

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.772+542.7+546.41+546.226.325

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МОЛИБДАТА КАЛЬЦИЯ
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ 20 и 50°C

А. П. МЕЛИКСЕТЯН, Э. Е. КАПАНЦЯН, Ж. Г. ГУКАСЯН
и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет,
Армянский научно-исследовательский и проектный институт
цветной металлургии, Ереван

Поступило 18 V 1973

Методом кажущихся объемов и физико-химическими исследованиями свойств растворов (плотность, удельная электропроводность, вязкость) изучена тройная система $\text{CaMoO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при 20 и 50°.

На основании рентгенографических и термографических исследований, а также фазовых анализов осадков установлено, что при низких концентрациях серной кислоты молибдат кальция растворяется с образованием сульфата кальция и молибденовой кислоты. Начиная с 28—30% H_2SO_4 происходит дальнейшее растворение молибденовой кислоты с образованием сульфатных комплексов, а осадок представляет собой сульфат кальция; выше 80% H_2SO_4 образуется бисульфат кальция.

Рис. 4, библиографические ссылки 5.

При обжиге молибденовых концентратов молибденит окисляется до трехокси молибдена, которая, частично взаимодействуя с окисью кальция, образует молибдат кальция. Последний в процессе аммиачного выщелачивания огарка не растворяется в аммиачной воде и практически полностью остается в кеках.

Ранее нами была разработана технология извлечения молибдена из отвалов производства молибдата аммония обработкой их 30—40% растворами серной кислоты [1], с переводом молибдена на 95—96% в раствор.

Для выявления химизма процесса взаимодействия молибдата кальция с серной кислотой методом кажущихся объемов и физико-химическими исследованиями свойств растворов была изучена тройная система $\text{CaMoO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при 20 и 50°.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ были взяты синтезированный молибдат кальция состава: Mo—47,3%, Ca—19,04% и серная кислота марки «х.ч.» с уд. весом 1,83.

В 100 мл мензурку вносилось по 10 г CaMoO_4 и 100 мл раствора серной кислоты концентрации от 3 до 94%. После перемешивания пульпы мензурки устанавливались в термостат, где поддерживалась постоянная температура ($\pm 0,5^\circ$). Периодическим измерением объема образовавшегося осадка, а также определением количества молибдена в растворе устанавливалось время наступления равновесия в системе.

Равновесный раствор отделялся от осадка фильтрованием. Полученные продукты подвергались химическому анализу, кальций в растворе определялся методом перманганатометрического титрования [2], молибден и сульфат ионы (SO_4^{2-})—весовым методом [3], фильтрат и осадок подвергались физико-химическому изучению. Удельная электропроводность фильтратов измерялась по мостовой схеме компенсационным методом, вязкость—капиллярным вискозиметром, плотность—пикнометром. Осадки подвергались рентгенографическому и термографическому исследованию.

Обсуждение результатов

Как видно из полученных данных (рис. 1 и 4), с увеличением концентрации кислоты степень извлечения молибдена в раствор увеличивается, достигая максимального значения (95—96%) при обработке CaMoO_4 30—40% раствором H_2SO_4 . Дальнейшее увеличение концентрации кислоты практически не влияет на растворение молибдата кальция.

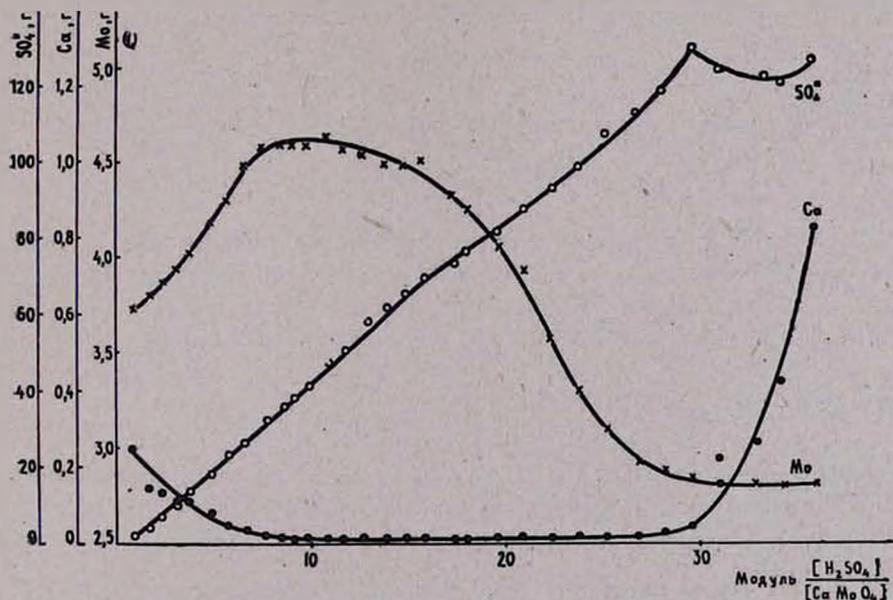


Рис. 1. Зависимость концентрации (Mo, SO₄ и Ca) от мольного отношения

$$\frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{CaMoO}_4]} \text{ при } 20^\circ.$$

Увеличение степени перехода молибдена в раствор с повышением концентрации H_2SO_4 , вероятно, можно объяснить образованием сложных полиионов, зависящим от концентрации молибдена и кислотности среды.

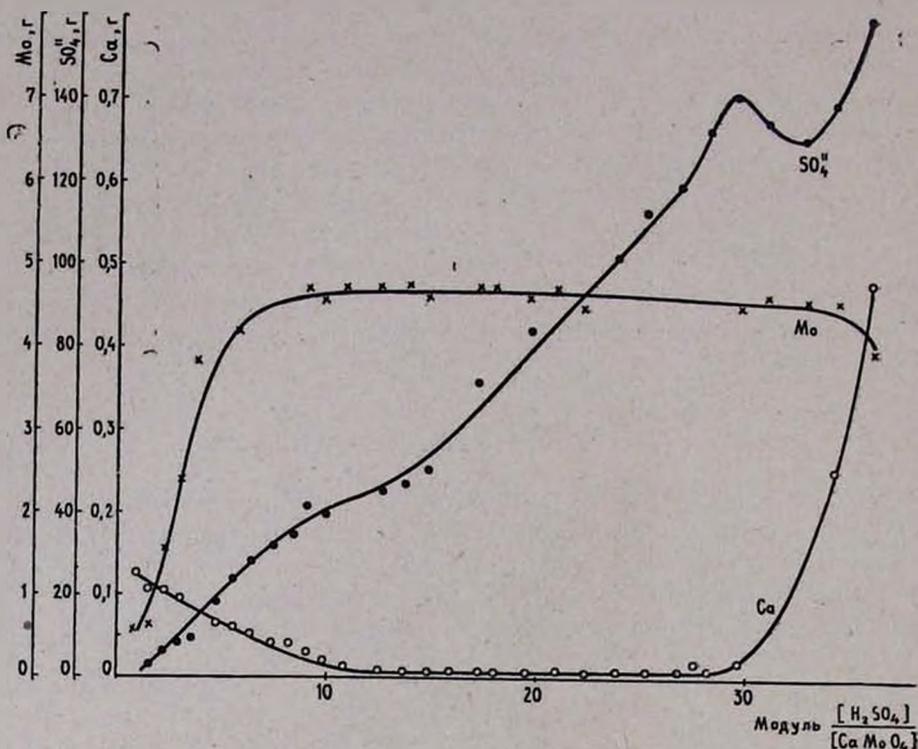
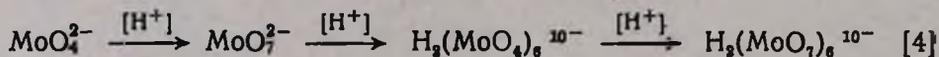


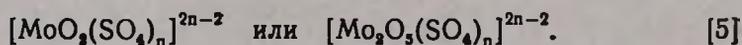
Рис. 2. Зависимость концентрации (Mo, SO₄ и Ca) от мольного отношения

$$\frac{[H_2SO_4]}{[CaMoO_4]} \text{ при } 50^\circ.$$

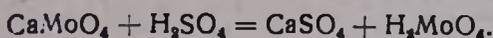
Известно [4,5], что в зависимости от pH среды полимеризация ионов молибдена протекает через ряд стадий, начиная от простых ионов до высокополимеризованных анионов полимолибденовых кислот, достигая максимального значения при pH 1,5, согласно уравнению:



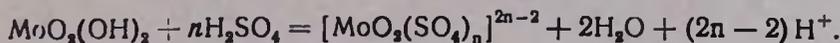
Повышение кислотности приводит к деполимеризации анионной формы молибдена и образованию катионных форм MoO_2^{2+} , $Mo_2O_5^{2+}$, $Mo_3O_8^{2+}$, которые образуют сульфатные комплексные соединения:



Таким образом, в процессе растворения молибдата кальция участвуют как ионы водорода, так и ионы SO_4^{2-} . Вероятно, взаимодействие происходит согласно уравнению



В дальнейшем CaSO_4 и H_2MoO_4 переходят в осадок, на что указывают незначительное содержание Ca^{2+} и низкое содержание молибдена в растворе. Дальнейшее повышение концентрации H_2SO_4 приводит к растворению молибденовой кислоты согласно схеме



Как видно из кр. 2 рис. 1 и 2, до определенной концентрации H_2SO_4 (30 до 80%) содержание кальция в растворе вследствие осаждения CaSO_4 незначительно, а выше растворимость увеличивается в избытке серной кислоты и образуется растворимый бисульфат кальция.

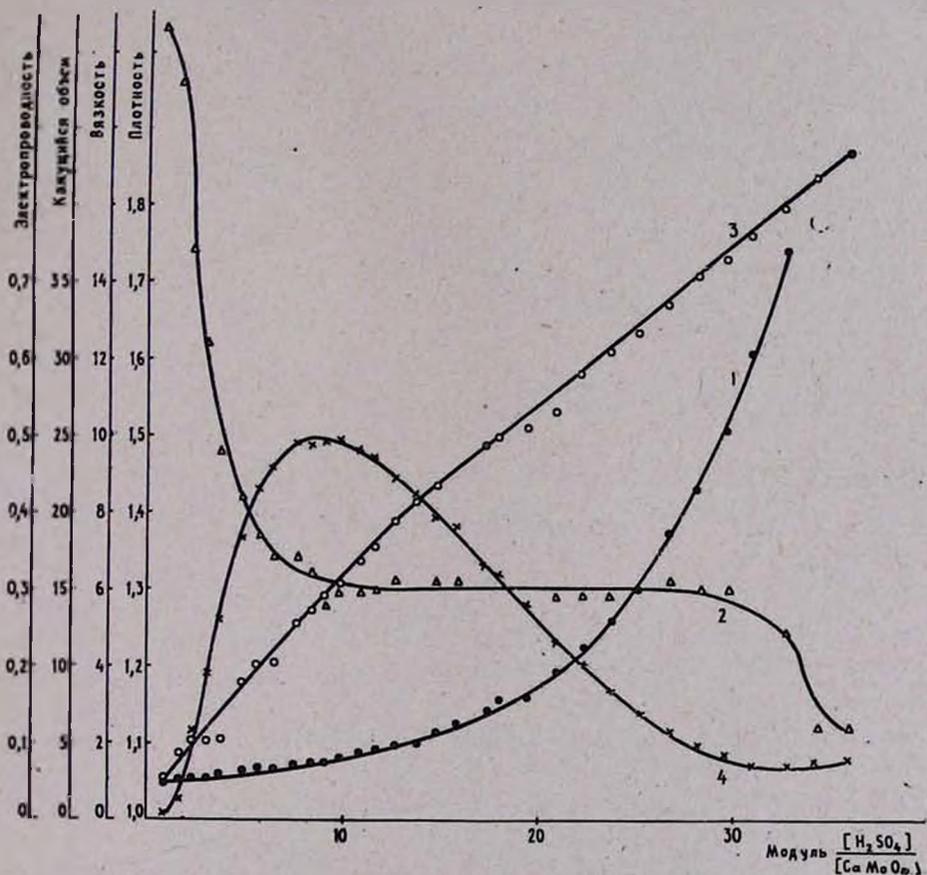


Рис. 1. Зависимость плотности (1), кажущегося объема осадка (2), вязкости (3) и удельной электропроводности (4) от мольного отношения $\frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{CaMoO}_4]}$ при 20°.

Для подтверждения этого были проведены физико-химические исследования осадков.

Дериватограммы осадков, полученных из различных полей, результаты рентгенографических исследований и химический анализ осадков

показывают, что в интервале низких концентраций серной кислоты (3—28%) осадки представляют собой смесь сульфата кальция и молибденовой кислоты.

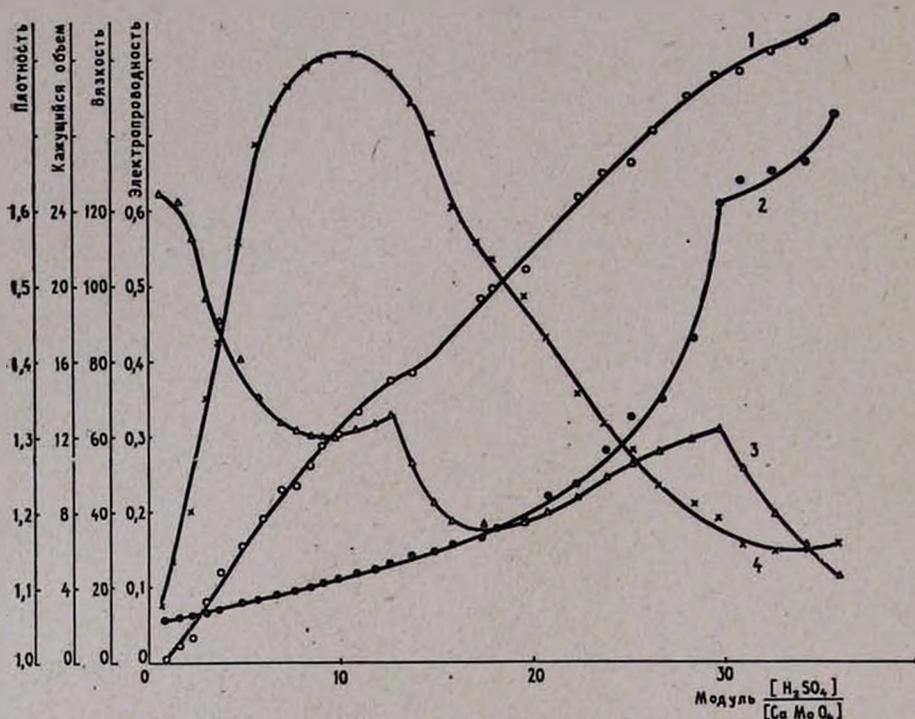


Рис. 4. Зависимость плотности (1), кажущегося объема (2), вязкости (3) и удельной электропроводности (4) от мольного отношения $\frac{[H_2SO_4]}{[CaMoO_4]}$ при 50°.

Осадки, полученные в серии опытов, проведенных при более высоких концентрациях серной кислоты (30—80%), преимущественно состоят из $CaSO_4$ и молибденовой кислоты, чем и обуславливается высокое содержание молибдена в растворе (95—96%). Именно этот факт указывает на то, что осадок не может представлять собой $CaMoO_4$, а является $CaSO_4$, более труднорастворимый, чем $CaMoO_4$. Анализ осадка также указывает на существование $CaSO_4$ (Ca —34,98, SO_4^{2-} — 65%).

При концентрациях H_2SO_4 выше 80% осадок состоит преимущественно из бисульфата кальция, растворимость которого больше растворимости $CaSO_4$, чем и можно объяснить увеличение перехода ионов Ca в раствор. Химический анализ также подтверждает образование бисульфата кальция (Ca —18,43, HSO_4^- 83,62%).

Точно установить состав сульфатного комплекса молибдена этим методом нам не удалось, ввиду постоянного наличия избытка серной кислоты. Состав комплекса (как и предполагается в литературе) представляется в виде $H_{2n+2}MoO_2(SO_4)_n$ при n 3—6.

Такое предположение можно сделать, исходя из теории молекулярных орбиталей SO_4^{2-} : анионы полностью насыщены, а у MoO_4^{2+} ионов d^2sp^3 и $d^3s(sp^3)$ гибридные состояния, что соответствует координационным числам 6 и 4.

ՄՄՄԲԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՄԵՋ 20 ԵՎ 50°-ՈՒՄ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ԼՈՒՍԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Պ. ՄԵԼԻՔՍԵԹՅԱՆ, Է. Ե. ՂԱՓԱՆՑՅԱՆ, Ժ. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Թվացող ծավալների եղանակով և լուծույթների հատկությունների (խրտություն, մածուցիկություն, տեսակարար էլեկտրահաղորդականություն) ֆիզիկա-քիմիական հետազոտության միջոցով ուսումնասիրված է $CaMoO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ բաղադրյալ համակարգը 20 և 50°-ում:

Ռենտգենոգրաֆիական և թերմոգրաֆիական հետազոտություններով նստվածքների ֆազային անալիզով հաստատվեց, որ ծծմբական թթվի նոսր կոնցենտրացիաների դեպքում կալցիումի մոլիբդատը լուծվում է, գոյացնելով կալցիումի սուլֆատ և մոլիբդենական թթու: Թթվի 26—30% կոնցենտրացիայից սկսվում է մոլիբդենական թթվի հետագա լուծվելը և կալցիումի սուլֆատի գոյանալը: Ծծմբական թթվի 80%-ից բարձր կոնցենտրացիայի դեպքում նստվածքն իրենից ներկայացնում է կալցիումի բիսուլֆատ:

SOLUBILITY OF CALCIUM MOLYBDATE IN SULPHURIC ACID OF 20 AND 50°C

A. P. MELIKSETIAN, E. E. GHAPANTSIAN, Zh. H. GHOUKASSIAN and H. G. BABAYAN

The solubility diagram of three component system $MoO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ has been studied at 20 and 50°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Науч. сообщения Армнипроцветмета, № 1,2 (1973).
2. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий, Количественный анализ, Изд. «Высшая школа», М., 1962, стр. 384.
3. В. Ф. Гиллебрандт, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Изд. «Химическая литература», М., 1957.
4. Б. Н. Ласкорин, А. Г. Маурина, Р. А. Свиридова, Ионообменные сорбенты в промышленности, Изд. АН СССР, М., 1973.
5. А. К. Бабко, Б. И. Набиванец, ЖНХ, М., 2. 2085, 1957.