

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{31}P

И. М. Круковский*, А. М. Шеломов, О. В. Голубев,
А. Н. Логинова, В. В. Фадеев

УДК 539.143.43

ООО “Объединенный центр исследований и разработок”,
119333, Москва, Россия; e-mail: KrukovskyIM@rn-rdc.ru

(Поступила 1 августа 2019)

С использованием спектроскопии ЯМР ^{31}P изучен состав смесей фосфорномолибденовых кислот (ФМК), образующихся при взаимодействии MoO_3 с водными растворами ортофосфорной кислоты при мольном отношении $\text{Mo/P} = 12$. При разбавлении реакционной смеси возрастает степень превращения оксида молибдена. Основным продуктом во всем диапазоне является кислота $\text{H}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$. Концентрация кислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ проходит через максимум при массовом соотношении $\text{H}_2\text{O/MoO}_3 = 10$, что оптимально для препаративного синтеза ФМК (выход 84 %).

Ключевые слова: ЯМР ^{31}P , фосфорномолибденовая кислота, синтез, фосфорная кислота, оксид молибдена.

We studied the composition of phosphomolybdic acids (PMA) formed during the interaction of molybdenum oxide and phosphoric acid with a $\text{Mo/P} = 12$ molar ratio using ^{31}P NMR. The molybdenum oxide conversion degree grows with the dilution of the reaction mixture. The main product of the reaction for the whole region is $\text{H}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ acid. The maximum concentration of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ acid is observed at a $\text{H}_2\text{O:MoO}_3$ mass ratio of 10, which is optimal for the preparative synthesis of PMA (84% yield).

Keywords: ^{31}P NMR, phosphomolybdic acid, synthesis, phosphoric acid, molybdenum oxide.

Введение. Фосфорномолибденовая кислота (ФМК) входит в группу полиоксометаллатов (также называемых гетерополисоединениями) — многоосновных неорганических кислот и их солей, в которых центральный гетероатом (в данном случае фосфор) окружен связанными с ним структурными фрагментами оксидов переходных металлов. ФМК применяется в хроматографическом анализе [1] и количественном определении фенолов и антиоксидантов [2]. Отмечено использование ФМК для приготовления термостойких лаков [3]. Как компонент катализаторов ФМК применяется для проведения гидроочистки нефтяных фракций [4—7], а также в тонком органическом синтезе [8].

В отечественной литературе ФМК, как правило, называют гидратированную форму 12-молибдофосфорной кислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [9]. Вещество представляет собой порошок ярко-желтого цвета, хорошо растворимый в воде и полярных органических растворителях. В России качество ФМК регламентируется ТУ 6-09-3540-78, в котором приведены требования к содержанию MoO_3 в безводном веществе (≥ 92 мас.%). Это значение является промежуточным между содержанием в наиболее насыщенной молибденом структуре Кеггина [10] $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и наименее насыщенной структуре Страндберга $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ [11]. В свою очередь соотношение между индивидуальными Р,Мо-содержащими кислотами, входящими в состав производимой ФМК, зависит от условий синтеза, главным образом от соотношения Р/Мо, кислотности, состава и концентрации реакционной смеси [9, 12—16].

ФМК — труднодоступное и дорогостоящее вещество на российском рынке промышленной химии. Розничная цена ФМК многократно превышает цены на неорганические соединения молибдена сходного состава [17]. Качество товарной ФМК в ряде случаев оказывается неустойчивым, что связа-

OPTIMIZATION OF PHOSPHOMOLYBDIC ACID SYNTHESIS ON THE BASIS OF ^{31}P NMR SPECTROSCOPY

I. M. Krukovsky*, A. M. Sheloumov, O. V. Golubev, A. N. Loginova, V. V. Fadeev (LLC “RN-RDC”, Moscow, 119333, Russia; e-mail: KrukovskyIM@rn-rdc.ru)

но с несовершенством способов ее синтеза. Отмеченные факты показывают необходимость уточнения и оптимизации методики синтеза, а в перспективе — и технологии производства ФМК.

Скорость образования частиц $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ из мономерных анионов MoO_4^{2-} в водной среде обусловлена ионной силой раствора (I) и максимальна при $I = 1.5\text{—}3.0$ М [16, 18]. При концентрации ≤ 0.01 моль/л (18 г/л) ионы $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ разрушаются, давая ненасыщенные структуры типа $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ и $\text{PMo}_9\text{O}_{32}^{5-}$ ($\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$). При этом из раствора $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ выпадает осадок MoO_3 , а в растворе накапливается кислота $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$. При концентрации 0.001 моль/л анион $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ отсутствует [19]. Из этого следует вывод, что раствор ФМК неустойчив при длительном хранении из-за процесса образования равновесных форм гетерополикислот.

Диаграммы распределения форм кислот при высоких концентрациях приведены в [20, 21]. В этих условиях димерные частицы $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ преобладают над формой $\text{PMo}_9\text{O}_{32}^{5-}$. При $T > 30$ °С в присутствии оксида молибдена обе формы превращаются в 12-молибдофосфорную кислоту [9].

Современные достижения в области синтеза полиоксометаллатов и изучения гетерополикислот представлены в обзорах [8, 19, 22, 23]. Основные способы получения ФМК — подкисление водного раствора соединений фосфора и молибдена минеральной кислотой с последующей экстракцией продукта диэтиловым эфиром [24, 25] и прямой синтез из MoO_3 [9]. Электрохимическое подкисление растворов использовано в [26] для синтеза гетерополикислот широкого состава. В смеси с мольным отношением $\text{Mo/P} = 9/1$ происходит селективное образование кислоты состава $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$, выход которой увеличивается при дополнительной выдержке реакционной смеси.

Некоторые способы синтеза ФМК имеют такие недостатки, как наличие нежелательных примесей (ионов Na при способе синтеза ФМК подкислением солей) и пожароопасность при экстракции ФМК диэтиловым эфиром. Кроме того, при таком подходе происходит частичное восстановление ФМК (появление зеленой окраски продукта), которое компенсируют добавкой небольшого количества пероксида водорода. Использование электролиза требует специального оборудования, и за несколько десятилетий, прошедших со времени публикации [26], так и не стало общепотребительным. Удобным способом синтеза ФМК, не требующим дополнительных реагентов и позволяющим получать вещество требуемого качества, является реакция оксида молибдена с водным раствором фосфорной кислоты [9]. Однако высокая вязкость реакционной смеси затрудняет выделение и очистку продукта, а также повторное использование MoO_3 . Отметим, что в патенте [27] для устранения отмеченных трудностей предложен противоположный подход к проведению прямого синтеза ФМК — использование избытка фосфорной кислоты по отношению к MoO_3 . Это существенно увеличивает выход ФМК, однако авторы не приводят результатов элементного анализа. С учетом представленных данных о равновесии в системе $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—MoO}_3\text{—H}_2\text{O}$ наиболее вероятным продуктом синтеза по методу [27] является кислота состава $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$.

Имеются немногочисленные данные о влиянии степени разбавления на глубину протекания прямого синтеза ФМК. В [28] степень превращения оксида молибдена в синтезе ФМК из MoO_3 и H_3PO_4 (мольное отношение 1/12) возрастает по мере увеличения реакционного объема (добавления дополнительного количества воды) и на 1 моль MoO_3 необходимо 6 л воды, чтобы весь оксид молибдена вступил в реакцию. Несмотря на простоту подхода, основанного на синтезе в разбавленном водном растворе, существуют лишь отрывочные упоминания о его прикладном использовании [29], причем на заключительных стадиях синтеза используется добавка пероксида водорода в реакционную смесь, что указывает на частичное разложение целевого продукта.

Для аналитического контроля равновесного содержания ФМК в растворе широко используется спектроскопия ЯМР ^{31}P [7, 13, 14, 26, 30—32]. ЯМР гетероатома подтверждает индивидуальность полианиона в растворе: каждому соединению в спектре соответствует характеристичный пик, площадь под максимумом которого пропорциональна его молярной концентрации и числу атомов фосфора в молекуле. При этом следует учитывать относительное положение сигналов, поскольку химические сдвиги ядер фосфора ФМК в значительной степени варьируются в зависимости от pH раствора [13, 14], что может быть связано также со структурной изомерией полиоксометаллатов [32].

В настоящей работе проведена оптимизация метода получения ФМК. За основу взят наиболее удобный и безопасный подход, основанный на реакции фосфорной кислоты и оксида молибдена в водной среде, который позволяет выделять целевой продукт с помощью простых технологических операций и характеризуется минимальным образованием побочных продуктов. При этом основное внимание направлено на вопросы аналитического контроля равновесия в реакционной смеси, а также

оптимизации скорости, производительности, удобства препаративного синтеза продукта при сохранении его патентной чистоты.

Эксперимент. Реактивы и материалы. Использованы оксид молибдена (VI), полученный прокаливанием аммония молибденовокислого (х.ч.), 87 мас.% фосфорная кислота (х.ч.) и медицинская перекись водорода (30 %). Сравнивали коммерчески доступные образцы ФМК российского производства АО “Вектон” и ООО “НеваРеактив” (х.ч.).

Варьирование продолжительности синтеза. В коническую колбу объемом 1 л, снабженную обратным холодильником, помещали 167 г порошка MoO_3 , 500 мл H_2O и доводили до кипения на магнитной мешалке, после чего добавляли 6.6 мл H_3PO_4 (мольное отношение $\text{Mo/P} = 12$). Дополнительное перемешивание смеси осуществляли путем подачи тока воздуха в нижнюю часть колбы по газовой трубке. Кипячение продолжали в течение 3 ч с периодическим отбором проб объемом 1 мл в разные моменты времени (11 точек от 5 до 180 мин). Малый объем пробы (~1/500 от общего объема) позволил сохранить состав реакционной смеси в неизменном виде. Отобранные пробы разбавляли до 50 мл дистиллированной водой, фильтровали от непрореагировавшего осадка и определяли содержание элементов P, Mo в растворе.

Варьирование соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{MoO}_3$. Проведена серия опытов, в которых объем воды в реакционной смеси оставался постоянным (150 мл), а начальное содержание MoO_3 и H_3PO_4 последовательно уменьшалось при сохранении мольного отношения $\text{Mo/P} = 12$. Содержание компонентов приведено в табл. 1. Смесь кипятили в течение 30 мин, охлаждали и отделяли непрореагировавший осадок центрифугированием (вращение в течение 10 мин с частотой 4000 об/мин). Раствор упаривали досуха на роторном испарителе (80 °С, 90—120 мбар), после чего определяли содержание ФМК методом ЯМР ^{31}P (в растворе) и общее содержание фосфора и молибдена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Кислотность растворов измеряли на pH-метре марки pH-420 (ООО “НПО Аквилон”, Россия).

Т а б л и ц а 1. Реакционные смеси, используемые для оптимизации соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{MoO}_3$ ($\text{Mo/P} = 12$)

Образец	Массовое отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{MoO}_3$	Масса MoO_3 , г	Объем фосфорной кислоты, мл	Концентрация H_3PO_4 в растворе, мас.%	Кислотность, pH
3- H_2O -Mo	3	50.0	1.97	1.86	0.74
5- H_2O -Mo	5	30.0	1.18	1.12	0.82
7- H_2O -Mo	7	21.4	0.85	0.80	0.93
10- H_2O -Mo	10	15.0	0.59	0.56	1.10
12- H_2O -Mo	12	12.5	0.49	0.47	1.17
15- H_2O -Mo	15	10.0	0.39	0.38	1.26
20- H_2O -Mo	20	7.5	0.30	0.28	1.37

Анализ соединений. Полученные продукты анализировали методом спектроскопии ЯМР на ядрах фосфора с подавлением спин-спинового взаимодействия ядер фосфора с протонами (ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$). Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance-400; химические сдвиги приведены в м.д. относительно фосфорной кислоты (85 мас.% H_3PO_4) в качестве внешнего стандарта и измерены при 161.98 МГц. Регистрацию спектров ЯМР с внешним стандартом проводили с использованием стандартной коаксиальной вставки Wilmad. Упаренные из водного раствора образцы ФМК (50—100 мг) растворяли в D_2O , после чего регистрировали спектры полученных растворов. Для количественного анализа растворов гетерополиоксидов методом спектроскопии ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ использовали специальные последовательности с декаплингом, исключаяющим влияние компонент ядерного эффекта Оверхаузера на интенсивности сигналов в спектрах. Также использовали 30°-ные радиочастотные импульсы и увеличенные до 6 с задержки между сканами для исключения влияния релаксационных эффектов на интегральные интенсивности сигналов в спектрах. Таким образом исключались искажения интенсивностей в спектрах для их количественной интерпретации.

Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ образцов ФМК (3- H_2O -Mo—20- H_2O -Mo), полученных при различном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{MoO}_3$ (мольное отношение $\text{Mo/P} = 12$), представлены на рис. 1. Идентификация находящихся в смеси продуктов проведена на основании имеющихся данных (табл. 2). Особое вни-

вание при идентификации кислот $H_7PMo_{11}O_{39}$ и $H_5PMo_9O_{32}$ уделено контролю кислотности реакционных смесей (табл. 1), влияющих на относительное положение их характеристических пиков (при $pH < 2.5$ в более слабом поле находится пик $H_5PMo_9O_{32}$ ($\delta = -0.9$ м.д.), в более сильном — пик аниона кислоты $H_7PMo_{11}O_{39}$ ($\delta = -1.2$ м.д.)). При уменьшении кислотности они меняются местами [13].

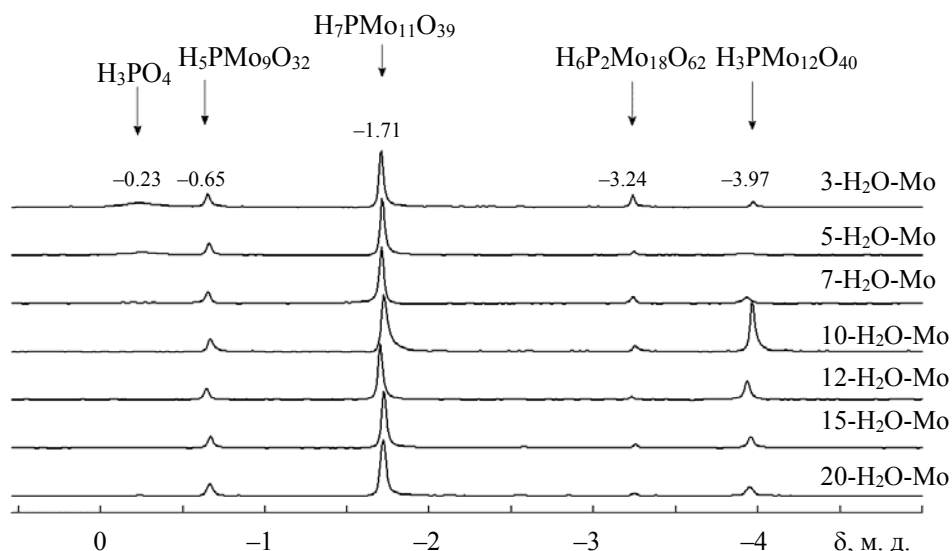


Рис. 1. Спектры ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ образцов фосфорномолибденовых кислот (3- H_2O -Mo—20- H_2O -Mo), полученных при различном соотношении H_2O/MoO_3 (мольное отношение Mo/P = 12)

Т а б л и ц а 2. Химические сдвиги (м. д.) ФМК, содержащихся в полученных образцах (3- H_2O -Mo—20- H_2O -Mo)

Гетерополиокислота	Эксперимент	Литературные данные
$H_5PMo_9O_{32}$	-0.65	-0.9 [13] ($pH < 2.5$) -0.49÷-0.95 [14] -0.25[30] -0.78÷-1.20 [31]
$H_7PMo_{11}O_{39}$	-1.69÷-1.73	-1.2 [13] ($pH < 2.5$) -1.15÷-1.00 [31]
$H_6P_2Mo_{18}O_{62}$	-3.24÷-3.27	-1.53÷-2.95 [32] -2.16÷-2.53 [13. 14. 31] -3.21[30]
$H_3PMo_{12}O_{40}$	-3.76÷-3.98	-3.20 [13] -2.87 [14] -3.90 [32]

Расчет массового содержания индивидуальных гетерополиокислот проведен по площадям спектральных сигналов методом внутренней нормировки. Массовое содержание фосфора и молибдена в продуктах синтеза определено методом ИСП-АЭС на атомно-эмиссионном анализаторе iCAP-6500 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) с плазменным источником излучения. При этом анализируемый образец переводился в растворимое состояние сплавлением с тетраборатом лития с последующим растворением в разбавленной азотной кислоте.

Массовая доля потерь при прокаливании определена в ходе термогравиметрического анализа на приборе SDT Q600 (Thermal Analysis Instruments, США) при повышении температуры до 700 °C со скоростью 5 °C/мин в токе сухого воздуха (100 мл/мин).

Результаты и их обсуждение. В предварительной серии экспериментов, воспроизводящих классическую методику получения ФМК [9], взят четырехкратный избыток MoO_3 по отношению к фосфорной кислоте от целевого стехиометрического содержания MoO_3/P в $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Смесь, состоящую из 100 г MoO_3 , 1 мл H_3PO_4 и 80 мл воды, кипятили в течение 3 ч. При появлении зеленой окраски в реакционную смесь добавлен 1 мл 30 %-ного раствора пероксида водорода, при этом раствор приобрел желто-оранжевую окраску. Раствор отделили от осадка и упарили досуха на водяной бане при 80 °С. Мольное соотношение Mo/P в полученных образцах 5.6—7.7. Столь низкое значение по сравнению с ожидаемым 12.0 [9], по-видимому, обусловлено малой степенью вовлечения оксида молибдена в реакцию вследствие неравномерного кипения и перемешивания. Еще одним фактором может служить недостаточное или избыточное время синтеза. Проведена оптимизация соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{MoO}_3$ и продолжительности кипячения с целью повышения выхода ФМК, качество которых соответствует требованиям ТУ 6-09-3540-78.

Дополнительными экспериментами установлено, что альтернативой использования пероксида водорода для реокисления восстановленной формы ФМК является барботаж воздуха в реакционный объем. Кроме более эффективного перемешивания этот прием позволяет исключить один из реагентов классического синтеза — пероксид водорода — и повышает легкость последующего растворения высушенного целевого продукта. В дальнейших опытах перемешивание смеси $\text{MoO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ проводилось на магнитной мешалке с подводом тока воздуха в донную часть колбы.

Варьирование продолжительности синтеза ФМК. Для исследования влияния продолжительности кипячения оксида молибдена в растворе фосфорной кислоты на выход ФМК проанализирован состав реакционной смеси (исходное содержание: 167 г MoO_3 , 500 мл H_2O , 6.6 мл H_3PO_4) в разные моменты времени (табл. 3). Установлено, что концентрация смесей практически не зависит от времени реакции. Отношение Mo/P , близкое к 10, соответствует образованию смеси кислот $\text{H}_5\text{PMo}_9\text{O}_{32}$ и $\text{H}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$.

Т а б л и ц а 3. Концентрация молибдена и фосфора в растворе, полученном при реакции оксида молибдена и фосфорной кислоты в разные отрезки времени ($\text{Mo}/\text{P} = 12$)

Длительность реакции, мин	Концентрация в реакционной смеси, г/л		$[\text{Mo}]/[\text{P}]$, моль/моль
	Mo	P	
5	178	5.8	9.9
10	174	5.9	9.5
20	186	6.0	10.0
30	172	5.7	9.7
40	173	5.8	9.7
50	173	5.8	9.6
60	181	5.9	9.9
90	173	5.9	9.5
120	185	6.0	10.0
150	174	5.9	9.5
180	156	5.8	8.7

Полученные данные о времени растворения оксида молибдена в фосфорной кислоте свидетельствуют об установлении быстрого равновесия между исходными веществами и продуктами реакции. Это позволяет существенно сократить время кипячения суспензии MoO_3 в растворе H_3PO_4 по сравнению с продолжительностью 3 ч [9, 28]. Отметим, что ожидаемое мольное отношение $\text{Mo}/\text{P} = 12$ не достигается в выбранных условиях синтеза, что может быть следствием медленной реакции оксида молибдена с $\text{H}_5\text{PMo}_9\text{O}_{32}$ и $\text{H}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ с образованием 12-молибдофосфорной кислоты [16] либо высокой концентрации реакционной смеси [28]. Данные о влиянии степени разбавления смеси на содержание ФМК в продуктах реакции представлены ниже.

Варьирование соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{MoO}_3$. Задачей являлось установление оптимального количества воды, при котором оксид молибдена реагирует с H_3PO_4 полностью или практически полностью, а выделение ФМК из раствора происходит с наибольшим выходом и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к товарному продукту. С целью определения оптимального количества воды

Т а б л и ц а 4. Влияние степени разбавления в системе $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-MoO}_3\text{-H}_2\text{O}$ на состав продуктов и степень превращения оксида молибдена

Образец	Степень превращения MoO_3 , мас.% (по данным весового анализа)	ЯМР ^{31}P , мас.%						Содержание, мас.% (ИСП-АЭС)		Потеря при прокаливании, мас.% (ТГА-ДСК)	Содержание в безводном веществе, мас.% (ИСП-АЭС)	
		H_3PO_4	$\text{H}_5\text{PMo}_9\text{O}_{32}$	$\text{H}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$	$\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	Содержание MoO_3 в безводном продукте, мас.%	MoO_3	P_2O_5		MoO_3	P_2O_5
3- H_2O -Mo	52	1.5	16.3	64.9	10.7	6.7	91.0					
5- H_2O -Mo	63	1.2	13.8	68.6	8.1	8.2	91.2					
7- H_2O -Mo	82	0.5	13.9	67.6	6.1	12.0	92.0					
10- H_2O -Mo	84	0	7.3	49.8	3.6	39.4	93.1	86.0	4.1	7.6	93.0	4.4
12- H_2O -Mo	89	0	9.8	60.7	2.2	27.3	92.8	83.4	4.1	8.8	91.4	4.4
15- H_2O -Mo	98	0	11.3	69.4	1.8	17.5	92.6	83.1	3.5	10.3	92.6	3.9
20- H_2O -Mo	99	0	12.0	70.5	2.1	15.4	92.5					

Примечание. Время реакции 30 мин, температура 100 °С.

для образования ФМК из оксида молибдена и фосфорной кислоты проведена серия опытов, в которых объем воды оставался постоянным, а начальное содержание MoO_3 и H_3PO_4 последовательно уменьшалось при сохранении мольного отношения $\text{Mo/P} = 12$ (табл. 1). Данные о влиянии степени разбавления в системе $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-MoO}_3\text{-H}_2\text{O}$ на состав продуктов и степень превращения оксида молибдена представлены в табл. 4. Степень превращения оксида молибдена возрастает по мере разбавления реакционной смеси от 52 % (соотношение $\text{H}_2\text{O:MoO}_3 = 3$) до 99 % ($\text{H}_2\text{O:MoO}_3 = 20$). В наиболее концентрированных смесях (образцы 3- $\text{H}_2\text{O-Mo}$ —7- $\text{H}_2\text{O-Mo}$) продукты реакции содержат примесь непрореагировавшей фосфорной кислоты (до 1.6 мас.%), содержание которой постепенно снижается при разбавлении. Содержание ФМК, имеющей структуру Доусона ($\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$), уменьшается по мере разбавления раствора, что согласуется с данными об устойчивости ФМК [13, 19, 28]. Содержание ФМК с незавершенной структурой Кеггина $\text{H}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ практически не зависит от условий растворения оксида молибдена.

Основной продукт взаимодействия MoO_3 и H_3PO_4 во всем диапазоне условий проведения реакции — кислота $\text{H}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$. Концентрация гетерополикислоты с наибольшим содержанием молибдена $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ проходит через максимум при массовом соотношении $\text{H}_2\text{O:MoO}_3 = 10$. Именно такие условия могут быть рекомендованы для выделения этого ценного продукта из смеси с другими ФМК [29]. Несмотря на мольное отношение $\text{P:Mo} = 12$ в реакционной смеси, ни в одном из рассмотренных случаев не происходит преимущественного образования 12-молибдофосфорной кислоты ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$).

Помимо увеличения степени превращения оксида молибдена по мере разбавления реакционной смеси возрастает содержание MoO_3 в продукте (в пересчете на безводное вещество). При этом содержание, которое требуется по ТУ на ФМК (>92.0 мас.%), достигается при массовом отношении $\text{H}_2\text{O:MoO}_3 \geq 10$. Этот показатель качества не был достигнут нами ранее при использовании в прямом синтезе концентрированных смесей с избытком MoO_3 по отношению к фосфорной кислоте. Масса растворимого продукта синтеза, напротив, монотонно убывает при разбавлении. По этой причине в лабораторной методике синтеза ФМК целесообразно использовать наибольшую возможную концентрацию реагентов, при которой достигается необходимое содержание MoO_3 в продукте, $\text{H}_2\text{O:MoO}_3 = 10$. Для получения 39.2 г такого продукта требуется 41.7 г MoO_3 и 503 мл раствора фосфорной кислоты концентрации 0.47 мас.% (500 мл H_2O + 1.64 мл H_3PO_4). Для выделения ФМК требуемого качества из более концентрированных реакционных смесей (3- $\text{H}_2\text{O-Mo}$ —7- $\text{H}_2\text{O-Mo}$) требуется перекристаллизация образовавшегося продукта.

Выделение ФМК из реакционной смеси. Изучено влияние условий перекристаллизации на чистоту получаемого продукта. Исходное вещество для перекристаллизации — смесь продуктов растворения оксида молибдена в фосфорной кислоте, отделенная от непрореагировавшего MoO_3 и упаренная досуха. Полученный твердый остаток растворяли в минимальном объеме воды при $T = 80\text{—}50\text{ }^\circ\text{C}$, после чего постепенно охлаждали до комнатной температуры. Маточный раствор сливали, кристаллы сушили и анализировали. Данные о составе ФМК в сравнении с коммерческими образцами представлены на рис. 2 и в табл. 5.

Т а б л и ц а 5. Влияние температуры перекристаллизации на содержание ФМК (мас.%) по данным спектроскопии ЯМР ^{31}P : сравнение перекристаллизованного продукта с коммерческими образцами

Температура, $^\circ\text{C}$	Содержание различных форм кислот в образце				Содержание MoO_3 в безводном веществе
	$\text{H}_5\text{PMo}_9\text{O}_{32}$	$\text{H}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$	$\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	
80	9.3	61.0	0	29.6	92.9
70	8.0	47.4	0	44.6	93.2
60	5.3	43.5	1.3	49.8	93.4
50	6.0	37.2	2.9	54.0	93.5
ФМК “Вектон”	8.0	38.4	0	53.6	93.4
ФМК “НеваРеактив”	8.6	46.8	0	44.6	93.2

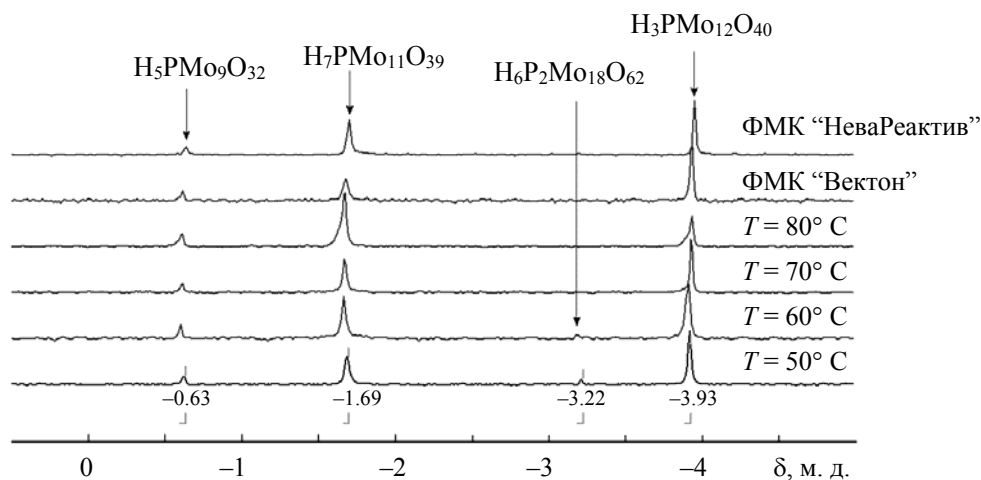


Рис. 2. Спектры ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ образцов ФМК, перекристаллизованных при различных температурах, в сравнении с коммерческими образцами ФМК

Перекристаллизация при 80 °С приводит к образованию продукта, мало отличающегося по составу от полученного при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{Mo} = 12$ (табл. 5). По мере снижения температуры растворения увеличивается содержание наиболее насыщенной кислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, что сопровождается ростом содержания MoO_3 в безводном веществе от 92.9 до 93.5 мас.%. Близкий к коммерческим образцам (ФМК производства АО "Вектон" и "НеваРеактив") состав продукта получен путем перекристаллизации при 50 и 70 °С соответственно.

Заключение. Спектроскопия ЯМР на ядрах фосфора является высокоинформативным методом и может быть рекомендована для расширенного анализа коммерческих препаратов фосфорномолибденовой кислоты. Разработана методика препаративного синтеза фосфорномолибденовой кислоты из оксида молибдена и раствора фосфорной кислоты. Путем измерения зависимости концентрации исходных веществ от времени кипячения реакционной массы показано, что степень растворения MoO_3 достигает максимума уже в начальный момент времени (5—30 мин), после чего остается практически неизменной. Сокращения технологических операций и повышения скорости синтеза удастся достичь при перемешивании реакционной смеси током воздуха. Основным продуктом взаимодействия MoO_3 и H_3PO_4 во всем диапазоне условий является кислота $\text{H}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$. Концентрация гетерополи-кислоты с наибольшим содержанием молибдена $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ проходит через максимум при массовом отношении $\text{H}_2\text{O}:\text{MoO}_3 = 10$. При этих условиях получается препарат фосфорномолибденовой кислоты, отвечающий требованиям ТУ 6-09-3540-78 с выходом 84 %.

- [1] P. K. Zarzycki, M. A. Bartoszek, A. Radziwon-Balicka. *J. Planar Chromatogr.*, **19** (2006) 52—57
- [2] R. L. Prior, X. Wu, K. Schaich. *J. Agric. Food Chem.*, **53**, N 10 (2005) 4290—4302
- [3] И. И. Воронцов. Производство органических красителей, Москва, Госхимиздат (1962)
- [4] А. А. Пимерзин, Н. Н. Томина, Н. М. Максимов, В. С. Цветков, П. С. Солманов. Способ приготовления катализаторов и катализатор для глубокой гидроочистки нефтяных фракций, патент РФ 2486010 (2013)
- [5] А. Н. Логинова, И. М. Круковский, Я. В. Михайлова, В. В. Фадеев, Е. А. Исаева, А. В. Леонтьев. Катализатор гидроочистки дизельных фракций и способ его получения, патент РФ 2566307 (2015)
- [6] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois. *Catal. Today*, **45** (1998) 277—283
- [7] О. В. Климов, М. А. Федотов, А. В. Пашигрева, С. В. Будуква, Е. Н. Кириченко, Г. А. Бухтиярова, А. С. Носков. *Кинетика и катализ*, **50**, № 6 (2009) 903—909 [O. V. Klimov, M. A. Fedotov, A. V. Pashigreva, S. V. Budukva, E. N. Kirichenko, G. A. Bukhtiyarova, A. S. Noskov. *Kinetics and Catalysis*, **50**, N 6 (2009) 867—873]

- [8] Polyoxometalate Chemistry from Topology via Self-Assembly to Applications, Eds. M. T. Pope, A. Müller, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2002)
- [9] **Е. А. Никитина**. Гетерополисоединения, Москва, ГНИИ химической литературы (1962)
- [10] **J. F. Keggin**. Proc. R. Soc. Lond. A, **144** (1934) 75—100
- [11] **R. Strandberg**. Acta Chem. Scand., **27** (1973) 1004—1018
- [12] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Ed., Molybdenum. Suppl. Vol. B 3b. Molybdate and Peroxomolybdate Ions, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH (1989) 90—94, 102—104
- [13] **J. A. R. van Veen, O. Sudmeijer, C. A. Emeis, H. de Wit**. J. Chem. Soc., Dalton Trans., N 9 (1986) 1825—1831
- [14] **D. Bajuk-Bogdanović, I. Holclajtner-Antunović, M. Todorović, U.B. Mioč, J. Zakrzewska**. J. Serbian Chem. Soc., **73**, N 2 (2008) 197—209
- [15] **G. A. Tsigdinos**. Top. Curr. Chem., **76** (1978) 1—64
- [16] **C. C. Kircher, S. R. Crouch**. Anal. Chem., **55** (1983) 242—248
- [17] <http://www.vektion.ru/menu/price/> сайт фирмы “АО Вектон”, 2019 (дата обращения 22.07.19)
- [18] **K. Murata, S. Ikeda**. Polyhedron, **2**, N 10 (1983) 1005—1008
- [19] **Г. М. Максимов**. Успехи химии, **64**, № 5 (1995) 480—496
- [20] **G. Johansson, L. Pettersson, N. Ingri**. Acta Chem. Scand., **32A** (1978) 407—414
- [21] **L. Pettersson, I. Andersson, L.-O. Ohman**. Inorg. Chem., **25** (1986) 4726—4733
- [22] **X. Lopez, J. J. Carbo, C. Bo, J. M. Poblet**. Chem. Soc. Rev., **41** (2012) 7537—7571
- [23] Polyoxometalate Molecular Science, Eds. J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope, Springer-Science+Business Media Dordrecht (2003)
- [24] **A. Rosenheim, J. Jaenicke**. Z. Anorg. Chem., **101**, N 1 (1917) 235—275
- [25] **H. Wu**. J. Biol. Chem., **43**, N 1 (1920) 189—220
- [26] **Г. М. Максимов, Р. И. Максимовская, И. В. Кожевников**. Журн. неорг. химии, **39**, № 4 (1994) 623—628 [**G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, I. V. Kozhevnikov**. Russ. J. Inorg. Chem., **39**, N 4 (1994) 595—600]
- [27] **А. Ф. Гафарова, Н. Х. Бекметова, В. В. Курильская, А. М. Волкова, Ж. Я. Онопченко, Н. В. Павлова**. Способ получения фосфорномолибденовой кислоты, патент СССР 1039875 (1982)
- [28] **G. A. Tsigdinos**. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **13** (1974) 267—274
- [29] China Tungsten, 2019: <http://www.molybdenum.com.cn/phosphomolybdic-acid-hydrate-production-processes.html/> (дата обращения: 23.07.2019)
- [30] **L. E. Briand, G. M. Vallea, H. J. Thomas**. J. Mater. Chem., **12** (2002) 299—304
- [31] **S. Himeno, M. Hashimoto, T. Ueda**. Inorg. Chim. Acta, **284** (1999) 237—245
- [32] **М. А. Федотов, Р. И. Максимовская**. Журн. структ. химии, **47**, № 5 (2006) 961—984