

超声对钼酸铵溶液结晶过程的影响机制

吴争平, 尹周澜, 陈启元, 张平民, 李洁

(中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 揭示了超声对 3 种不同结晶形态四钼酸铵结晶的晶型和热化学性质的影响规律. 对于生成 *b* 型四钼酸铵的反应体系, 无超声作用下需 1~2 d 制得产物, 而在超声作用下只需十几分钟即可完成, 并且发生晶型的改变, 生成了微粉型四钼酸铵. 用量子化学从头计算方法, 在 RHF/3-21G 和 STO-3G 水平上, 对超声作用下可能发生的离子形态转变中所涉及到的 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x=1, 2, 3$) 等进行计算, 得到各研究体系的总能量和集居数. pH 值为 2.3~2.5 时超声作用下所产生的高能环境可能是使钼酸铵溶液中的 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 变成 $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x=1, 2, 3$), 从而生成微粉型四钼酸铵的原因.

关键词: 超声; 钼酸铵; 晶型; 量子化学从头计算

中图分类号: O642.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2002)01-0026-06

1 前言

我国目前制备金属钼粉的工厂一般以四钼酸铵为原料. 四钼酸铵是由钼酸铵溶液加无机酸中和、结晶所得, 其结晶过程是比较复杂的, 酸沉结晶后的产物四钼酸铵的晶型也随结晶过程控制条件的不同而不同, 而四钼酸铵品质的优劣与钼制品的结构和性能好坏有直接的关系^[1-3].

据报道, 超声波可改变钼酸钠溶液中钼酸根离子的微观结构^[4]. 超声波对界面作用的微观本质与机理还未能从理论上得到说明. 本文以钼酸铵溶液结晶过程为研究对象, 在超声作用下制备四钼酸铵结晶, 并从理论上探讨超声对该过程的影响机制.

2 实验

2.1 试剂和仪器

所用试剂 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 均为分析纯试剂.

超声波发生装置采用 SB2200 型超声仪(频率为 33 kHz, 消耗功率 80 W)和 SERIES 8500 型分体式超声波清洗机(频率为 170 kHz, 消耗功率 200 W), 均为美国 BRANSON 公司生产. 使用美国奥立龙公司生产的 Orion 868 型酸度计控制酸沉结晶的终点. 使用日本理学 3041 型 X 射线衍射仪进行样品的 XRD 表征. 热重分析采用法国 Mettler-Toledo 公司生产的 TGA/SDTA851^o 热重分析仪.

2.2 四钼酸铵样品的制备

综合文献^[2,5-7], 并结合预备实验的结果, 得到 3 种不同晶型四钼酸铵的制备条件, 在无超声作用下和超声作用下分别制备 *a* 型、*b* 型和微粉型四钼酸铵, 并分别采用 33 kHz 和 170 kHz 两种

收稿日期: 2001-04-27, 修回日期: 2001-08-07

基金项目: 国家重点自然科学基金资助项目(编号: 59934080)

作者简介: 吴争平(1971-), 女, 湖南长沙市人, 硕士, 讲师, 物理化学专业.

频率不同的超声波发生仪. 表 1 给出了四钼酸铵的制备条件.

表 1 四钼酸铵的制备

Table 1 Preparation of ammonium tetramolybdate

Condition	<i>a</i> -type (method 1)	<i>b</i> -type (method 2)	Microcrystal-type (method 3)
Reaction temperature (°C)	80	30	30
pH of end point	2.2~2.3	2.3~2.5	1.5~1.8
Speed of acidation	slow	the slowest	the slowest
Time of acidation (min)	20	50	50
Reaction time without ultrasonic	2 h	24~36 h	10 min
Reaction time under ultrasonic (33 kHz)	2 h	10 min	10 min
Reaction time under ultrasonic (170 kHz)	2 h	5 h	10 min
Drying temperature (°C)	80~90	50~60	60~70
Drying time (h)	2~4	1	2
Output of one experiment (g)	4~6	4~6	4~6

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射分析

将各样品进行 XRD 分析. 将各样品衍射峰的 d 及 hkl 值与 3 种晶型的四钼酸铵的文献值比较, 可知用方法 2(见表 1)制备四钼酸铵时, 超声下晶型由 *b* 型变为微粉型. 在频率为 33 kHz 的超声作用下所得结晶的 XRD 图中几乎未出现杂峰, 且结晶完整性也很好, 在频率为 170 kHz 的超声作用下所结晶完整性相对稍差, 此结果与超声对结晶影响的一般规律相吻合^[8,9]. 图 1 给出了用方法 2 制备样品的 XRD 衍射图谱. 用方法 1 和方法 3(见表 1)制备四钼酸铵则未发生晶型的改变.

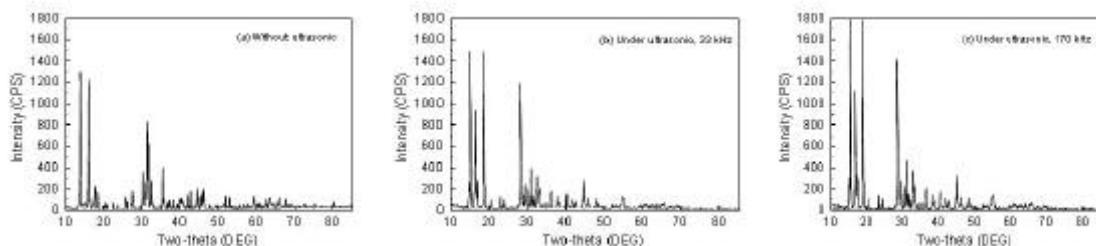


图 1 样品的 XRD 衍射

Fig.1 XRD patterns of sample

3.2 热重及热重微分分析

不同晶型的四钼酸铵的热性质是不相同的. 根据文献^[2], 无水 *a* 型四钼酸铵的热重曲线在 262~277°C 和 334°C~366°C 有 2 个失重平台, 无水 *b* 型四钼酸铵的热重曲线在 325~358°C 有 1 个失重平台, 微粉型四钼酸铵的热重曲线在 300°C 和 380°C 附近有 2 个失重平台, 一大一小.

分别对各样品进行热重和热重微分分析. 用方法 1(见表 1)在 3 种条件下制得的样品热重曲线均在 262~277°C 和 334°C~366°C 有 2 个平台, 曲线形状差别不大, 与文献中 *a* 型四钼酸铵的热重曲线相同. 用方法 3(见表 1)在 3 种条件下制得的样品热重曲线均在 300°C 和 380°C 附近有 2 个平台, 曲线形状差别不大, 与文献中微粉型四钼酸铵的热重曲线相同. 用方法 2(见表 1)在无超声和有超声作用下制得样品的热重曲线有较大的差别, 无超声下制得样品的热重曲线有 1 个平台, 而在超声下制得的样品热重曲线则出现了 2 个平台. 图 2(a), (b)和(c)分别给出了方法 2(见表 1)制得的样品热重和热重微分曲线. 热重分析结果同样证实了 XRD 的分析结果.

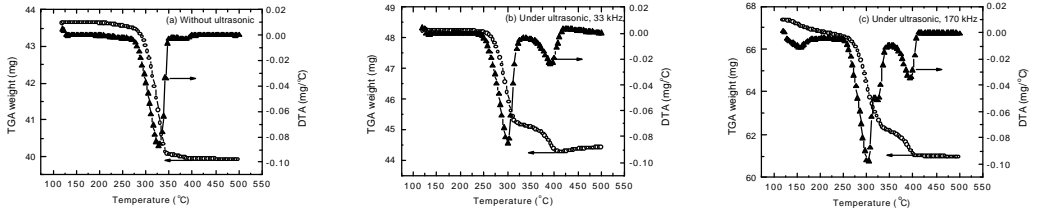
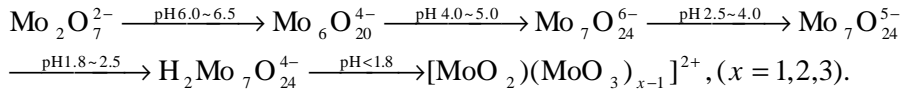


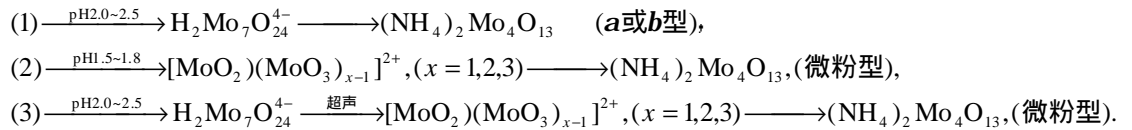
图 2 样品的热重和热重微分分析
Fig.2 TGA and DTA curves of sample

3.3 超声对结晶过程的影响机制

根据文献^[4,10-12], 钼酸盐溶液在酸化过程中, 控制溶液的酸度和 Mo(VI)的浓度, 能使钼产生一系列的聚合反应, 随着溶液 pH 值的变化, 溶液中出现各种不同形态和结构的钼酸根离子和钼的同多酸聚合物. 文献^[16,17]认为, 当钼酸盐被酸化时, 存在下列平衡式:



万林生等^[13]按照酸碱质子理论, 研究了钼酸铵溶液的结晶成核机理, 认为该过程可分为酸碱反应、缩水、相变 3 个过程, 并给出了相关反应式. 综合文献^[4,10-13], 提出如下结晶途径:



pH 值为 2.0~2.5 时生成微粉型四钼酸铵, 原因可能是在超声场的作用下, 溶液中的 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 转变为 $[\text{MoO}_2(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$, 从而生成了微粉型而不是 b 型四钼酸铵.

用 Gaussian 98 程序^[14], 对超声作用下可能发生的离子形态转变中所涉及到的 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $[\text{MoO}_2(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ 等, 在 RHF/3-21G 和 STO-3G 水平上进行量子化学从头计算. 各研究体系的计算模型用 CS ChemOffice 程序、HyperChem Pro 6.0 程序绘制并进行几何优化. 几何优化采用 HyperChem Pro 6.0 程序中分子结构最优化(Molecular Mechanics Optimization)方法, 运算法则为最速下降法(Steepest Descent), 以 RMS(Root-mean-square)梯度 0.42kJ/mol 为优化终止条件. 计算 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 体系的 CPU 时间为 670 min(3-21G)和 370 min(STO-3G); 计算 $[\text{MoO}_2(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ 体系的 CPU 时间均在 1 h 之内. 所有工作均在中南大学 Cernis2 工作站上完成. 通过对计算结果的分析, 探讨超声波对该过程影响的微观机制.

图 3, 4 分别为 $[\text{MoO}_2(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 的计算模型, 并标明了各原子的编号.

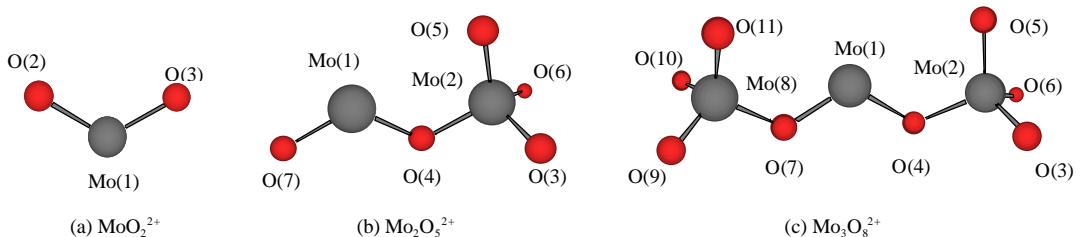


图 3 $[\text{MoO}_2(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ 的计算模型
Fig.3 Calculation model of $[\text{MoO}_2(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$

选取 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 的 1, 13, 20 号 Mo 和 2, 3, 4, 14, 15, 22, 23, 24 号 O 作为 $[\text{Mo}_3\text{O}_8]$ 单元; 选取 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 的 8, 16 号 Mo 和 7, 11, 12, 18, 19 号 O 作为 $[\text{Mo}_2\text{O}_5]$; 选取 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 的 26 号 Mo 和 30, 31 号 O 作为 $[\text{MoO}_2]$; 表 2 给出了上述几种体系的总能量. 由表可知, $\Delta E1$ 、 $\Delta E2$ 和 $\Delta E3$ 均为正值, 说明在一定条件下, 由 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 向 $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ 的变化并不容易, 能量上是不利的. 当 pH 值为 2.3~2.5 时, 由于超声波能够提供一个特殊的高能环境, 使得溶液中的 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 可变成比其能量更高且更不稳定的 $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$, 从而生成微粉型四钼酸铵.

将表 2 计算结果换算后可知, 在一定条件下, 如果由 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 转变为 $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$, 至少需要约 1260~2000 kJ/mol 的能量. 实验中结晶反应器中溶液体积约为 200 ml, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 浓度为 0.10 mol/L 时, $[\text{Mo}_3\text{O}_8]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_5]$ 和 $[\text{MoO}_2]$ 单元的物质的量分别为 0.047, 0.07 和 0.140 mol, 即至少需要约 176~280 kJ 的能量.

表 2 计算的总能量— $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 中相应单元

Table 2 Total energy calculations of $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ and correspondence units of $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$			
	STO-3G E(RHF)/A.U.	3-21G E(RHF)/A.U.	
1 $\text{Mo}_3\text{O}_8^{2+}$	-12398	-12464	6 $[\text{MoO}_2]$ unit
2 $[\text{Mo}_3\text{O}_8]$ unit	-12398	-12465	$\Delta E1=E1-E2$
3 $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$	-8240.1	-8284.6	$\Delta E2=E3-E4$
4 $[\text{Mo}_2\text{O}_5]$ unit	-8240.6	-8285.2	$\Delta E3=E5-E6$
5 MoO_3^{2+}	-4082.8	-4104.5	
			STO-3G E(RHF)/A.U.
			3-21G E(RHF)/A.U.
			-4083.2
			0.28564
			0.52100
			0.47614
			-4105.3
			0.58240
			0.61259
			0.74324

Note: The precision of computed results is to the twelfth places of decimals.

根据声化学基本原理, 可计算出 33 kHz 超声波可提供约 16 000 J/s 的能量, 反应器中有 200 ml 溶液, 所得能量约为 2 560 J/s. 考虑媒质的声特性阻抗, 估计最终进入反应器中的声波能量仅为约 256 J/s, 若超声 20 min, 可提供总能量 3 070 kJ, 比由等量的 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 转变为 $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ 所需能量高约 10 倍, 但是这一结果只能说明宏观上超声波可以满足这一变化发生所需的能量, 并不能直接说明变化的可能性. 从化学反应的微观机理看, 化学反应是旧键断裂和新键生成的过程, 要启动某一通常状况下不能发生的化学反应的通道, 可能需要某种特殊的高能的环境. 因此, 仅从超声波提供能量的角度是无法说明该变化发生的原因的.

迄今为止, 对超声波所以能产生化学效应的原因仍不十分清楚, 而且基本上都只作简单定性的解释. 一个较为普遍接受的观点是: 空化现象可能是产生化学效应的原因^[15]. 声空化是液体中的气泡在声场作用下所发生的一系列动力学过程. 空化现象产生的瞬间内爆有强烈的振动波, 产生短暂的高温、高压区, 温度达 5 000 K 以上, 压力达 51 MPa 以上, 温度随时间的变化率达 10^9 K/s,

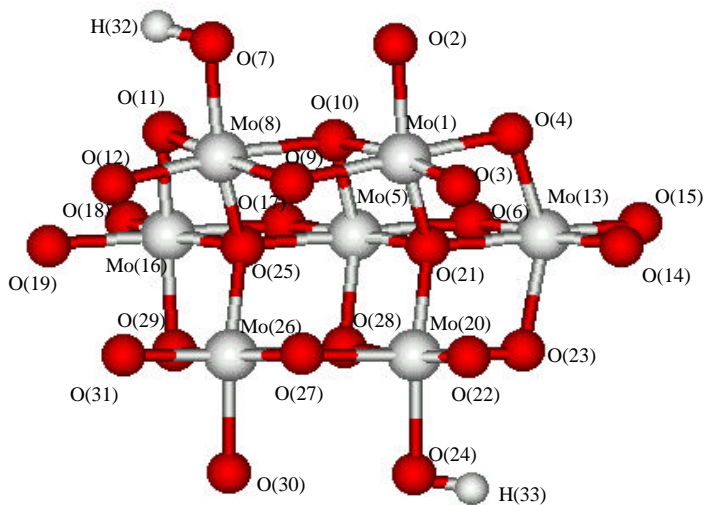


图 4 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 的计算模型
Fig.4 Calculation model of $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$

这种极端的物理环境为促进或启通某些化学反应创造了条件.

空化气泡塌陷时的微泡动力学的精确计算目前尚未解决, 现有的都是简化模型, Neppiras 在忽略了传热和气体冷凝两因素后提出了计算空化气泡塌陷时的最高温度和压力公式^[16]:

$$T_{\max} = T_0 \left[\frac{P_m(g-1)}{P} \right], \quad P_{\max} = P \left[\frac{P_m(g-1)}{P} \right]^{\frac{g}{g-1}},$$

其中 T_0 为环境温度, P 为微泡在最大尺寸时的压力, 近似等于体系蒸汽压 P_v , P_m 是瞬时塌陷时液体内的压力, 取环境压力.

假设在 25°C 时, 水中有含氮、氧的气泡(g 约为 1.33), 环境压力 101 325 Pa, $P_v=2.33 \times 10^3$ Pa, 分别算出 $P_{\max}=9.80 \times 10^7$ Pa 及 $T_{\max}=4 290$ K. 声空化发生时伴随的高温高压, 可认为是使 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 转变为 $[(MoO_2)(MoO_3)_{x-1}]^{2+}$ 的直接原因.

表 3 给出了 $Mo_3O_8^{2+}$, $Mo_2O_5^{2+}$, MoO_2^{2+} 及它们在 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 中中心原子与相关原子的集居数. 从表可见, $Mo_3O_8^{2+}$, $Mo_2O_5^{2+}$, MoO_2^{2+} 中的中心原子 Mo 与相邻原子间的键序值均明显小于 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 中相对的中心原子 Mo 与相邻原子间的键序值, 即 $Mo_3O_8^{2+}$, $Mo_2O_5^{2+}$, MoO_2^{2+} 中原子间结合力比 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 中相应单元小, 说明由 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 转变为 $[(MoO_2)(MoO_3)_{x-1}]^{2+}$, 反而引起原子间结合力下降, 如果发生这一变化, 应需施加某种外力, 超声提供的高能环境可能促进该过程.

表 3 计算的原子集居数— $[(MoO_2)(MoO_3)_{x-1}]^{2+}$ 和 $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ 中相关原子

Table 3 Condensation of atoms calculations of $[(MoO_2)(MoO_3)_{x-1}]^{2+}$ and correspondence atoms of $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$

$H_2Mo_7O_{24}^{4-}$			$Mo_3O_8^{2+}$		
Atom	Mo1	Mo13	Mo1	Mo2	Mo8
Mo1	45.18884		Mo1	40.79674	
Mo13		45.6488	Mo2	39.87425	
Mo20			Mo8		
O2	0.40617		O3	0.18134	
O3	0.44480		O4	0.15616	0.25916
O4	0.17986	0.23249	O5	0.36299	
O14		0.42460	O6	0.17747	
O15		0.49064	O7	0.15618	0.26099
O22		0.40950	O9		0.19692
O23		0.19035	O10		0.16254
O24		0.30053	O11		0.32334
$Mo_2O_5^{2+}$			MoO_2^{2+}		
Atom	Mo8	Mo16	Atom	Mo1	Mo2
Mo8	45.56384		Mo1	39.98310	
Mo16		47.55464	Mo2	39.60670	
O7	0.30087		O3	0.16515	
O11	0.22294	0.18924	O4	0.17825	0.23831
O12	0.40927		O5	0.36556	
O18		0.48963	O6	0.16548	
O19		0.42555	O7	0.28751	
MoO_2^{2+}					
Atom	Mo26		Atom	Mo1	
Mo26	45.27931		Mo1	39.79905	
O30	0.40221		O2	0.18458	
O31	0.44584		O3	0.18459	

Note: The precision of computed results is to the fifth places of decimals.

4 结论

(1) 对于生成**b**型四钼酸铵的反应体系, 超声的影响是非常显著的. 无超声作用下需 1~2 d 制得产物, 而在超声作用下只需十几分钟即可完成, 而且发生晶型的改变, 生成了微粉型四钼酸铵.

(2) 量子化学从头计算结果说明, 当 pH 值为 2.3~2.5 时, 超声作用下所产生的高能环境可能是使钼酸铵溶液中的 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 变成 $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x=1, 2, 3$), 从而生成微粉型四钼酸铵的原因.

参考文献:

- [1] 李洪桂. 稀有金属冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 99–101.
- [2] 齐应本, 汪金发, 丁芝虎. 四钼酸铵晶型的研究 [J]. 稀有金属, 1986, 10(3): 207–210.
- [3] 绪小鹏. 优质钼酸铵是钼条生产的质量保证 [J]. 中国铝业, 1997, 21(2/3): 107–108.
- [4] Hartmut Katscher. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Vol.B4(suppl) [M]. Berlin: Gmelin Institute Fur Anorganische Chemie Der Moderung Der Wissenschaften, 1985. 110–111.
- [5] Germaine R, Francis F, Henri C, et al. Nouveau Tetramolybdate D' ammonium, sa Preparation et Son Application a l' obtention du Molybdene [P]. France: FR1268595, 1961–12–06.
- [6] Miyazaki Hideo. Production of Ammonium Molybdate Crystal Having High Purity [P]. Japan: JP1172225, 1989–07–07.
- [7] 齐应本, 黄宪法. 钼酸铵结晶过程对钼制品性能影响的分析探讨 [J]. 稀有金属, 1995, 19(2): 147–149.
- [8] 丘泰球. E6 功率超声强化溶液物理化学过程的研究 [J]. 声学技术, 1994, 13(4): 182–183.
- [9] Enomoto N, Choi H L, Katsumoto M, et al. Effect of Ultrasound on Crystallization from Amorphous Gels in Solution [J]. Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 1994, 14A: 777–781.
- [10] Parker G A. Analytical Chemistry of Molybdenum [M]. Berlin: Springer Verlag, 1983. 56–89.
- [11] Kolthoff I M. Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol.10 [M]. New York: Interscience Encyclopedia Publication, 1978. 348–349.
- [12] Murata K, Ikeda S. Studies on Polynuclear Molybdates in Theaqueous Solution by Laser Raman Spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta, 1983, 39A(9): 787–794.
- [13] 万林生, 易永鹏. 钼酸铵结晶成核速率研究 [J]. 中国铝业, 1997, 21(5): 33–35.
- [14] Gaussian Inc. Software Gaussian-98W, Version 5.0 [CP/DK]. Copyright_1995–1998, Pittsburgh, USA.
- [15] 覃兆海, 陈魏衡, 谢元. 超声波在有机合成中的应用 [J]. 化学进展, 1998, 10(1): 63–73.
- [16] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用 [M]. 合肥: 安徽科技出版社, 1992. 87–88.

Mechanism of Ultrasonic Effect on the Crystallization of Ammonium Molybdate in Aqueous Solution

WU Zheng-ping, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ping-min, LI Jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: The effect of ultrasonic wave on the crystallization of ammonium molybdate aqueous solution was studied. The crystalline and thermochemical property under ultrasonic effect were discussed. It is indicated that ultrasonic has a great effect on the reaction system of preparing **b**-type ammonium tetramolybdate. The crystallization time was shortened from 1~2 d to 10~20 min under ultrasonic and the crystalline form became microcrystal-type under ultrasonic. The total energy and condensation of atoms of $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ and $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x=1, 2, 3$) were computed at the HF/ 3-21G, STO-3G level, and their geometrical structures were optimized using the molecular mechanics optimization method. The calculation results show that the reason of transformation from $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ to $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ at pH 2.3~2.5 is the effect of ultrasonic. All *ab initio* calculations were performed with the Gaussian-98 program.

Key words: ultrasonic; ammonium molybdate; crystalline; *ab initio*