

Химия

УДК 549.76+546.226

Э. Е. КАПАНЦЯН, М. Г. АРУТЮНЯН, А. А. ГАЛСТЯН, Р. А. САРКИСЯН

СИСТЕМА $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

Методами растворимости в условиях изотермического насыщения при 20°C установлено, что система $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ относится к простому эвтоническому типу. Система характеризуется наличием полей кристаллизации $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которые идентифицированы методами термографического и кристаллооптического анализа.

Изучение гетерогенных равновесий в системе, включающей молибдат и сульфат натрия, представляет интерес для выяснения возможности образования новых твердых фаз при технологической переработке сложного минерального сырья. Такие системы могут быть получены при гидрометаллургической обработке молибденовых руд и концентратов. Изучение таких систем даст возможность получения молибдата натрия, а из него—молибдена.

В литературе отсутствуют данные по изучению системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$. Известны ряд систем, содержащих Na_2MoO_4 [1—3], а также системы, содержащие Na_2SO_4 [4, 5].

В настоящей работе приводятся результаты растворимости в условиях изотермического насыщения при 20°C системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ и термического и кристаллооптического анализов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходных веществ использованы двухводный молибдат натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» и десятиводный сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.».

Изучение растворимости проводили методом насыщения при $20 \pm \pm 0,5^\circ\text{C}$. Исходные насыщенные растворы смешивались, и смесь выдерживали до установления равновесия при периодическом перемешивании в ультратермостате.

После установления равновесия (18 дней) твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием и обе фазы анализировали. Молибден и сульфат определяли весовым методом: молибден—осаждением в виде молибдата свинца [6], а сульфат-ионы—в виде BaSO_4 [7].

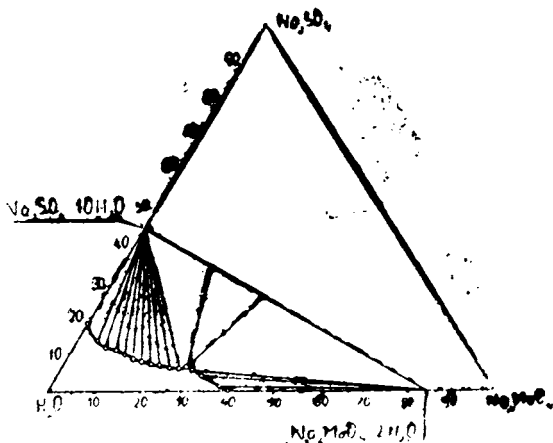
Полученные данные представлены в таблице и на рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C содержит два поля кристаллизации, которые ограничены следующим процентным содержанием компонентов: поле кристаллизации АЕ ограничено содержанием 0—26,8 масс. % Na_2MoO_4 и 8,3—19 масс. % Na_2SO_4 , а поле кристаллизации ЕВ ограничено 37,61—40,05 масс. % Na_2MoO_4 и от 0—6,81 масс. % Na_2SO_4 . Ветви пересекаются в эвтонической точке, содержащей 26,91 масс. % молибдата натрия и 8,32 масс. % сульфата натрия.

Растворимость молибдата натрия и сульфата натрия, по нашим данным, составляет 40,05 и 19,20 масс. % соответственно.

Полученные данные представлены на треугольнике Гипса-Розенбома, а состав твердой фазы определяется методом «остатков» Скрейнемакерса [8].

Результаты исследований приведены в таблице 1 и на рис. 1.

Для сопоставления физико-химических свойств исходных веществ и равновесных твердых продуктов последние были подвергнуты кристаллооптическому и термическому исследованию. Кристаллооптическим анализом из полей кристаллизации $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были получены показатели преломлений осадков: $N=1,91$; показано, что молибден нат-



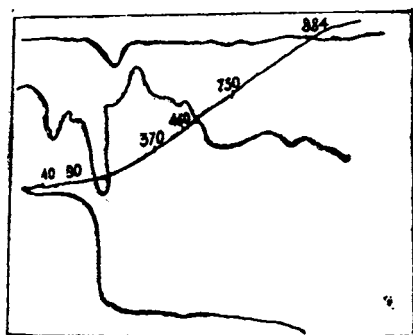
1. Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C.

Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$

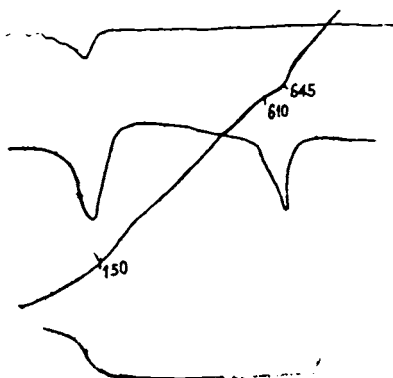
	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав остатка, масс. %		Твердая фаза
	Na_2MoO_4	Na_2SO_4	Na_2MoO_4	Na_2SO_4	
1	0	19,2	0	28,5	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
2	4,51	13,6	3,2	25,8	— —
3	6,5	11,5	5,5	23,9	— —
4	10,1	10,5	7,6	20,5	— —
5	12,5	8,6	9,8	17,1	— —
6	15,9	7,9	11,0	16,9	— —
7	17,9	6,5	12,5	17,0	— —
8	20,05	5,4	14,5	15,0	— —
9	22,1	5,2	18,3	13,5	— —
10	24,5	4,6	21,2	12,1	— —
11	27,5	4,8	22,5	13,3	— —
12	29,1	5,1	24,5	22,5	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
13	29,3	5,1	21,3	16,5	+ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
14	30,5	5,0	43,5	3,6	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
15	32,5	3,9	46,4	3,3	— —
16	38,5	1,5	47,6	0,9	— —
17	40,5	0	55,1	0	— —

рия, состоящий из игольчатых зерен размерами 0,08—0,1 мм, имеет ромбическую сингонию у сульфата натрия $N=1,468$. Эти данные совпадают с данными чистых веществ. Запись кривых нагревания проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, Н. Паулик и Л. Эрдей с платина-платинородневой термпарой, скорость нагревания 10 град/м. На термограмме, взятой из поля кристаллизации $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2), имеется два эндотермических эндозффекта, из которых первый при 150°C отвечает удалению кристаллизационной воды, а второй—при 610°C связан с полиморфным превращением. Третий эффект при 645°C соответствует температуре плавления Na_2MoO_4 , который плавится без разрушения. Термограмма $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) содержит

шесть эндоэффектов при 40, 90, 370, 460, 750 и 884°C. Эндоэффекты при температуре 40 и 90°C обусловлены ступенчатым удалением кристаллизационной воды. Термоэффекты при 370, 460 и 750°C соответствуют модификационным превращениям сульфата натрия, а термоэффект при 884°C соответствует плавлению сульфата натрия. Термограммы, по-



2. Термограмма образца из поля кристаллизации $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



3. Термограмма образца из поля кристаллизации $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

лученные из полей кристаллизации молибдата и сульфата натрия, совпадают термическими кривыми исходных чистых веществ, что вновь доказывает, что кристаллизуются молибдат натрия и сульфат натрия.

В литературе имеются данные [9] о существовании сульфатных комплексных соединений молибдата. Однако изучение нами системы не дало возможности выделить таких соединений. Это, вероятно, можно объяснить тем, что образующиеся соединения мало устойчивы и существуют только в водных средах и не выделяются в твердую фазу.

Кафедра неорганической химии

Поступила 11.07.1987

ЛИТЕРАТУРА

1. Куценко Т. Е., Побединская В. Я., Жукова Л. И. Система $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—NaNO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C.—ЖНХ, 1978, т. 23, в. 11, с. 3119.
2. Беляев И. Н., Лупейко Т. Г., Вяликова В. И. Системы $\text{LiVO}_3\text{—LiMo(W)O}_4$ и $\text{NaVO}_3\text{—Na}_2\text{Cr(Mo)O}_4$.—ЖНХ, 1975, т. 25, в. 9, с. 2483.
3. Спицын В. И. В кн.: Химия, технология и природное сырье молибдена и вольфрама. Улан-Уде, 1978.
4. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Тарасов В. В., Демина Г. А. О тиосолях молибдена и вольфрама.—ЖНХ, 1961, т. 6, в. 9, с. 1994.
5. Каров З. Г., Ашхотов В. Г., Семенова С. Б. Система $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{MoO}_4\text{—H}_2\text{O}$.—ЖНХ, 1971, т. 16, в. 9, с. 2580.
6. Сб.: Анализ минерального сырья. М., 1959, изд. 3, с. 124.
7. Алексеев В. Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972, с. 504.
8. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
9. Меликсетян А. М., Капанян Э. Е., Гукасян Ж. Г., Бабаян Г. Г. Определение состава и прочности сульфатных комплексов шестивалентного молибдена ионнообменным хроматографическим методом.—Уч. зап. ЕГУ, 1975, № 3, с. 64.

Ա մ փ ո փ ու մ

Լուծելիության մեթոդով իզոթերմ պայմաններում ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ համակարգը: Պարզված է, որ 20°C -ում համակարգը բնորոշվում է երկու բյուրեղացման դաշտերով, որոնք համապատասխանում են երկու բյուրեղաչրով նատրիումի մոլիբդատին և տասը բյուրեղաչրով նատրիումի սուլֆատին:

Պինդ ֆազերի ինքնությունը հաստատվել է ջերմային և բյուրեղաօպտիկական անալիզի մեթոդներով:

SUMMARY

By the methods of solubility at isothermic saturation (20°C) it has been determined that the system $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ can be referred to the simple eutonic type. The system is characterized by the existence of crystallization fields of $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, which are identified by thermographic and crystallooptic assays.