молибдата железа(III), гидроксида железа(III) и оксигидрооксида молибдена(V). По-видимому, такие реакции образования твердых фаз могут послужить причиной наблюдаемого экспериментально пролонгированного золеобразования при смешении солей железа(II) и молибдена(VI). Представляет интерес детально исследовать возможные реакции осаждения и определить термодинамическую вероятность образования в исследуемой системе гидроксидов и молибдатов железа(II, III), а также гидратированных оксидов Mo(V, VI).

#### *Реакции осаждения в системе $\text{Fe(II)}-\text{Mo(VI)}$*

Основные закономерности процессов осаждения малорастворимых солей удобно анализировать с помощью их диаграмм растворимостей, которые показывают концентрации насыщенных растворов как функции кислотности или содержания одного из ионов осадка. Результаты расчетов диаграмм растворимостей в координатах  $\lg S(\text{pH})$  для гидроксидов и молибдатов железа, молибденовой кислоты и оксигидрооксида молибдена(V) представлены на рис. 3. Из-за отсутствия справочных данных величины произведенных растворимости ряда соединений рассчитали на основании экспериментальных данных по

концентрациям их насыщенных растворов при температуре  $17 \pm 2^\circ\text{C}$ . Данные о растворимости  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  ( $3,4 \cdot 10^{-2}$  г/л при  $20^\circ\text{C}$ ) взяты из [8]. Авторы этой работы синтезировали  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  спеканием в инертной атмосфере эквимолярной смеси оксидов  $\text{FeO}$  и  $\text{MoO}_3$ . Установлено, что наилучшие совпадения между экспериментальными и расчетными данными на кривых  $\lg S(\text{pH})$  достигаются при следующих значениях произведений растворимости:  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{MoO}_4 = 2 \cdot 10^{-8}$ ,  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 10^{-13}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 = 10^{-16}$  и  $\text{MoO}_2(\text{OH}) = 10^{-15}$ .

Диаграмму растворимости для  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  рассчитывали по литературным данным о константах диссоциации молибденовой кислоты  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и данным автора [4] о растворимости  $\text{MoO}_3$  в водных растворах при различных pH растворов. В расчетах не учитывали растворимость молибденовой кислоты в сильнокислых средах из-за образования оксокатионов  $\text{MoO}_2^{2+}$ . При проведении расчетов учитывали только мономерные формы гидроксокомплексов железа и молибдат-ионов. Полагали, что процессы их полимеризации из-за относительно низких концентраций насыщенных растворов исследуемых осадков не влияют существенным образом на величины их растворимостей. Также пренебрегали возможным влиянием ионной силы исследуемых растворов. В расчетах использовали термодинамические константы диссоциации молибденовой кислоты и гидроксокомплексов железа, представленные в справочной литературе при нулевой ионной силе растворов, тогда как эксперименты по определению растворимости осадков проводили при ионной силе  $\sim 0,1$ . Следует также отметить, что диаграммы растворимости для  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  рассчитаны без учета процессов образования комплексных соединений ионов железа с молибдат-ионами. Поэтому растворимость  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  на рис. 3 несколько занижена в сильнокислых средах. Для  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{MoO}_4$  дополнительное увеличение растворимости по сравнению с расчетным данными следует ожидать также и в слабокислых средах.

Расчеты термодинамического равновесия реакций осаждения в системе  $\text{Fe(II)}-\text{Mo(VI)}$  показывают, что осаждение молибдата железа(II) с наибольшим выходом возможно только в слабокислых средах. В нейтральных и щелочных растворах осадок будет содержать примесь  $\text{Fe(OH)}_2$ . Границей термодинамического существования осадка  $\text{Fe(OH)}_2$  является кривая 3 на рис. 3. Поэтому при синтезе молибдата железа(II) следует использовать такие растворы соли железа, чтобы их концентрации и кислотности находились в области диаграммы растворимостей левее кривой 3. Так же следует учитывать, что молибдат-ионы в слабокислых растворах полимеризуются с образованием осадка  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (граница существования этого осадка очерчена кривой 5 на рис. 3). Смещение pH на диаграмме растворимости в кислую

область приведет к совместному осаждению с молибдатом железа(II) осадка  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

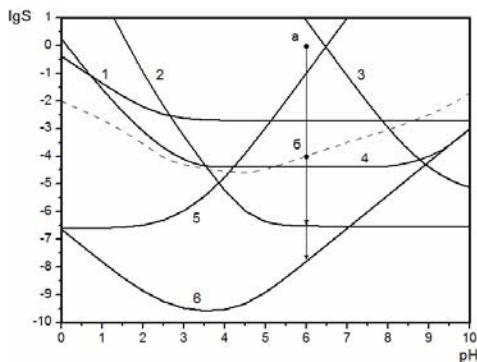


Рис. 3. Диаграммы растворимости:  $\text{MoO}_2(\text{OH})$  (1),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (2),  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (3),  $\text{FeMoO}_4$  (4),  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (5) и  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (6). (Пунктиром показан логарифм равновесных концентраций ионов Fe(III) и Mo(V), образующихся в результате реакции между 1 М растворами солей Fe(II) и Mo(VI))

Как отмечалось выше, в системе Fe(II)–Mo(VI) наряду с реакциями осаждения протекает реакция окисления ионов железа. На примере 1 М раствора соли железа(II) с  $\text{pH}=6$  (точка а на рис. 3) показано, что в условиях термодинамического равновесия в системе образуется порядка  $10^{-4}$  М ионов Fe(III) и Mo(V) (точка б). Согласно диаграммам растворимости  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (кривые 2 и 6), при такой концентрации Fe(III) в возможно образование как гидроксида, так и молибдата железа(III). Очевидно, что в условиях равновесия должна доминировать фаза  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , как наименее растворимая в данных условиях. Следует отметить, что связывание ионов Fe(III) в осадок в форме гидроксида и(или) молибдата приведет к смещению равновесия окислительно-восстановительной реакции между солями железа(II) и молибдена(VI). Таким образом, по мере образования осадков  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  степень превращения ионов Fe(II) будет непрерывно увеличиваться. Это означает, что термодинамически менее устойчивая фаза  $\text{Fe}^{II}\text{MoO}_4$  будет непрерывно растворяться до тех пор, пока не сравняются равновесные концентрации ионов Fe(III) в реакции окисления двухвалентного железа и в процессе растворения молибдата железа(III).

Следует отметить, что в растворе по мере окисления ионов Fe(II) также будут накапливаться ионы Mo(V). Их появление в растворах подтверждено нами экспериментально реакцией с роданид-ионами. В присутствии избытка фторид-ионов (как маскиранта для ионов трехвалентного железа) наблюдали образование окрашенного ком-

плекса пятивалентного молибдена с роданид-ионами. В начальный момент (до смещения равновесия ОВР вправо из-за связывания ионов Fe(III) в осадок) их концентрация составляет порядка  $10^{-4}$  М, что ниже величины растворимости оксигидроксида молибдена(V) (см. кривую 1 на рис. 3). Однако по мере роста концентрации пятивалентного молибдена будет достигнуто произведение растворимости  $\text{MoO}_2(\text{OH})$  и тогда связывание ионов  $\text{MoO}_2^+$  в осадок станет дополнительным фактором, смещающим равновесие реакции окисления ионов Fe(II) слева-направо. При наличии в растворах избытков молибдат-ионов конкурирующим процессом связывания ионов  $\text{MoO}_2^+$  также может быть реакция образования малодиссоциирующего изополисоединения — молибденовой сини<sup>1</sup>.

#### Выходы

Экспериментально установлено, что при смещении растворов сульфата железа(II) и молибдата аммония практически мгновенно образуется хорошо растворимое соединение, которое, по нашему мнению, следует рассматривать как гетерополикомплекс молибдата железа(II). Далее, через несколько часов, наблюдается образование золей и осадков переменного состава, которые со временем трансформируются в желтые осадки молибдата железа(III). Проведенные расчеты термодинамического равновесия системы Fe(II)–Mo(VI) показывают, что в растворах возможно частичное окисления ионов Fe(II) молибдат-ионами. Найдено, что равновесные концентрации продуктов реакции ионов Fe(III) и Mo(V) на три-четыре порядка меньше, чем концентрации ионов Fe(II) и Mo(VI). Вместе с тем, анализ равновесий процессов осаждения малорастворимых солей и гидроксидов железа(II,III) и молибдена(V,VI) показал, что в слабокислых и нейтральных растворах возможно непрерывное смещение равновесия окислительно-восстановительной реакции между ионами Fe(II) и Mo(VI). Такое смещение равновесия в сторону образования ионов Fe(II) и Mo(V) будет наблюдаться до тех пор, пока не сравняются их равновесные концентрации ионов в процессах окисления и растворения осадков молибдата железа(III) и оксигидроксида молибдена(V).

Для прогнозирования состава образуемых осадков и определения оптимальных условий синтеза контактной массы железо-молибденового катализатора на основе солей двухвалентного железа и гептамолибдата аммония представляет интерес экспериментально исследовать составы гетерополикомплексов молибдата железа(II) в зависимости от условий осаждения и извлечения из растворов продуктов реакции.

<sup>1</sup> Согласно литературным данным [9] молибденовые сини представляют собой соединения переменного состава, координационным атомом которых служит октаэдрическая группировка  $\text{Mo}^{VI}\text{O}_6^{6-}$  окруженная лигандами  $\text{Mo}^{V}\text{O}_2^+$ :  $n\text{MoO}_2^+ + \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Mo}^{VI}\text{O}_6(\text{Mo}^V\text{O}_2)_n]^{6-n+} + 4\text{H}^+$ .

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Шарыкин В. Что делать мелкому потребителю на фоне планов крупных производителей // Химия и бизнес. – 2007. – Т.81. – № 1(81). – С.17-19.
2. Накрохин Б.Г., Накрохин В.Б. Технология производства формалина из метанола. – Новосибирск, 1995. – 444 с.
3. Пат 448705 СССР, МПК 7 С 07 С 47/04, С 07 С 47/052. Способ окисления метилового спирта // Г.К. Боресков, Ю.Ю. Матрос, Ю.И. Луговской. – №793983; Заявл. 23.11.78; Опубл. 07.01.81 Бюллетень № 1. – 12 с.
4. Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970. – 440 с.
5. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
7. *Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic database.* // Geological Survey of Japan open file report № 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, research center for Deep Geological Environment, Naoto Takeno, may 2005.
8. Зеликман А.Н., Просенкова Т.Е. // Журн. неорган. химии. – 1961. – Т.6(1). – С.212.
9. Weinstock I.A. Homogenous-Phase Electron-Transfer Reactions of Polyoxometalates // Chem. Rev. – 1998. – № 98. – P.113-170.
10. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. – М., 1962. – 291 с.

Поступила в редакцию 28.05.2013