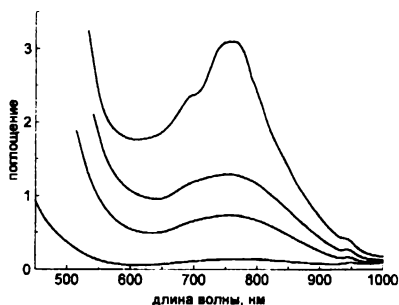


Тропин О.А., студент
Царевский Д.В., студент
Данилов Д.А., аспирант
Волкович В.А., доц., канд. хим. наук

О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ИОНОВ Mo(IV) В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Вопросы поведения и ионно-координационного состояния молибдена в хлоридных расплавах интересны как с точки зрения организации процессов электролитического осаждения молибдена, так и для оптимизации процессов пирохимической переработки облучённого ядерного топлива. В литературе имеются достоверные сведения о существовании в расплавах комплексных хлоридных ионов Mo(III) и (V). Вызывал также интерес вопрос о возможности существования ионов Mo(IV). Поскольку хлор окисляет Mo до $MoCl_3$ и $MoCl_5$, а диоксид молибдена - до летучего $MoOCl_2$, то в настоящей работе была спектроскопически исследована реакция между MoO_2 и HCl в расплавах на основе эвтектических смесей $LiCl-KCl$ и $NaCl-CsCl$ и эквимольной смеси $NaCl-KCl$ при температурах от 450 до 750 °C.

Взаимодействие MoO_2 с HCl в расплаве $LiCl-KCl$ приводит к образованию хлоридов Mo(III, IV и V) и оксихлорида $MoOCl_2$, испаряющегося из расплава. С ростом температуры (от 450 до 650 °C) доля молибдена, остающегося в расплаве, сокращается с 34 до 10%. Аналогичная реакция, проведённая в расплаве $NaCl-KCl$ при 750 °C, приводит к практически количественному переводу MoO_2 в $MoOCl_2$.



ЭСП расплава $NaCl-CsCl$ в процессе хлорирования MoO_2 хлороводородом при 550°C

Проведение реакции в расплаве $NaCl-CsCl$ при 550 и 650 °C позволило получить расплавы, содержащие, согласно оксидиметрическому анализу, только ионы Mo(IV). При этом более 60% молибдена, изначально присутствовавшего в виде диоксида, оставались в расплаве, остальной молибден образовывал летучий $MoOCl_2$.

Пример электронных спектров поглощения, зарегистрированных в ходе реакции, представлен на рисунке. Полученные спектральные кривые качественно идентичны спектрам хлоридных расплавов, содержащих ионы WCl_6^{2-} . Таким образом, можно сделать вывод, что при взаимодействии MoO_2 с HCl в расплаве $NaCl-CsCl$ возможно получить электролиты, содержащие чисто хлоридные комплексы молибдена(IV).