

[文章编号] 1004-0609(2002)03-0596-06

超声波作用下钼酸铵溶液的结晶过程^①

尹周澜, 吴争平, 陈启元, 张平民, 李 洁

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘 要] 研究了超声波作用下钼酸铵溶液的结晶过程, 揭示了超声波对四钼酸铵晶型的影响规律。研究表明, 在无超声波作用下生成 β 型四钼酸铵的反应需 1~2 d, 在超声波作用下只需十几分钟即可完成, 并且发生晶型改变, 生成了微粉型四钼酸铵。在实验基础上提出了钼酸铵溶液结晶的可能途径, 并在 RHF/3-21G 和 STO-3G 水平上, 对超声波作用下钼酸铵溶液结晶过程中所涉及到的 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{H}_8\text{Mo}_8\text{O}_{30}^{4-}$, $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x=1, 2, 3$), $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 等进行量子化学从头计算, 得到各研究体系的总能量和集居数。计算结果表明, 当 pH 值为 2.3~2.5 时, 超声波产生的特殊的“超声效应”可能使钼酸铵溶液中的 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 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。

[关键词] 超声波; 钼酸铵溶液; 结晶; 量子化学从头计算

[中图分类号] O 642.3

[文献标识码] A

四钼酸铵是生产金属钼粉的主要原料。四钼酸铵是由钼酸铵溶液加无机酸中和、结晶所得, 其结晶过程比较复杂, 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]。

超声波是频率范围在 20~10⁶ kHz 的高频机械波, 利用超声场强化界面过程是国内外湿法冶金领域的新技术^[2~5]。据报道, 超声波可改变铝酸钠溶液中铝酸根离子的微观结构^[6]。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, 超声波引起的多相界面各种性质的改变及作用效果等还有待进行深入的基础理论研究。

目前, 对于钼酸铵溶液结晶的研究主要集中在结晶工艺和四钼酸铵的晶型对金属钼粉品质的影响等方面, 较少涉及结晶过程的微观机制, 也尚无超声波对钼酸铵结晶过程影响的报道。作者在研究超声波作用下钼酸铵溶液结晶过程的基础上, 通过对超声波作用下钼酸铵溶液结晶过程所涉及体系的量子化学从头计算, 从理论上探讨超声波对该过程的影响。

1 实验

1.1 试剂和仪器

实验所用试剂 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 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), 美国必能信 BRANSON 公司生产。使用美国 Orion 公司生产的奥立龙 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。

1.2 四钼酸铵样品的制备

综合文献[1, 7~9], 并通过条件实验, 得到 3 种不同晶型四钼酸铵的制备条件(如表 1 所示), 分别在无超声波和有超声波作用下制备四钼酸铵样品。

对样品进行 X 射线衍射分析, 将各样品衍射峰的 d 及 I/I^0 值与 3 种晶型的四钼酸铵的文献值比较, 可得结论如表 2 所示。由表 2 可知, 用方法 2 制备四钼酸铵时, 超声波作用下四钼酸铵晶型由 β 型变为微粉型。表 3 给出了用方法 2 制备的四钼酸铵样品 X 射线衍射峰的 d 值, I/I^0 值与 β 型和微粉型四钼酸铵的文献值。

2 超声波作用下钼酸铵溶液结晶过程

2.1 计算模型和几何优化

用 Gaussian 94 程序, 对超声波作用下钼酸铵

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59934080)

[收稿日期] 2001-07-04; [修订日期] 2001-10-09

[作者简介] 尹周澜(1965-), 女, 教授, 博士。

表 1 四钼酸铵的制备条件

Table 1 Preparation conditions of ammonium tetramolybdate

Preparation condition	Reaction temperature/ ℃	pH	Reaction time/ h	Drying temperature/ ℃	Drying time/ h	Speed of acidation
α type(method 1)	80	2. 2~ 2. 3	2	80~ 90	2~ 4	Slow
β type(method 2)	30	2. 3~ 2. 5	24~ 36	50~ 60	1	Very slow
Microcrystal type(method 3)	30	1. 5~ 1. 8	0. 17	60~ 70	2	Very slow

表 2 超声波对四钼酸铵晶型的影响

Table 2 Effect of ultrasonic on crystalline of ammonium tetramolybdate

Condition	Method 1	Reaction time/ h	Method 2	Reaction time/ h	Method 3	Reaction time/ h
Without ultrasonic	α type	1	β type	36~ 48	Microcrystal type	0. 17
Under ultrasonic	α type	1	Microcrystal type	0. 17~ 0. 25	Microcrystal type	0. 17

Note: Method 1, 2 and 3 refer to Table 1

表 3 用方法 2 制备的样品 X 射线衍射
d 值和 I/I⁰ 值

Table 3 d value and I/I⁰ value of
samples by method 2

β-type standard value		Experiment value(without ultrasonic)		Microcrystal type standard value		Experiment value(under ultrasonic)	
d/ Å	I/I ⁰	d/ Å	I/I ⁰	d/ Å	I/I ⁰	d/ Å	I/I ⁰
9. 35	1	9. 583	1	9. 13	0. 15		
5. 87	0. 15	5. 705	0. 03	8. 50	0. 13	8. 515	0. 17
4. 63	0. 05	4. 802	0. 05	8. 14	0. 48	8. 185	1
4. 01	0. 32	4. 026	0. 08	7. 37	0. 37	7. 406	0. 25
3. 40	0. 09	3. 343	0. 23	7. 24	0. 43	7. 260	0. 61
3. 30	0. 2	2. 236	0. 17	6. 96	0. 25	6. 975	0. 18
3. 15	1	3. 191	0. 53	6. 20	1	6. 214	0. 97
3. 10	0. 05	3. 157	0. 40	4. 79	0. 06		
2. 99	0. 02	3. 039	0. 05	4. 69	0. 06	4. 686	0. 07
2. 77	0. 05	2. 763	0. 26	3. 71	0. 06		
2. 70	0. 07	2. 736	0. 06	3. 61	0. 42	3. 613	0. 78
2. 65	0. 05	2. 654	0. 05	3. 47	0. 17	3. 474	0. 15
2. 55	0. 05	2. 540	0. 06	3. 35	0. 13	3. 348	0. 13
2. 37	0. 05	2. 379	0. 05	3. 26	0. 23	3. 262	0. 26
2. 18	0. 05	2. 156	0. 11	3. 20	0. 11	3. 206	0. 08
				3. 08	0. 27	3. 078	0. 21
				3. 01	0. 14	3. 011	0. 13
				2. 95	0. 08	2. 912	0. 04
				2. 71	0. 07	2. 714	0. 11
				2. 41	0. 06	2. 410	0. 10
				2. 31	0. 06	2. 315	0. 06
				2. 15	0. 13	2. 145	0. 18

结晶过程中所涉及到的 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{H}_8\text{Mo}_8\text{O}_{30}^{4-}$, $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x = 1, 2, 3$), $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 等, 在 RHF/3-21G 和 STO-3G 水平上进行量子化学从头计算。各计算模型采用分子结

构最优化(Molecular Mechanics Optimization) 方法进行了几何优化, 运算法则为最速下降法(Steepest Descent), 以 RMS(Root-mean-square) 梯度 $0.42\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为优化终止条件。所有工作均在中南大学 Cernis 2 工作站上完成。图 1, 2, 3 所示分别为 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 和 $x = 1, 2, 3$ 时的 $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ 及 $\text{H}_8\text{Mo}_8\text{O}_{30}^{4-}$ 几何优化后的结构模型。根据文献[10] 确定了四钼酸铵的 2 种可能结构的优化模型, 见图 4 和图 5。

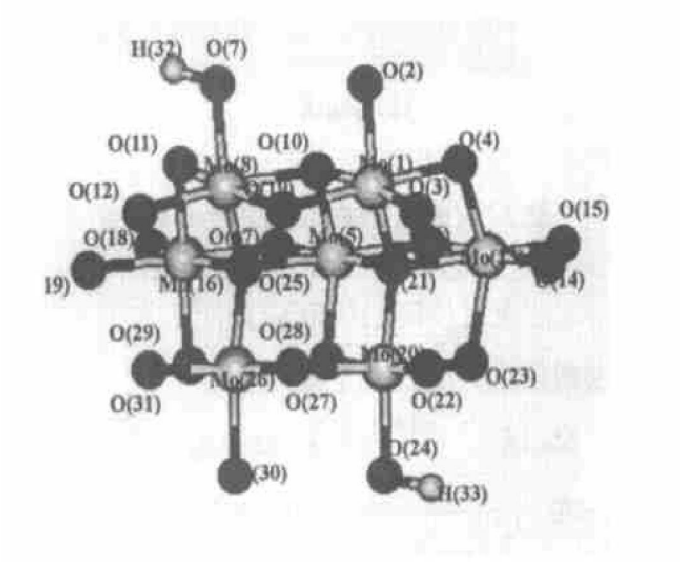
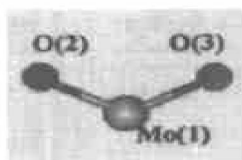
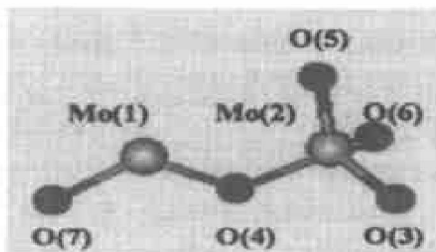
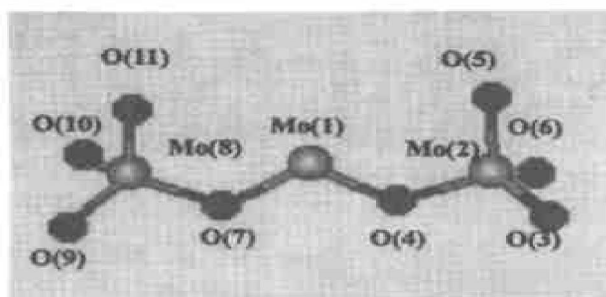


图 1 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 的计算模型

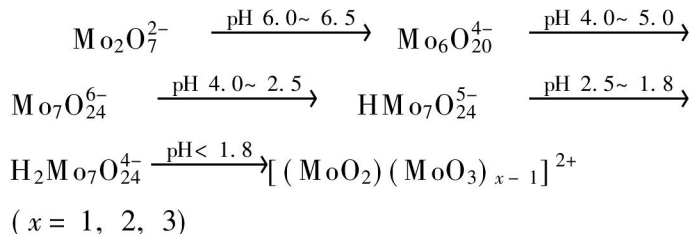
Fig. 1 Calculation model of $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$

2. 2 钼酸铵溶液结晶过程

根据文献[11~ 13], 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 Mo(VI) 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[11, 12] 认为, 当钼酸

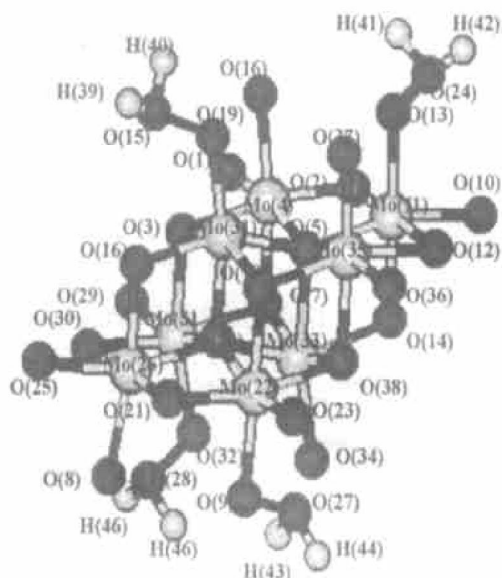
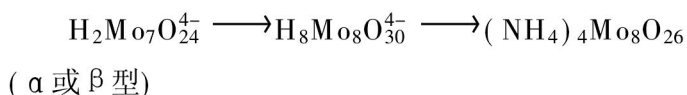
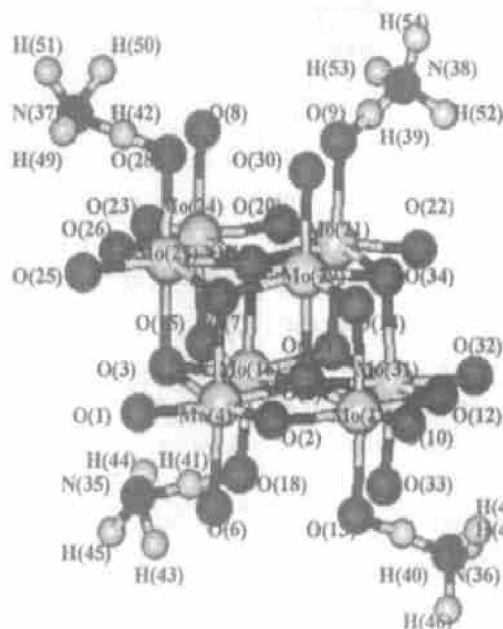
(1) MoO_2^{2+} (2) $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ (3) $\text{Mo}_3\text{O}_8^{2+}$ 图2 $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ 的计算模型Fig. 2 Calculation model of $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$

盐被酸化时, 存在下列平衡式:

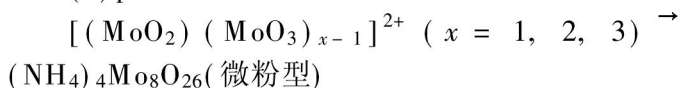


万林生等^[14]按照酸碱质子理论, 研究了钼酸铵溶液的结晶成核机理, 认为该过程可分为酸碱反应、缩水、相变 3 个过程, 并给了相关反应式。综合文献[11~14], 提出如下结晶途径:

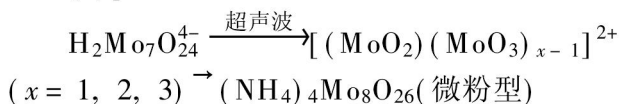
(a) pH 2.5~2.0

图3 $\text{H}_8\text{Mo}_8\text{O}_{30}^{4-}$ 的计算模型Fig. 3 Calculation model of $\text{H}_8\text{Mo}_8\text{O}_{30}^{4-}$ 图4 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{a})$ 的计算模型Fig. 4 Calculation model of $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{a})$

(b) pH 1.8~1.5



(c) pH 2.5~2.0



当pH值为2.5~2.0时生成微粉型四钼酸铵的原因, 可能是在超声波的作用下, 溶液中的

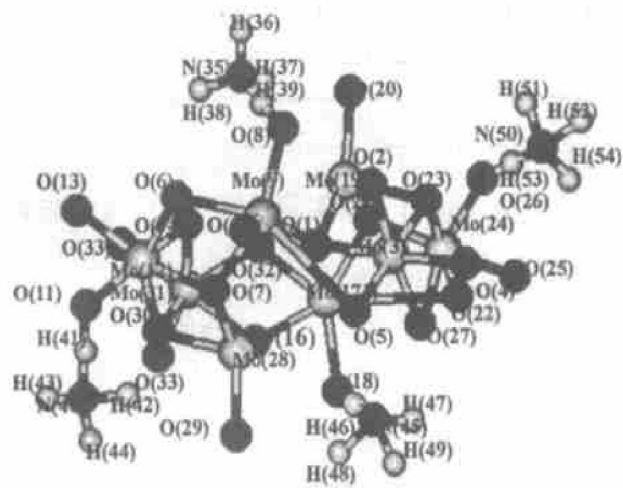


图 5 (NH₄)₄Mo₈O₂₆(b) 的计算模型

Fig. 5 Calculation model of (NH₄)₄Mo₈O₂₆(b)

H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ 转变为[(MoO₂)(MoO₃)_{x-1}]²⁺ (x = 1, 2, 3), 从而生成了微粉型而不是 β 型四钼酸铵。

2.3 总能量的计算

表 4 给出结晶反应途径(a)中所涉及的各物质的总能量 E(RHF)。由表 4 可见, ΔE₁ 为小的正值, 说明H₈Mo₈O₃₀⁴⁻ 作为结晶过程可能存在的中间态并不稳定, 应该容易发生转变; ΔE₂ 和 ΔE₃ 均为负值, 说明由 H₈Mo₈O₃₀⁴⁻ 向 2 种可能结构

表 4 途径(a)和 2 种四钼酸铵的总能量 E(RHF)

Table 4 Calculation of total energy E(RHF) of path(a) and two ammonium tetramolybdates

Number	Species	STO-3G E(RHF)/A. U.	3-21G E(RHF)/A. U.
1	H ₂ Mo ₇ O ₂₄ ⁴⁻	- 29 324. 49	- 29 484. 24
2	H ₆ MoO ₆	- 4 382. 47	- 4 406. 79
3	H ₈ Mo ₈ O ₃₀ ⁴⁻	- 33 706. 03	- 33 890. 15
4	4NH ₄ ⁺	4(- 55. 288 8)	4(- 55. 766 2)
5	4H ₂ O	4(- 74. 960 0)	4(- 75. 584 2)
6	(NH ₄) ₄ Mo ₈ O ₂₆ (a)	- 33 630. 99	- 33 813. 83
7	(NH ₄) ₄ Mo ₈ O ₂₆ (b)	- 33 630. 94	- 33 813. 66
E ₍₁₊₂₎		- 33 706. 96	- 33 891. 03
ΔE ₁ = E ₃ - E ₍₁₊₂₎		0. 928 4	0. 881 4
E ₍₃₊₄₊₅₎		- 33 627. 35	- 33 810. 88
ΔE ₂ = E ₆ - E ₍₃₊₄₊₅₎		- 3. 646 1	- 2. 950 5
ΔE ₃ = E ₇ - E ₍₃₊₄₊₅₎		- 3. 596 0	- 2. 779 2

(NH₄)₄Mo₈O₂₆的转变在能量上是有利的。因此, 结晶途径(a)在能量上是有利的。

选取 H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ 的 1, 13, 20 号 Mo 和 2, 3, 4, 14, 15, 22, 23, 24 号 O, 作为[Mo₃O₈]单元; 选取 H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ 的 8, 16 号 Mo 和 7, 11, 12, 18, 19 号 O, 作为[Mo₂O₅]单元; 选取 H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ 的 26 号 Mo 和 30, 31 号 O, 作为[MoO₂]单元; 表 5 给出上述几种体系的总能量。

ΔE₁, ΔE₂ 和 ΔE₃ 均为正值(表 5), 说明在一定条件下, 由 H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ 向[(MoO₂(MoO₃)_{x-1})]²⁺ (x = 1, 2, 3) 的变化并不容易发 生, 能量上是不利的。当 pH 值为 2. 0~ 2. 5 时, 由于超声波能够产生特殊的“超声效应”, 使得溶液中的 H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ 可变成比其能量还高且更不稳定的 [(MoO₂)(MoO₃)_{x-1}]²⁺ (x = 1, 2, 3), 从而生成微粉型四钼酸铵。说明超声波作用下钼酸铵溶液结晶途径(c)是可行的。

表 5 [(MoO₂)(MoO₃)_{x-1}]²⁺ (x = 1, 2, 3) 和 H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ 中相应单元的总能量

Table 5 Calculation of total energy E(RHF) of [(MoO₂)(MoO₃)_{x-1}]²⁺ (x = 1, 2, 3) and response cells of H₂Mo₇O₂₄⁴⁻

Number	Species	STO-3G E(RHF)/A. U.	3-21G E(RHF)/A. U.
1	Mo ₃ O ₈ ²⁺	- 12397. 73	- 12464. 49
2	[Mo ₃ O ₈] cell	- 12398. 02	- 12465. 07
3	Mo ₂ O ₅ ²⁺	- 8 240. 09	- 8 284. 57
4	[Mo ₂ O ₅] cell	- 8 240. 61	- 8 285. 18
5	MoO ₂ ²⁺	- 4 082. 77	- 4 104. 55
6	[MoO ₂] cell	- 4 083. 24	- 4 105. 29
ΔE ₁ = E ₁ - E ₂		0. 285 6	0. 582 4
ΔE ₂ = E ₃ - E ₄		0. 521 0	0. 612 6
ΔE ₃ = E ₅ - E ₆		0. 476 1	0. 743 2

2.4 原子的集居数计算

表 6 给出 Mo₃O₈²⁺, Mo₂O₅²⁺, MoO₂²⁺ 及它们在 H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ 中的中心原子与相关原子的集居数。从表 5 可见, Mo₃O₈²⁺, Mo₂O₅²⁺, MoO₂²⁺ 中的中心原子 Mo 与相邻原子间的集居数均明显小于 H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ 中相对的中心原子 Mo 与相邻原子间的集居数, 即 Mo₃O₈²⁺, Mo₂O₅²⁺, MoO₂²⁺ 中原子间结合力要比 H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ 中相应单元小, 说明由 H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ 转变为[(MoO₂)(MoO₃)_{x-1}]²⁺ (x = 1, 2, 3), 反而引起原子间结合力的下降, 如果发生这

表 6 $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x = 1, 2, 3$) 和 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 中相关原子的集居数
Table 6 Condensation of atoms of $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x = 1, 2, 3$) and
 resonance cells of $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$

$\text{H}_2\text{M o}_7\text{O}_{24}^{4-}$				$\text{M o}_3\text{O}_8^{2+}$					
		M o 1	M o 13	M o 20			M o 1	M o 2	M o 8
M o 1	45. 188 8				M o 1	40. 796 7			
M o 13				47. 633 7	M o 2	39. 874 2			
M o 20				45. 644 9	M o 8				39. 878 6
O 2	0. 406 1				O 3	0. 181 3			
O 3	0. 444 8				O 4	0. 156 1	0. 259 1		
O 4	0. 179 9	0. 232 5			O 5	0. 363 0			
O 14			0. 424 6		O 6	0. 177 5			
O 15			0. 490 6		O 7	0. 156 2			0. 261 0
O 22				0. 409 5	O 9				0. 196 9
O 23			0. 190 3	0. 226 2	O 10				0. 162 5
O 24				0. 300 5	O 11				0. 323 3
$\text{H}_2\text{M o}_7\text{O}_{24}^{4-}$				$\text{M o}_2\text{O}_5^{2+}$					
		M o 8	M o 16			M o 1	M o 2		
M o 8	45. 563 9				M o 1	39. 983 1			
M o 16				47. 554 6	M o 2				39. 606 7
O 7	0. 300 9				O 3				0. 165 1
O 11	0. 223 0	0. 189 2			O 4	0. 178 2			0. 238 3
O 12	0. 409 3				O 5				0. 365 5
O 18			0. 489 6		O 6				0. 165 5
O 19			0. 425 5		O 7	0. 287 5			
$\text{H}_2\text{M o}_7\text{O}_{24}^{4-}$				M oO_2^{2+}					
		M o 26			M o 1				
M o 26	45. 279 3				M o 1	39. 799 0			
O 30			0. 402 2		O 2	0. 184 6			
O 31			0. 445 8		O 3	0. 184 6			

一变化，应需施加某种外力，超声波产生的特殊的“超声效应”可能促进该过程。同样说明超声波作用下的结晶途径(c)是可行的。

3 结论

- 1) 当 pH 值为 2.0~ 2.5 时，无超声波作用下制得结晶为 β 型四钼酸铵，超声波作用下制得结晶为微粉型四钼酸铵。同时，超声波对结晶速度影响非常大，超声波作用下只需十几分钟即可完成反应，而无超声波作用下则需 1~ 2 d 才可制得产物。
- 2) 在实验基础上提出了钼酸铵溶液结晶的可

能途径。钼酸铵结晶途径所涉及相关物质的从头算结果说明，所提出的 3 条结晶途径是可行的。总能量和集居数的计算结果均表明，超声波产生的特殊的“超声效应”，可能是溶液中的 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 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。

[REFERENCES]

[1] 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.
 QI Ying-ben, WANG Jin-fa, DING Zhi-hu. Study on the crystalline of ammonium tetramolybdate [J]. Rare

- Metals, 1986, 10(3): 207– 210.
- [2] Kar R N, Sukla L B, Swamy K M, et al. Bioleaching of lateritic nickel ore by ultrasound [J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science 27, 1996: 351– 354.
- [3] Pesic B, Zhou T. Application of ultrasound in extractive metallurgy: sonochemical extraction of nickel [J]. Metallurgical Transaction B, 1992, 23B: 13– 18.
- [4] 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– 779.
- [5] Enomoto N, Katsumoto M, Nakagawa Z. Effect of Ultrasound on the dissolution-precipitation process in the aluminium hydroxide-water system [J]. J Ceram Soc Jpn, 1994, 102(12): 1105.
- [6] 陈启元, 赵继华, 张平民. 强化过饱和铝酸钠溶液种分过程的研究进展 [J]. 中国稀土学报, 2000, 18 (Special): 13– 15.
CHEN Qi-yuan, ZHAO Ji-hua, ZHANG Ping-min. Research evolvement of the precipitation process on concentration of aluminate sodium under ultrasound [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2000, 18(Special): 13– 15.
- [7] Takeshi A. Manufacture of high purity ammonium molybdate from aqueous solution containing molybdenum [P]. JP55149134, 1978.
- [8] Germaine R, Francis F, Henri G. Nouveau tetramolybdate ammonium, sapreparation et son application a obtention du molybdene. Fr1268595, 1961.
- [9] Katscher H. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Vol. B4 [M]. Berlin: Gmelin Institute fur Anorganische chemie der Moderung der Wissenschaften, suppl. 1985. 110– 111.
- [10] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 48– 49.
WANG En-bo, HU Chang-wen, XU Lin. Polyhydric Chemist Introduction [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 48– 49.
- [11] Parker G A. Analytical Chemistry of Molybdenum, Part II, Vol. 10 [M]. Springer Verlag, Berlin, 1983.
- [12] Kolthoff I M. Treatise on Anal Chem [M]. New York: An Interscience R Publication John Wiley & Sons, 1978. 348.
- [13] Murata K, Ikeda S. Studies on polynuclear molybdates in theaqueous solution by laser Raman spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta, 39A(9): 787– 794.
- [14] 万林生, 易永鹏. 钼酸铵结晶成核速率研究 [J]. 中国钼业, 1997, 21(5): 33– 35.
WAN Lin-sheng, YI Yong-peng. Study on crystallized nucleation rate of ammonium molybdate [J]. China Molybdenum Industry, 1997, 21(5): 33– 35.

Crystallization of ammonium molybdate solution under ultrasonic

YIN Zhou-lan, WU Zheng-ping, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ping-min, LI Jie
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

[Abstract] The crystallization process of ammonium molybdate solution under ultrasonic was studied. The crystalline under ultrasonic were detected. It is indicated that ultrasonic has a great effect on the process of preparation β -type ammonium tetramolybdate. The crystallization time is shortened from 1~ 2 d to 10~ 20 min under ultrasonic and the crystalline converts into microcrystal type under ultrasonic. The total energy and condensation of atoms of $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{H}_8\text{Mo}_8\text{O}_{30}^{4-}$, $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x = 1, 2, 3$) and $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ were computed at the HF/3-21G, STO-3G level. The calculation results show that the transformation from $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ to $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{x-1}]^{2+}$ ($x = 1, 2, 3$) at pH 2.3~ 2.5 is the reason of crystallization of microcrystal type under ultrasonic.

[Key words] ultrasonic; ammonium molybdate solution; crystallization; ab initio

(编辑 朱忠国)