

УДК 66.097.3

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ Fe(II)–Mo(VI). 2. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

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

Спектрофотометрическим методом изомолярных серий установлены составы комплексных соединений, образующиеся при смешении растворов солей Fe(II) и Mo(VI). Осадки комплексов изучены методами гравиметрического, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Определена функциональная зависимость состава комплексов от pH растворов и мольного соотношения Mo/Fe. Проведен анализ химических превращений в системе Fe(II)–Mo(VI) и определены равновесные составы растворов и осадков.

Введение

Исследования термодинамического равновесия системы Fe(II)–Mo(VI) представляют интерес в связи с разработкой способа синтеза оксидного железо-молибденового катализатора конверсии метанола в формальдегид. Известный способ получения этого катализатора основан на совместном осаждении в сильноокислой среде молибдата железа с избытком триоксида молибдена [1]. Такой способ синтеза имеет целый ряд недостатков и не является оптимальным как технологически, так и экономически. По нашему мнению, устранить многие недостатки известной технологии возможно при использовании в качестве прекурсора солей двухвалентного железа. Как известно, гидролиз ионов Fe(II) протекает в более щелочном интервале pH, чем ионов Fe(III), что позволяет проводить реакцию осаждения молибдата железа в слабокислых растворах. При последующем прокаливании ионы двухвалентного железа будут окислены до трехвалентного состояния, что позволит получить высокоомогенную по фазовому составу контактную массу – молибдат железа(III) с избытком триоксида молибдена.

В предыдущем сообщении [2] нами на основании рассмотрения термодинамических диаграмм Пурбэ и диаграмм растворимостей была предложена вероятная схема химических превращений в системе Fe(II)–Mo(VI), которая включает реакции окисления-восстановления и осаждения. Вместе с тем было отмечено, что немаловажное значение в исследуемой системе имеют и реакции образования гетерополикомплексов молибдата железа(II). Анализ литературных данных показал, что закономерности обра-

зования таких соединений до сих пор мало изучены. Поэтому была поставлена задача детального исследования процессов комплексообразования в системе Fe(II)–Mo(VI), что и явилось целью данной работы.

В работе изучены составы образующихся в растворах координационных соединений железа(II) с молибдат-ионами. Полученные данные сопоставлены с результатами определения составов осадков, образуемых в исследуемых растворах при повышении концентрации солей прекурсоров. Проведены исследования по изучению влияния pH растворов на равновесные составы образуемых комплексных соединений. Доказана возможность применения полученных данных для прогнозирования состава осадков молибдатов железа и определения оптимальных условий синтеза контактной массы железо-молибденового катализатора на основе солей двухвалентного железа и гептамолибдата аммония.

Экспериментальная часть

Синтез гетерополикомплексов молибдата железа(II) проводили смешением растворов сульфата железа(II) и гептамолибдата аммония при заданной кислотности среды, температуре 15°C и непрерывном перемешивании пропеллерной мешалкой со скоростью вращения 300 мин⁻¹. Для приготовления растворов использовали реактивы FeSO₄·7H₂O и (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O квалификации х.ч. Корректирование кислотности среды осуществляли 1 М растворами серной кислоты и аммиака квалификации «ч.д.а.». Осадки комплексов высушивали при 110°C и прокачивали при температуре 500°C в течение 5 ч в токе азота.

Содержание железа и молибдена в осадках

определяли с использованием рентгенофлуоресцентного микрозонда РЭММА-102 и гравиметрическим методом. В качестве гравиметрических форм использовали Fe_2O_3 и PbMoO_4 [3]. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro в монохроматическом $\text{Cu-K}\alpha_1$ излучении с длиной волны $\lambda_{\alpha_1}=1,54056 \text{ \AA}$. Дифрактометр снабжен системой линейной коррекции с длиной волны $\lambda_{\alpha_2}=1,54433 \text{ \AA}$.

Результаты исследований и их обсуждение

Как известно [4], молибдат-ионы могут со многими катионами образуют координационные соединения, в которых они выступают как в роли монодентантных, так и в роли полидентантных лигандов, образуя гетерополианионы и изополианионы. Вместе с тем, сведения о молибдатных комплексах железа(II) практически отсутствуют, что связано, по-видимому, с неустойчивостью таких соединений. Эксперименты по смешению растворов солей Fe(II) и Mo(VI) показывают, что их комплексы образуются практически мгновенно. Образующиеся соединения имеют интенсивную черную или черно-коричневую окраску, в то время как сами ионы Fe^{2+} и MoO_4^{2-} практически не окрашены. Исследования светорассеивания растворов показали, что изначально они являются истинными и только через несколько часов наблюдается образование золя. На рис. 1 представлен пример электронного спектра поглощения раствора, полученного при смешивании 0,05 М растворов гептамолибдата аммония и сульфата железа(II) при мольном соотношении Fe/Mo=1:2 и pH=6,1. Измерения светопоглощения проводили через 15 мин после смешения растворов.

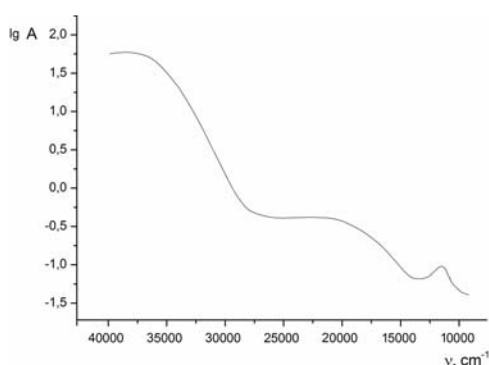


Рис. 1. Электронный спектр поглощения 0,05 М гетерополикомплекса молибдата железа(II) при мольном соотношении Fe/Mo=1:2 и pH=6,1

В спектре наблюдаются три полосы поглощения с максимумами при 11360, 22720 и 37030 cm^{-1} . В приближении теории кристаллического поля для катиона двухвалентного железа с электронной конфигурацией d^6 в слабом октаэдрическом кристаллическом поле характер-

ны шесть малоинтенсивных d-d переходов из основного ${}^5T_{2g}$ состояния в возбужденные состояния. Согласно диаграмме Танабе-Сугано [5], первая полоса поглощения в спектре рис. 1 с максимумом при 11360 cm^{-1} относится к разрешенному электронному переходу ${}^5E_g(D) \leftarrow {}^5T_{2g}$. Ее положение в спектре показывает, что поле молибдат-ионов действительно является слабым. С учетом точности измерений параметр расщепления орбитальных состояний в таком поле составляет 10000–15000 cm^{-1} .

К сожалению, зарегистрировать другие d-d переходы для катиона Fe^{2+} не удается из-за их низкой интенсивности. Эти переходы по причине изменения мультиплетности электронных уровней относятся к запрещенным и поэтому характеризуются относительно низкой интенсивностью. Также их присутствие в спектре исследуемого координационного соединения маскируется высокоинтенсивными полосами поглощения с максимумами при 22720 и 37030 cm^{-1} . Эти полосы поглощения в электронном спектре по причине своей высокой интенсивности следует отнести к полосам переноса заряда с лиганда на катион металла. По-видимому, первая полоса характеризует связь Fe-O, а вторая – связь Mo-O [6].

Исследования электронных спектров растворов молибдата железа в течение нескольких часов после синтеза комплекса показали, что его светопоглощение постепенно изменяется. На рис. 2 представлена динамика изменения светопоглощения первых двух полос электронного спектра молибдата железа с максимумами при 22720 и 11360 cm^{-1} .

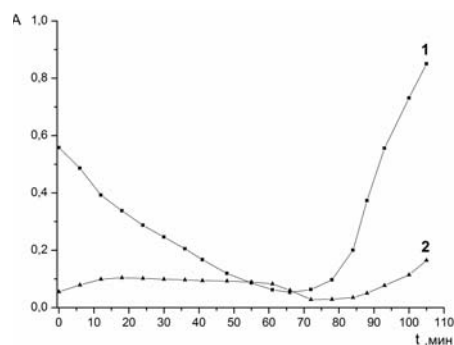


Рис. 2. Динамика изменения интенсивности полос поглощения с максимумами 22720 (1) и 11360 cm^{-1} (2) молибдата железа, полученного смешением 0,1 М растворов сульфата железа(II) и гептамолибдата аммония при мольном соотношении Fe/Mo=1:2 и pH=6,1

Как видно из рис. 2, интенсивность полосы d-d перехода (кривая 2) в течение 15 мин непрерывно возрастает, а затем выходит на линейный участок. Заметный излом при $t=15$ мин наблюдается и для кривой (1), показывающей

изменение во времени интенсивности полосы переноса заряда лиганд→катион. Такие временные зависимости интенсивностей полос поглощения хорошо объяснимы постепенным протеканием реакции образования молибдатного комплекса железа(II). По-видимому, в данных экспериментальных условиях реакция между ионами железа и молибдата завершилась через 15 мин после смешения их солей.

Дальнейшее изменение интенсивности полосы переноса заряда (рис. 2, кривая 1) можно объяснить постепенной перестройкой лигандного окружения катиона железа. Известно, например, что молибдат-ионы при соответствующей ориентации вокруг иона-комплексобразователя способны полимеризоваться с образованием изополианионов [4].

Через 60 мин динамика изменения интенсивностей обеих полос поглощения снова качественно изменяется, что может быть объяснено протеканием процесса внутрикомплексного окисления за счет переноса электрона с Mo(VI) на катион Fe²⁺ с образованием ионов Mo(V) и Fe³⁺. Этот вывод хорошо подтверждается фактом снижения интенсивности полосы d-d перехода ионов Fe²⁺, которая пропорциональна их концентрации в растворе. Как известно [5], электронные конфигурации d¹ для Mo(V) и d⁵ для Fe³⁺ характеризуется запретом электронных переходов по энергии и по спину, соответственно, что в свою очередь предопределяет отсутствие интенсивных характеристических полос поглощения в исследуемой части спектра. Поэтому экспериментально подтвердить образование ионов Mo(V) и Fe³⁺ на основании данных спектроскопических исследований не представляется возможным.

Последующие участки увеличения интенсивностей полос поглощения на рис. 2 сопровождаются увеличением светопоглощений во всем интервале длин волн, что может быть объяснено образованием золь малорастворимых молибдата железа(III) и гидроксида железа(III) [2]. Образование золь подтверждается рассеиванием светового потока по Тиндалю, а также соответствием интенсивности светопоглощений раствора в исследуемом интервале длин волн эмпирическому уравнению Геллера.

Таким образом, исследования динамики изменения электронных спектров показывают, что равновесие реакций образования молибдатных комплексов двухвалентного железа достигается через ~15 мин. Затем в течение часа наблюдается перестройка лигандного окружения иона-комплексобразователя Fe²⁺ с одновременным протеканием процесса внутрикомплексного окисления-восстановления. Видимые изменения состава комплекса наблюдаются примерно через 60 мин и заканчиваются образованием

коллоидного раствора. Окраска таких растворов со временем из черно-коричневой переходит в желто-коричневую, характерную для молибдата трехвалентного железа.

С целью исследования составов молибдатных комплексов железа(II) были проведены синтезы с применением концентрированных растворов солей железа и молибдена при различном их мольном соотношении. Полагали, что при использовании избытка молибдата аммония и в зависимости от условий проведения синтеза (прежде всего, концентрации солей и кислотности растворов) возможно образование координационных соединений с различным числом присоединенных лигандов в зависимости от pH среды. Получаемые осадки быстро отфильтровывали от раствора, промывали спиртом и высушивали при комнатной температуре в вакуумном эксикаторе. Методами гравиметрического анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии в полученных образцах определяли содержание молибдена и железа. Результаты таких исследований для серии синтезов с трехкратным мольным избытком молибдата аммония представлены на рис. 3 и 4.

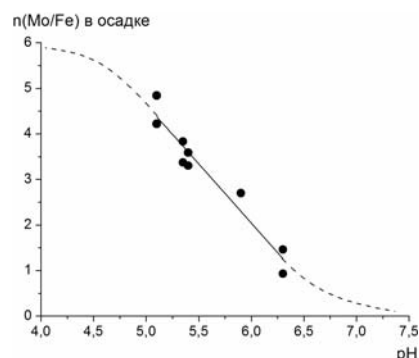


Рис. 3. Сопоставление мольного соотношения Mo/Fe в осадках молибдатов железа(II) с величинами pH маточных растворов при исходном мольном соотношении Mo/Fe=3:1

При сопоставлении экспериментально найденных мольных соотношений молибдена и железа в изученных осадках с величинами pH маточных растворов установлено, что с ростом pH растворов содержание молибдена в осадках монотонно снижается (рис. 3). Согласно теоретическим представлениям о равновесиях реакций образования комплексов состава $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_m(\text{MoO}_4)_n]$ подобные зависимости имеют S-образный характер, показанный на рис.3 пунктирной линией. Экстраполяция данных рис.3 до $n=6$ и $n=0$ показывает, что молибдатный комплекс железа(II) состава $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MoO}_4)_6]^{10-}$ образуется при $\text{pH} < 4$, а при $\text{pH} > 7$ наиболее термодинамически устойчивой в данной системе является осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Данные рис. 3 позволяют прогнозировать составы осадков молибдата железа при заданном рН маточного раствора для начального соотношения Mo/Fe=3:1. Очевидно, что варьирование соотношения Mo/Fe при смешении солей наряду с кислотностью растворов также позволяет изменять состав осадков, что представляется удобным приемом при разработке способа синтеза контактной массы молибдата железа с заданным соотношением Mo/Fe. На рис. 4 представлены результаты исследований составов осадков молибдата железа, полученных при смешении солей молибдена и железа в соотношениях от 2 до 4 при постоянном значении рН маточного раствора. Как следует из этих данных, между соотношением количеств молибдена и железа в маточном растворе и в осадке наблюдается линейная корреляция, что свидетельствует в пользу предложенной выше гипотезы о составе образующихся соединений.

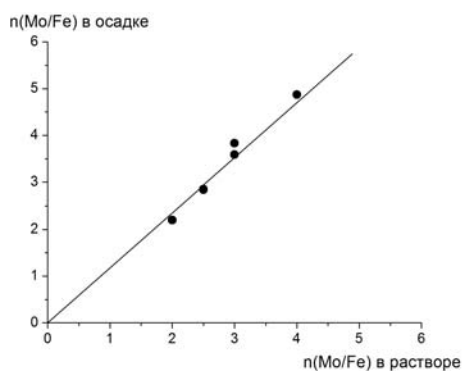


Рис. 4. Сопоставление мольных соотношений Mo/Fe в растворе и в осадке молибдатов железа при рН=5,4

Поскольку исследуемые комплексы и их прекурсоры характеризуются различными электронными спектрами, то представляется возможным определить составы растворенных комплексных соединений молибдата железа(II) спектрофотометрическим способом. На рис. 5 представлены результаты исследования состава комплексов методом изомолярных серий. Серию растворов, в которых сумма мольных долей железа и молибдена выдерживалась постоянной, готовили смешением разбавленных (не более 0,1 М) растворов солей Fe(II) и Mo(VI). Поскольку составы комплексов зависят от кислотности среды, то совместно с измерениями светопоглощения получаемых растворов параллельно измеряли значения их рН. Все измерения проводили через 15 мин после смешения растворов, что позволило исследовать процесс комплексообразования без влияния процессов золеобразования и осаждения молибдата железа(III). При проведении измерений не использовали буферные растворы, чтобы исключить их возможное влияние на составы исследуемых комплексов.

На основании полученных данных были построены графики зависимостей светопоглощения растворов от их рН. Полученные зависимости $A(\text{pH})$ при заданном мольном соотношении железа и молибдена использовали для определения величин светопоглощения при требуемых значениях рН. Согласно методу изомолярных серий, точки перегибов на графиках в координатах «светопоглощение – мольное соотношение Mo/Fe» (рис. 5) соответствуют составу растворенного комплексного соединения.

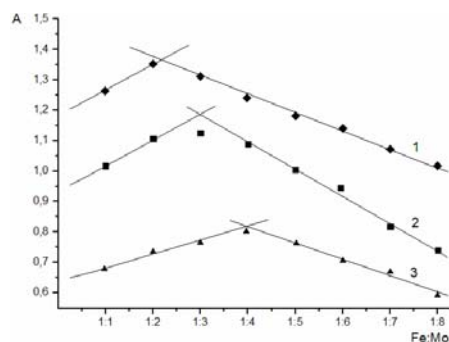


Рис. 5. Сопоставление значений светопоглощений растворов молибдатов железа(II) с мольным соотношением железа и молибдена при рН 6,1 (1), 5,6 (2) и 5,2 (3)

Согласно данным рис. 5, при разных значениях рН в растворах образуются молибдатные комплексы железа(II) с различным содержанием молибдат-ионов. Сопоставление данных рис. 5 и рис. 3 показывает, что точки перегибов линейных участков изомолярных серий наблюдается при таких же мольных соотношениях железа к молибдену, что и в осадках, полученных при тех же значениях рН. Такое совпадение позволяет заключить, что составы растворенных координационных соединений хорошо совпадают с составами их осадков, полученных при тех же значениях рН.

Для качественного анализа фазового состава полученных осадков были проведены исследования методом рентгенофазового анализа. На рис. 6 представлен пример дифрактограммы образца, полученного при исходном мольном соотношении Mo/Fe=3:1, рН=5,6 и высушенного при комнатной температуре в вакуумном эксикаторе.

Сопоставление рис. 6 со справочными данными позволило установить присутствие фазы изополисоединения молибденовой сини состава $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (PDF2 №00-080-0756). Присутствующие на дифрактограмме дополнительные рефлексии по параметрам кристаллической решетки близки к координационному соединению состава $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)_6]$ (PDF2 № 00-004-0610), однако интенсивности и положение отдельных рефлексов несколько отлича-

ются от приведенного соединения. Это может свидетельствовать о некоторых отличиях в кристаллографическом и химическом строении определяемого соединения от эталонных рефлексов сличаемого соединения. По нашему мнению такое отличие объясняется тем, что центральным атомом координационного соединения выступает катион двухвалентного, а не трехвалентного железа.

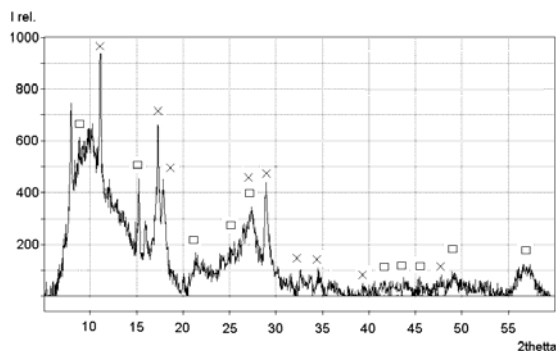


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма образца осадка молибдата железа, полученного при мольном соотношении Mo/Fe=3:1 и pH=5,6:
 \square – $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, \times – $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4)_6]$

Присутствие фазы молибденовой сини свидетельствует, что при синтезе и высушивании осадка в нем протекают реакции окисления-восстановления с образованием пентавалентного молибдена [2]. Как известно [7], молибденовые сини образованы шести- и пентавалентным молибденом и являются соединениями непостоянного состава. Расчеты термодинамического равновесия реакций окисления-восстановления в системе Fe(II)–Mo(VI) показали возможность частичного окисления ионов Fe(II) ионами Mo(VI). В слабокислых растворах при эквимольном соотношении железа и молибдена равновесные концентрации ионов Fe(III) и Mo(V) на три-четыре порядка меньше, чем равновесные концентрации ионов Fe(II) и Mo(VI). Однако, из-за непрерывного смещения равновесия реакции окисления в системе могут накапливаться относительно большие количества ионов Fe(III) и Mo(V) [2].

После прокаливания образца при 500°C в течении 5 ч в токе азота его цвет изменяется с черно-коричневого до желто-зеленого. Дифрактограмма такого образца представлена на рис. 7.

Анализ дифрактограммы показал, что в процессе прокаливании происходит образование молибдатов двухвалентного ($2\theta=23,00$; $26,15$; $31,62$; $36,33$) и трехвалентного железа ($2\theta=20,44$; $25,70$; $26,18$; $30,18$; $38,95$). Оксидные соединения молибдена представлены в виде фазы оксида молибдена MoO_3 ($2\theta=23,31$; $27,31$; $33,53$; $39,65$)

и незначительных примесных включений смешанных оксидов молибдена состава Mo_4O_{11} ($2\theta=21,31$; $27,31$; $32,78$; $34,66$) и Mo_9O_{25} ($2\theta=24,85$; $38,87$; $48,31$; $54,11$), образование которых вероятно происходит при термической обработке молибденовых синей. Присутствие рефлексов FeMoO_4 , сравнимых по интенсивности с рефлексами $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, а также низкая интенсивность рефлексов смешанных оксидных соединений молибдена свидетельствуют о протекании процессов окисления-восстановления между ионами железа и молибдена в твердой фазе в процессе ее прокаливании в атмосфере азота.

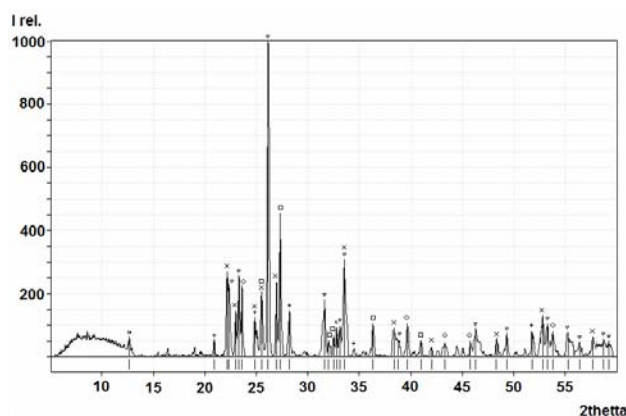
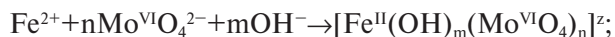


Рис. 7. Дифрактограмма образца контактной массы прокаленной в течение 5 ч в токе азота:
 ∇ – MoO_3 ; \times – $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; \square – FeMoO_4 ; $|$ – Mo_9O_{25} ;
 $+$ – Mo_4O_{11}

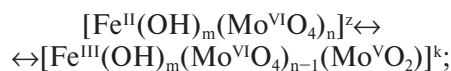
Выводы

Экспериментально и теоретически доказано, что в системе Fe(II)–Mo(VI) возможны химические реакции трех типов: комплексообразования, окисления-восстановления и осаждения:

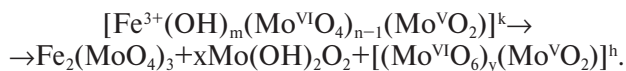
1. Образование комплексных соединений двухвалентного железа с молибдат-ионами:



2. Внутрикмплексное окисление координированного железа(II):



3. Реорганизация комплекса и образование фаз молибдата железа, гидратированного триоксида молибдена и молибденовой сини:



На первом этапе при смешении растворов солей железа(II) и молибдена(VI) относительно

быстро образуются гетерополикомплексы молибдата железа(II). Исследования динамики изменения электронных спектров показывают, что равновесие реакций их образования в 0,1 М растворах достигается примерно через 15 мин. Затем в течение часа наблюдается перестройка лигандного окружения иона Fe²⁺ с одновременным протеканием процесса внутрикомплексного окисления-восстановления. Видимые изменения состава комплекса наблюдаются примерно через 60 мин и заканчиваются образованием коллоидного раствора.

Впервые изучены составы гетерополикомплексов молибдата железа(II) в зависимости от рН маточных растворов и исходного мольного соотношения железа и молибдена. Установленные корреляции позволяет прогнозировать составы осадков молибдата железа, что позволяет целенаправленно проводить синтез контактной массы железо-молибденового катализатора с заданным соотношением Mo/Fe.

Методом РФА доказано, что прокаливание осадков, полученных смешением солей железа(II) и молибдена(VI), даже в инертной атмосфере сопровождается частичным окислением двухвалентного железа шестивалентным молибденом с образованием фаз молибдата железа, гидратированного триоксида молибдена и молибденовой сини.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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; Оpubл. 07.01.81 – Бюл. № 1. – 12 с
2. Термодинамическое равновесие системы Fe(II)–Mo(VI). 1. Реакции окисления-восстановления и осаждения / Калашников Ю.В., Костынюк А.О., Калашникова А.Н., Николенко Н.В. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 4. – С.101-106.
3. Дьмов А.М. Технический анализ. – М.: Metallurgy, 1964.- 338 с.
4. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. – Новосибирск: Наука, 1990. – 232с.
5. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. – М.: Химия, 1976. – 351 с.
6. Хидекель М.Л., Булатова А.В. Успехи химии комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей. – Черноголовка, 1986. – 219 с.
7. Weinstock I.A. Homogenous-Phase Electron-Transfer Reactions of Polyoxometalates // Chem. Rev. – 1998. – № 98. – P.113-170.

Поступила в редакцию 30.08.2013