

Для цитирования:

Матвейчук Ю.В. ИК-Фурье-спектроскопическое исследование растворов вольфрамата и молибдата натрия в широком диапазоне рН. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 56–63.

For citation:

Matveichuk Yu.V. FTIR-spectroscopic investigation of sodium tungstate and sodium molybdate solutions in wide range of pH. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 56–63.

УДК: 543.422.3-74:546.776:546.786

Ю.В. Матвейчук

Юлия Владимировна Матвейчук

Кафедра аналитической химии, Белорусский государственный университет, химический факультет, ул. Ленинградская, 14, Минск, Республика Беларусь, 220030

E-mail: yu_matveychuk@mail.ru

ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ВОЛЬФРАМАТА И МОЛИБДАТА НАТРИЯ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ рН

Методом ИК-Фурье-спектроскопии изучены водные растворы Na_2WO_4 и Na_2MoO_4 с концентрацией 0,1 моль/л в широком интервале значений фактора кислотности Z (рН). Установлено, что гидролитические и поликонденсационные процессы протекают более глубоко в растворах вольфрама натрия.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, молибдат натрия, вольфрамат натрия

UDC: 543.422.3-74:546.776:546.786

Yu.V. Matveichuk

Yulya V. Matveichuk

Department of Analytical Chemistry, Belorussian State University, Chemical Faculty, Leningradskaya st., 14, Minsk, 220030, Republic of Belarus

E-mail: yu_matveychuk@mail.ru

FTIR-SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF SODIUM TUNGSTATE AND SODIUM MOLYBDATE SOLUTIONS IN WIDE RANGE OF pH

A FTIR spectroscopic study of aqueous solutions of sodium tungstate and molybdate (solution concentration was 0.1 mol/l) over a wide pH range (factor (level) of acidity Z , $Z = C(\text{H}^+)/C(\text{WO}_4^{2-})$ or $Z = C(\text{H}^+)/C(\text{MoO}_4^{2-})$) was carried out. In solutions of sodium tungstate complex frequency band at 885-865 cm^{-1} corresponding to the stretching vibrations $\nu(\text{W-O-W})$ was fixed. The frequency bands of 1720-1700 cm^{-1} , 990, 985 and 1025 cm^{-1} corresponding to bending vibrations $\delta(\text{W-OH})$ were fixed that indicates a significant change in composition of the solution as a result of hydrolytic and polycondensation processes. The sodium molybdate solution has not bands corresponding to the stretching vibrations $\nu(\text{Mo-O-Mo})$. Only the characteristic bands of the deformation vibrations $\delta(\text{Mo-OH})$ were recorded. The low intensity complex band in the area of 885-865 cm^{-1} corresponding to the stretching vibrations $\nu(\text{W-O-W})$ even for freshly prepared 0.1 mol/l sodium tungstate

solution was appeared as well as the band at 1720-1700 cm^{-1} attributed to deformation vibrations $\delta(\text{W-OH})$ that indicates a fast change in the solution composition. For solutions of sodium molybdate bands of stretching vibrations $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ are fixed at a pH less than 6 after standing for several days. With Hydra/Medusa program diagrams of distribution of molybdate and tungsten particle depending on the pH were calculated. In relatively dilute solutions, the diagrams received with Hydra/Medusa program showed the only protonated (monomeric) form of molybdate ions, where as in the sodium tungstate solution until pH of 9 $\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$ and $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ particles exist that agrees with the results of IR spectroscopy. The results of IR spectroscopy and modeling with Hydra/Medusa program will be used to support the pH operating range for molybdate and tungstate-selective electrodes, since they are an important feature of any analytical ion-selective electrodes. For tungstate-selective electrode it is necessary to maintain the pH less than 9, for molybdate-selective electrode less than 8 (with dilute ammonia). Considering the changes in the composition of sodium molybdate and tungstate solutions, for the design of molybdate and tungstate-selective electrodes the freshly prepared solutions have to be only used, rather than stored for more than two days.

Key words: IR spectroscopy, sodium molybdate, sodium tungstate, equilibrium, ion-selective electrodes

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрам, молибден и их соединения широко применяются в промышленности, в связи с чем увеличивается их содержание в сточных водах и, как следствие, в природных объектах. Соединения молибдена в высшей степени окисления (VI) являются токсичными (ПДК в водоемах 0,5 мг/л), поэтому с этой точки зрения своевременный контроль за содержанием молибдена (VI) в сточных водах и природных объектах является важной экологической задачей. Считается, что соединения вольфрама (VI) являются менее токсичными.

Наиболее часто для определения молибдена используют колориметрический роданидный метод, имеющий высокую точность, но непригодный для определения молибдена (VI) в присутствии окрашенных ионов и вольфрама (VI), что предполагает введение дополнительных операций, а это, в свою очередь, затрудняет и замедляет анализ.

Физико-химические методы определения молибдена (VI) и вольфрама (VI) используются редко, т.к. предполагают использование дорогостоящего оборудования (атомно-эмиссионный или атомно-абсорбционный спектрометры), что не всегда экономически обоснованно. Из большого числа физико-химических методов анализа ионметрии относится к наиболее простым и доступным в аппаратурном оформлении методам анализа.

Однако, разработка ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , сопряжена с определенными трудностями, связанными со сложным строением соединений вольфрама и молибдена в растворе, а также изменением этого строения, т.к. возможно образование различных изо-

и полисоединений [1], в связи с чем оказывается затруднительным определение концентрации MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} -ионов, надежное получение аналитических характеристик этих ИСЭ и длительного срока эксплуатации ИСЭ.

В современных работах [2-4] по созданию MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} -ИСЭ не приводится информации о состоянии молибдена (VI) и вольфрама (VI) в растворе и его влиянии на работу ИСЭ. Кроме того, приведенные в [2-4] рабочие диапазоны pH для таких ИСЭ (5,0-7,0; 6,0-9,0; 5,4-10,5) вызывают некоторые сомнения, поскольку кислая среда способствует полимеризации MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} -ионов.

Вместе с тем, нами совместно с кафедрой аналитической химии БГУ (Минск) предпринята попытка создания MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} -ИСЭ на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Для более успешного развития этого направления необходимо детальное изучение состояния MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} -ионов в водном растворе в зависимости от pH.

В работах [1, 5-7] для исследования водных растворов Na_2WO_4 и Na_2MoO_4 чаще всего использовался метод кислотно-основного потенциометрического титрования, по результатам которого и с помощью математического моделирования предлагались многочисленные уравнения, описывающие равновесия в растворах, а также вероятностные структуры различных полиионов.

В работе [5] методом pH-потенциометрического титрования изучено состояние молибдат-ионов в солянокислом растворе в диапазоне pH от 1,9 до 7,0. Обзорная информация о состоянии молибдат-ионов в растворах с pH от 0,2 до 6,5 в широком диапазоне концентраций (от 0,1 до

$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), о полисоединениях Mo(VI) и W(VI) приведена в [6, 7].

Большое число работ [8-13] посвящено изучению кристаллических молибдат-, вольфраматсодержащих соединений: молибдатов тербия, лантана, эрбия [8, 9]; гетерополисоединений $Ni_{1,5}H[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 12,5H_2O$ и $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$ [10]; изополивольфраматов кальция $Ca_5(HW_7O_{24})_2 \cdot 16H_2O$ и $Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ [11]; гетерополигексавольфрамоникелатов (II) европия и лютеция [12]; гетерополигексавольфрамоникелатов (II) и паравольфраматов кобальта (II) [13] методами ЭПР, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, ДТА, ИК-спектроскопии [14].

Информация по ИК-спектроскопическому исследованию водных растворов представлена не столь широко.

В [15] приводятся данные по электролитическим свойствам растворов Na_2MoO_4 , изученным с помощью электромембранной обработки растворов и кондуктометрии в сочетании с ИК-спектроскопией, что предполагает наличие большего набора приборов и более сложной подготовки перед ИК-спектрометрическими определениями, что не всегда целесообразно.

Данное ИК-спектроскопическое исследование необходимо для определения рабочих диапазонов pH для MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} -ИСЭ и их теоретического обоснования, т.к. они являются важной аналитической характеристикой любых ИСЭ. В качестве метода исследования была выбрана достаточно экспрессная и информативная ИК-спектроскопия. Записывали ИК спектры для 0,1 моль/л растворов в очень широком диапазоне pH по оригинальной методике [16]. Эта концентрация является верхним порогом, при котором ведутся работы с MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} -ИСЭ и которая представляет наибольший интерес, т.к. согласно [1] с увеличением концентрации MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} возрастает вероятность образования полиионов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ИК спектры водных растворов регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в диапазоне волновых чисел $2300-500 \text{ см}^{-1}$ и обрабатывали с помощью прикладной программы СпектраЛЮМ (спектральное разрешение 1 см^{-1}).

Для записи ИК спектров использовали экспрессную методику [16]. Суть метода состоит в регистрации фонового спектра матрицы-носителя (полимерная пленка, прозрачная в ИК диапазоне),

регистрации спектра образца, нанесенного на матрицу-носитель, и получении спектра исследуемого вещества по разности двух вышеуказанных спектров. Пленка должна иметь микрорельеф с глубиной не более 25 мкм на одной стороне. Для записи ИК спектров водных растворов тонкую пленку раствора помещали между листами полимерной пленки, которые, в свою очередь, зажимали между пластинками-магнитами с круглыми отверстиями, помещаемыми по ходу светового луча.

Использовали следующие вещества: молибдат натрия 2-водный «ч.д.а.», вольфрамат натрия 2-водный «х.ч.», соляная кислота «х.ч.». Хлорид-ионы из соляной кислоты не дают в исследуемом диапазоне частот характеристических полос. ИК спектры записывали для свежеприготовленных растворов Na_2WO_4 и Na_2MoO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отнесение найденных колебательных частот проводили, исходя из известных принципов [17] и некоторых экспериментальных данных, приведенных в работах [5, 8-15, 18, 19]. На рис. 1 представлены ИК спектры растворов Na_2WO_4 , кристаллического $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и их расшифровка (табл. 1).

Следует отметить, что в системах $H^+ - MoO_4^{2-} (WO_4^{2-}) - H_2O$ кислотность среды правильнее характеризовать не величиной pH, а степенью кислотности Z ($Z = C(H^+)/C(MoO_4^{2-})$), т.к. pH является функцией не только Z , но и констант диссоциации протонированных форм, температуры, концентрации и др. Напротив, Z – величина независимая и может с большей точностью задаваться непосредственно в ходе эксперимента [1].

Из полученных результатов видно (рис. 1, табл. 1), что даже в свежеприготовленном 0,1 моль/л растворе Na_2WO_4 проявляются сложные полосы низкой интенсивности в области $885-865 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям $\nu(W-O-W)$, а также полоса в области $1720-1700 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям $\delta(W-OH)$, что указывает на изменение состава раствора в результате гидролитических и поликонденсационных процессов.

В ИК спектрах (рис. 1 (10, 11)) не зафиксировано полос в диапазоне $865-885 \text{ см}^{-1}$, относящихся к $\nu(W-O)$ в мостиковых группах $W-O-W$. В ИК спектре (рис. 1 (9)) полоса 870 см^{-1} проявляется очень слабо. Согласно [1] при pH менее 4,5 в растворе образуются частицы со следующим строением $W(OH)_6$, а при pH менее 2,5 – $WO_3 \cdot nH_2O$, т.е. разрушаются полиионные структуры.

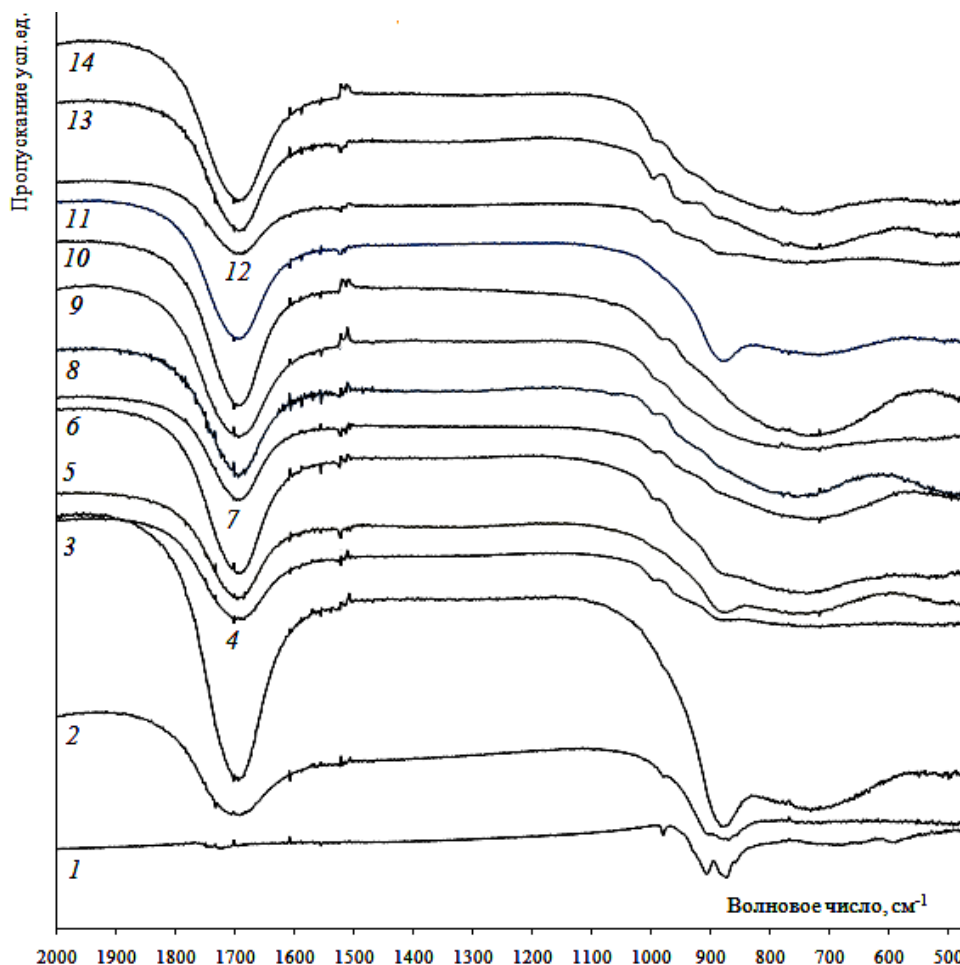


Рис. 1. ИК спектры кристаллического $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), 2 – 0,1 моль/л (pH = 9,19) и 0,1 моль/л растворов: 3 – Z = 0,25 (pH = 8,96), 4 – Z = 0,5 (pH = 8,80), 5 – Z = 0,75 (pH = 8,26), 6 – Z = 1,0 (pH = 8,13), 7 – Z = 1,14 (pH = 7,89), 8 – Z = 1,29 (pH = 7,48), 9 – Z = 1,42 (pH = 5,97), 10 – Z = 1,67 (pH = 4,54), 11 – Z = 2,0 (pH = 2,20); 0,2 моль/л растворов: 12 – Z = 0,5 (pH = 8,86), 13 – Z = 1,0 (pH = 8,20), 14 – Z = 1,14 (pH = 7,94)

Fig. 1. IR spectra of crystalline $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), 2 – 0.1 mol/l (pH = 9.19) and 0.1 mol/l solutions: 3 – Z = 0.25 (pH = 8.96), 4 – Z = 0.5 (pH = 8.80), 5 – Z = 0.75 (pH = 8.26), 6 – Z = 1.0 (pH = 8.13), 7 – Z = 1.14 (pH = 7.89), 8 – Z = 1.29 (pH = 7.48), 9 – Z = 1.42 (pH = 5.97), 10 – Z = 1.67 (pH = 4.54), 11 – Z = 2.0 (pH = 2.20); 0.2 mol/l solutions: 12 – Z = 0.5 (pH = 8.86), 13 – Z = 1.0 (pH = 8.20), 14 – Z = 1.14 (pH = 7.94)

Таблица 1
Характеристика ИК спектров кристаллического $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и растворов Na_2WO_4 при различных значениях Z*
Table 1. Characteristic of IR spectra of crystalline $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Na_2WO_4 solutions for various values of Z*

Образец	Полосы, cm^{-1}	Отнесение	Лит.
1-14	1720, 1700, 1690 оч. сил.	$\delta(\text{W}-\text{OH})$	[7, 8]
11	1025 (перегиб)		
4-9, 13, 14	990, 985 сл., оч. сл., 985 (плечо)	$\delta(\text{W}-\text{OH})$	[9, 10]
1-3, 10, 12	965, 960 ср. или оч. сл.	$\nu(\text{W}=\text{O})$	[7-11]
1, 13, 14	950 (перегиб)		
1, 4-10, 13, 14	925 (оч. сл., плечо), 930, 935 оч. сл.	$\nu_1(\text{WO}_4^{2-})$	[6]
1, 2	910 ср., сл.		

1	885 (перегиб)	$\nu(\text{W}-\text{O})$ в мостиковых группах $\text{W}-\text{O}-\text{W}$	[1, 6-12]
1-9, 12-14	880, 870, 865 ср., сл.		
1, 2	854, 847 (плечо)	$\nu_3(\text{WO}_4^{2-})$	
1	580 сл.	$\nu(\text{W}-\text{O})$ в мостиковых группах $\text{W}-\text{O}-\text{W}$	[8-11]

Примечание: *Z – фактор (степень) кислотности, $Z = \text{C}(\text{H}^+)/\text{C}(\text{WO}_4^{2-})$
 Note: *Z – factor (level) of acidity, $Z = \text{C}(\text{H}^+)/\text{C}(\text{WO}_4^{2-})$

Результаты моделирования равновесий в растворе Na_2WO_4 с помощью программы «Hydra/Medusa» [20] представлены на рис. 2.

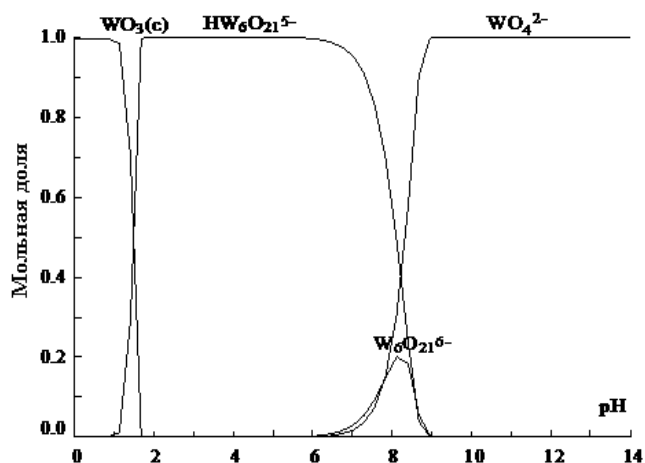


Рис. 2. Диаграмма распределения вольфраматсодержащих частиц в растворе Na_2WO_4 ($C=0,1$ моль/л) в координатах мольная доля – pH раствора

Fig. 2. The distribution diagram of tungsten-containing particles in Na_2WO_4 solution ($C = 0.1$ mol/l) in the coordinates of the mole fraction – pH

Диаграмма распределения (рис. 2) построена исходя из имеющихся в базе данных программы констант образования вольфраматсодержащих частиц. Видно, что при pH более 9,0 в растворе доминируют ионы WO_4^{2-} , при pH менее 9,0 в растворе накапливаются полианионы $\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$ и их протонированная форма $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$, что в ИК спектрах находит отражение в появлении полос, характерных для валентных колебаний $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$, а также полос 990, 985, 1025 cm^{-1} , характерных для деформационных колебаний $\delta(\text{W}-\text{OH})$.

В работе [1] сообщается, что существование моновольфрамат-ионов возможно только при pH более 10, однако при работе с MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} -ИСЭ на основе высших ЧАС следует избегать подщелачивания (особенно растворами NaOH или KOH), поскольку это способствует поглощению CO_2 .

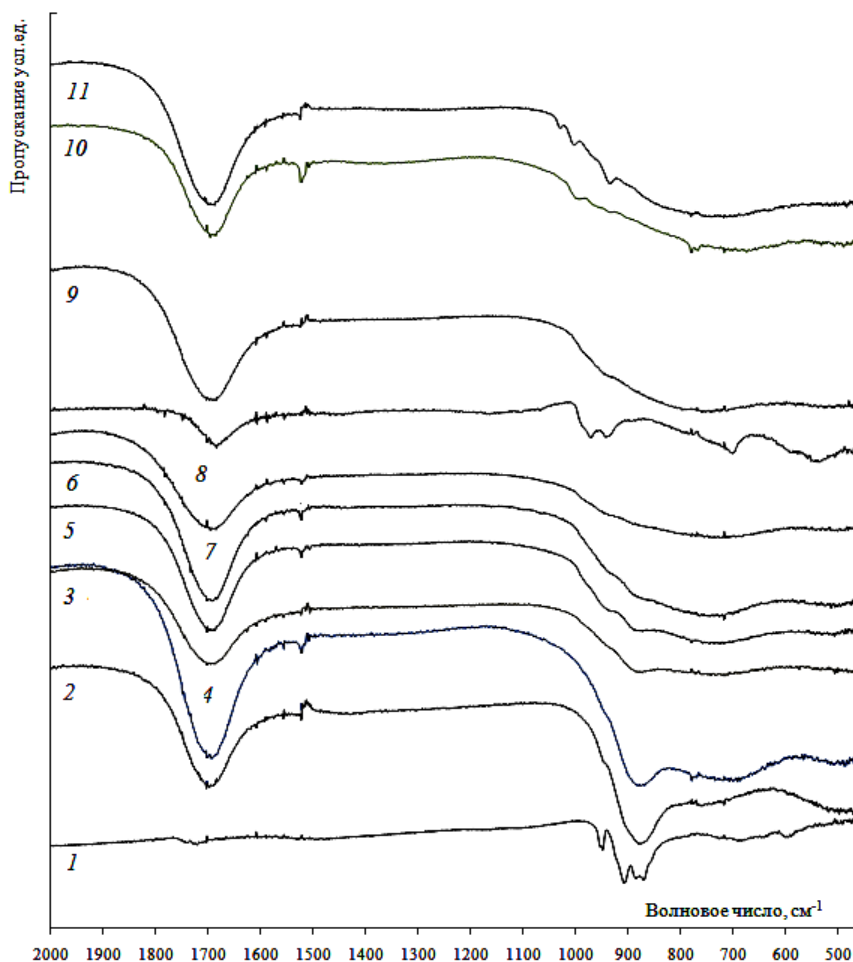


Рис. 3. ИК спектры кристаллического $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и 0,1 моль/л растворов: 2 – pH=9,26, 3 – Z = 0,25 (pH=7,70), 4 – Z = 0,5 (pH=7,26), 5 – Z = 0,75 (pH=6,93), 6 – Z = 1,0 (pH=6,59), 7 – Z = 1,14 (pH=6,29), 8 – Z = 1,29 (pH=5,80) – старение в течение 5 суток, 9 – Z = 1,42 (pH=5,17), 10 – Z = 1,67 (pH=3,48), 11 – Z = 2,0 (pH=2,16)

Fig. 3. IR spectra of crystalline $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) and 0.1 mol/l solutions: 2 – pH=9.26, 3 – Z = 0.25 (pH=7.70), 4 – Z = 0.5 (pH=7.26), 5 – Z = 0.75 (pH=6.93), 6 – Z = 1.0 (pH=6.59), 7 – Z = 1.14 (pH=6.29), 8 – Z = 1.29 (pH=5.80) – the aging for 5 days, 9 – Z = 1.42 (pH=5.17), 10 – Z = 1.67 (pH=3.48), 11 – Z = 2.0 (pH=2.16)

Карбонаты оказывают сильное мешающее влияние на определение ионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} .

На рис. 3 представлены ИК-спектры растворов Na_2MoO_4 , кристаллического $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и их расшифровка (табл. 2).

В спектрах кристаллических $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, 3) не зафиксировано высокоинтенсивных полос деформационных колебаний кристаллизационной воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ в области около $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ [17], что указывает на структурный характер воды в исходных солях.

Сообщается [1], что в относительно разбавленных растворах наблюдаются только протонированные (мономерные) формы молибдена (VI), что согласуется с диаграммой распределения молибдатсодержащих частиц (рис. 4) и результатами ИК-спектроскопии (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2

Характеристика ИК спектров кристаллического $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и растворов Na_2MoO_4 при различных значениях Z^*

Table 2. Characteristic of IR spectra of crystalline $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Na_2MoO_4 solutions for various values of Z^*

Образец	Полосы, см^{-1}	Отнесение	Лит.
1-11	1700 оч. сил., 1720 сл., шир.	$\delta(\text{Mo-OH})$	[14]
8, 10, 11	1030 ср., 1025, 1020 сл.		
4, 5, 8, 10, 11	1000, 985 сл., 990 ср.		
10, 11	970 оч.сл.		
1, 10	950 дуплет	$\nu_1(\text{MoO}_4^{2-})^{**}$	[6, 15]
1-11	925, 938, 930 сл., оч.сл., плечо		
1	904 сил.	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$	[14]
8	885		
1-6	865 сил., сред., сл.	$\nu_3(\text{MoO}_4^{2-})$	[6, 15]
1	853 оч.сл.		
1, 8	700, 680	$\nu(\text{Mo-O})$ искаженного тетраэдра MoO_4^{2-}	[17]
1, 8	635, 600, 586, 550 сл., ср.	Либрационные колебания воды***	[6]

Примечание: Z^* – фактор кислотности, $Z=C(\text{H}^+)/C(\text{MoO}_4^{2-})$, $** 950, 938, 930, 925\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания искаженных ионов MoO_4^{2-} , 904 см^{-1} – валентные колебания неискаженных ионов MoO_4^{2-} [8], $***$ Вода связана водородными связями с MoO_4^{2-}

Note: Z^* – factor (level) of acidity, $Z=C(\text{H}^+)/C(\text{MoO}_4^{2-})$, $** 950, 938, 930, 925\text{ см}^{-1}$ – stretching vibrations of distorted ions of MoO_4^{2-} ions, 904 см^{-1} – stretching vibrations undistorted ions of MoO_4^{2-} ions [8], $***$ Water bonded by hydrogen bonds with MoO_4^{2-}

В то же время авторы [5] сообщают, что в молибдатсодержащих растворах при pH от 7,0 до 2,0 присутствуют частицы $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{2-}$, тогда как авторы [9] сообщают, что при pH не менее 6,5 в растворе преобладают ионы MoO_4^{2-} . Очевидно, что результаты эксперимента сильно зависят от его условий.

Для свежеприготовленных растворов в ИК-спектрах (рис. 3) не зафиксировано полос, характерных для мостиковых колебаний Mo-O-Mo . При стоянии подкисленных растворов происходит углубление гидролитических и конденсационных процессов, что заметно отражается на ИК-спектре (рис. 3, спектр 8), в котором появляется полоса валентных колебаний $\nu(\text{Mo-O-Mo})$. Учитывая это обстоятельство, при разработке MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} -ИСЭ используются только свежеприготовленные растворы, хранящиеся не более двух суток. При работе с MoO_4^{2-} -ИСЭ удается получать более воспроизводимые результаты, чем с WO_4^{2-} -ИСЭ, одной из причин этого, по-видимому, можно считать не столь быстрое протекание поликонденсационных и гидролитических процессов. MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} -ИСЭ на основе высших ЧАС имеют близкий к теоретическому наклон электродной функции 27-28 мВ/декаду, т.е. потенциалопределяющими являются двухзарядные ионы MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} . В случае необходимости для WO_4^{2-} -ИСЭ поддерживали pH не более 9,0, для MoO_4^{2-} -ИСЭ – не более 8 (с помощью разбавленного раствора аммиака).

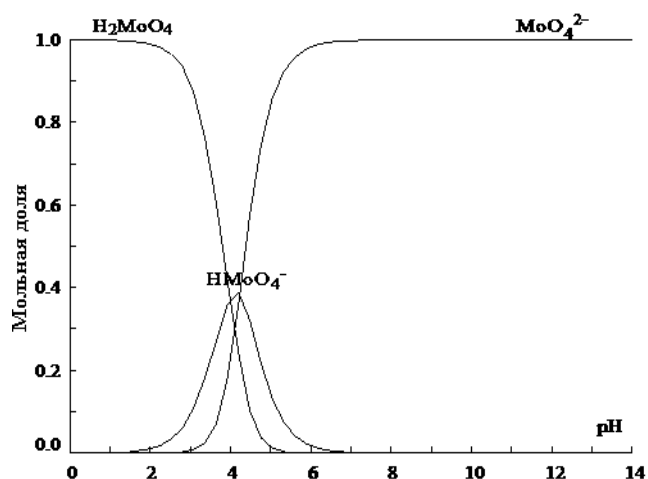


Рис. 4. Диаграмма распределения молибдатсодержащих частиц в растворе Na_2MoO_4 ($C=0,1$ моль/л) в координатах мольная доля – pH раствора

Fig. 4. The distribution diagram of tungsten-containing particles in Na_2MoO_4 solution ($C = 0.1\text{ mol/l}$) in the coordinates of the mole fraction – pH

ВЫВОДЫ

Проведено ИК-спектроскопическое исследование водных растворов Na_2WO_4 и Na_2MoO_4 ($C = 0,1$ моль/л) в широком интервале pH (фактора кислотности Z). В растворах Na_2WO_4 зафиксированы сложные полосы в области $885\text{--}865\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{W}=\text{O}-\text{W})$, полосы в области $1720\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, 990 , 985 , 1025 см^{-1} относящиеся к деформационным колебаниям $\delta(\text{W}-\text{OH})$, что указывает на существенное изменение состава раствора в результате гидролитических и поликонденсационных процессов. В

растворе Na_2MoO_4 отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$, зафиксированы только полосы характерные для деформационных колебаний $\delta(\text{Mo}-\text{OH})$. Для растворов Na_2MoO_4 полосы $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ зафиксированы при pH менее 6 после стояния в течение нескольких суток.

Автор выражает благодарность инженеру ресурсного центра учреждения образования «Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова» (Беларусь) Максе Ларисе Павловне за помощь в проведении ИК-спектроскопических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятское книж. изд-во. 1977. 168 с.
2. Wang J., Wang L., Han Yu., Jia J., Jiang L., Yang W., Sun Q., Lv H. PVC membrane electrode based on triheptyl dodecyl ammonium iodide for the selective determination of molybdate(VI). *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 589. N 1. P. 33–38.
3. Polyakov E.V., Manakova L.I., Maksimova L.G., Gyrdasova O.I. Tungstate-Selective Electrode. *J. Anal. Chem.* 2002. V. 57. N 5. P. 452–455.
4. Gupta V.K., Chandra S., Chauhan D.K., Mangla R. Membranes of 5,10,15,20-Tetrakis(4-Methoxyphenyl) Porphyrinatocobalt (TMOPP-Co) (I) as MoO_4^{2-} - Selective Sensors. *Sensors.* 2002. V. 2. N 5. P. 164–173.
5. Сибиркин А.А., Замятин О.А., Чурбанов М.Ф. Взаимное превращение изополисоединений молибдена(VI) в водном растворе. *Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского.* 2008. № 5. С. 45–51.
6. Храменкова А.В. Получение композиционных и полимеримобилизованных каталитически активных оксидных покрытий методом нестационарного электролиза. Дис. ... к.т.н. Новочеркасск: Южно-рос. гос. политех. ун-т им. М.И. Платова. 2014. 245 с.
7. Свинтенюк С.В. Соединения молибдена (V), молибдена (VI) и вольфрама (VI) в водных растворах некоторых оксикислот. Дис. ... к.х.н. Казань: Казан. гос. ун-т. 2003. 147 с.
8. Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Пирумян Г.П., Власов В.К., Кирюхин О.В. Физико-химические и термолюминесцентные характеристики молибдата тербия и его применение в дозиметрии. *Хим. ж. Армении.* 2004. Т. 57. № 4. С. 36–40.
9. Нерсисян Л.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К. Синтез и свойства простых гидромolibдатов редкоземельных элементов. *Хим. ж. Армении.* 2002. Т. 55. № 3. С. 67–73.
10. Розанцев Г.М., Радио С.В., Гумерова Н.И., Баумер В.Н., Шишкин О.В. Фазообразование в системе $\text{Ni}^{2+}\text{-WO}_4^{2-}\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$ ($Z=1,00$). Кристаллическая структура и свойства гетерополигексавольфрамоникелата(2+) натрия $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$. *Журн. структ. химии.* 2009. Т. 50. № 2. С. 311–319.
11. Розанцев Г.М., Радио С.В., Загальская Е.Ю. Синтез паравольфраматов кальция. *Наукові праці Донецького нац. техн. унів. Серія: «Хімія і хімічна технологія».* Вип. 134 Донецьк: ДонНТУ. 2008. С. 47–53.

REFERENCES

1. Mokhosoev M.V., Shevtsova N.A. The state of molybdenum and tungsten ions in aqueous solutions. Ulan-Ude: Buryatsk Book Publishing. 1977. 168 p (in Russian).
2. Wang J., Wang L., Han Yu., Jia J., Jiang L., Yang W., Sun Q., Lv H. PVC membrane electrode based on triheptyl dodecyl ammonium iodide for the selective determination of molybdate(VI). *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 589. N 1. P. 33–38.
3. Polyakov E.V., Manakova L.I., Maksimova L.G., Gyrdasova O.I. Tungstate-Selective Electrode. *J. Anal. Chem.* 2002. V. 57. N 5. P. 452–455.
4. Gupta V.K., Chandra S., Chauhan D.K., Mangla R. Membranes of 5,10,15,20-Tetrakis(4-Methoxyphenyl) Porphyrinatocobalt (TMOPP-Co) (I) as MoO_4^{2-} - Selective Sensors. *Sensors.* 2002. V. 2. N 5. P. 164–173.
5. Sibirkin A.A., Zamyatin O.A., Churbanov M.F. Mutual transformation of molybdenum (VI) isopolycompounds in aqueous solution. *Vestn. Nizhegorod. un-ta. name. N.I. Lobachevsky.* 2008. N 5. P. 45–51 (in Russian).
6. Khramenkova A.V. Preparation of composite and polymer-immobilized catalytically active oxide coatings by non-stationary electrolysis. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Novocherkassk: Yuzhno-ros. gos. politekh. un-t im. M.I. Platova. 2014. 245 p. (in Russian).
7. Svintenyok S.V. Molybdenum (V), molybdenum (VI) and tungsten (VI) compounds in aqueous solutions of some oxyacids. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Kazan: Kazan. gos. un-t. 2003. 147 p. (in Russian).
8. Nersisyan L.G., Babayan G.G., Pirumyan G.P., Vlasov V.K., Kiryukhin O.V. Physico-chemical and thermo luminescent parameters of molybdatum of terbium and its application in dosimetry. *Chem. J. Armenia.* 2004. V. 57. N 4. P. 36–40 (in Russian).
9. Nersisyan L.G., Babayan G.G., Grigoryan S.K. Synthesis and properties of simple hydromolibdats of rare earth elements. *Chem. J. Armenia.* 2002. V. 55. N 3. P. 67–73 (in Russian).
10. Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I., Baumer V.N., Shishkin O.V. Phase formation in system $\text{Ni}^{2+}\text{-WO}_4^{2-}\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$ ($Z=1,00$). Crystal structure and properties of sodium heteropolyhexatungstatonickelate (2+) $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. chem.* 2009. V. 50. N 2. P. 311–319 (in Russian).
11. Rozantsev G.M., Radio S.V., Zagalskaya E.Yu. Synthesis of calcium paratungstate. *Naukovi pratsi of Donetsk nat. tehn. univ. Seriya «Khimiya i khimichna tehnologiya».* V. 134. Donetsk: Donetsk National Technical University. 2008. P. 47–53 (in Russian).

12. Гумерова Н.И., Касьянова Е.В., Нотич А.В., Розанцев Г.М., Радио С.В. Синтез и морфология поверхности гетерополигексавольфрамоникелатов(II) европия и лютеция. *Вісник Донец. Нац. унів. Сер. А: Природ. науки*. 2013. № 2. С. 118–122.
13. Гумерова Н.И., Семенова К.А., Розанцев Г.М., Радио С.В. Образование полиоксометаллат-анионов подкисленных водных растворах вольфрамата натрия в присутствии ионов Co(II) и Ni(II). *J. Siberian Fed. Univ. Chem.* 1. 2012. № 5. С. 73–85.
14. Базарова Ц.Т., Сарапулова А.Е., Базаров Б.Г. Колебательные спектры тройных молибдатов таллия, двухвалентных металлов и циркония. *Вестн. Бурят. гос. ун-та*. 2011. № 3. С. 3–7.
15. Дуленин А.П., Лохова Н.Г., Пирматов Э.А., Пирматов А.Э., Матюшкин А.В., Шоинбаев А.Т. Влияние строения молибдатов на электролитические свойства их растворов. *Изв. НАН Респ. Казахстан. Сер. хим.* 2007. № 3. С. 78–82.
16. Макс Л.П., Томов А.В., Марков П.И. Патент ВУ 11876 С1. 2009.
17. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
18. Троицкая И.Б., Гаврилова Т.А. Нанопластины h-WO₃: синтез, микроморфология, характеристика. *Письма о материалах*. 2011. Т. 1. С. 65–69.
19. Шурдумов Г.К. Синтез молибдата и вольфрамата свинца в расплавах систем [KNO₃-NaNO₃-Pb(NO₃)₂]эвт.-Na₂Mo(W)O₄ [(K,Na,Pb //NO₃, Mo(W)O₄)]. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 91–96.
20. Hydra/Medusa. <http://www.kemi.kth.se/medusa>.
12. Gumerova N.I., Kasyanov E.V., Notich A.V., Rozantsev G.M., Radio S.V. Synthesis and surface morphology of europium and lutetium heteropolyhexatungstonickelats(II). *Vestn. Donetsk Nat. univ. Ser. A: Sci. nature*. 2013. N 2. P. 118–122 (in Ukraine).
13. Gumerova N.I., Semenova K.A., Rozantsev G.M., Radio S.V. Formation of polyoxometalate Anions in Acidified Aqueous Solutions of Sodium Tungstate in the Presence of Co(II) and Ni(II). *J. Siberian Fed. Univ. Chem.* 1. 2012. N 5. P. 73–85 (in Russian).
14. Bazarova Ts.T., Sarapulova A.E., Bazarov B.G. Vibrational spectra of ternary molybdates of thallium, divalent metals and zirconium. *Vestn. Buryat. gos. un-ta*. 2011. N 3. P. 3–7 (in Russian).
15. Dulenin A.P., Lokhova N.G., Pirmatov E.A., Pirmatov A.E., Matyushkin A.V., Shoinbaev A.T. Influence of molybdates structure on the electrolytic properties of their solutions. *Proceedings Nat. Academy Sci. Rep. Kazakhstan. Ser. Khim.* 2007. N 3. P. 78–82 (in Russian).
16. Maxe L.P., Tomov A.V., Markov P.I. BY Patent N 11876 C1. 2009 (in Russiaan).
17. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: John Wiley&Sons. 1986. 536 p.
18. Troitskaya I.B., Gavrilova T.A. Nanoplates of h-WO₃: synthesis, micromorphology, characterization. *Pis'ma o Materialakh*. 2011. V. 1. P. 65–69 (in Russian).
19. Shurdumov G.K. Synthesis of molybdates and tungstates of lead in melts of [KNO₃-NaNO₃-Pb(NO₃)₂]эвт.-Na₂Mo(W)O₄ [(K,Na,Pb//NO₃,Mo(W)O₄)] systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 2. P. 91–96 (in Russian).
20. Hydra/Medusa. <http://www.kemi.kth.se/medusa>.

Поступила в редакцию 15.11.2016
Принята к опубликованию 11.01.2017

Received 15.11.2016
Accepted 11.01.2017