

А.И. ВОЛКОВ, канд. хим. наук, ассист.,
 О.Н. КОМШИЛОВА, канд. хим. наук, доц.,
 И.Л. ГАЙДЫМ, канд. хим. наук, ассист.,
 Г.И. НОВИКОВ, докт. хим. наук, проф. (БТИ)

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМОЛИБДАТА И ПАРАВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ

При гидрометаллургической переработке молибденовых и концентратов вольфрамовых руд получают гептамолибдат $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и паравольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее использование этих руд в технологических процессах связано с их термическим разложением.

Однако исследования данных процессов касаются в основном последовательности выделения газообразных продуктов, изменения состава конденсированной фазы при нагревании и некоторых особенностей механизма реакции разложения соли, протекающей в динамических, неравновесных условиях, в которых трудно установить общие закономерности изучаемых процессов. Если же реакции (в частности, дегидратации) проводить в замкнутом объеме в равновесных условиях, наблюдается высокая степень воспроизводимости результатов опыта, часто значительно повышается стабильность и индивидуальность образующихся конденсированных фаз.

В равновесных условиях возможно также получение данных, необходимых для расчета термодинамических характеристик процессов, знание которых в сочетании с результатами других исследований позволяет установить закономерности химизма в системах исследуемых соединений.

Целью настоящей работы явилось изучение парамоллибдата и паравольфрамата, а также продуктов их термического разложения в равновесных условиях для определения стадийности этого процесса, его термодинамических характеристик и характера связи молекул воды в кристаллогидратах. Кроме того, в задачу исследования входило изучение возможности получения промежуточных продуктов дегидратации в виде устойчивых химических соединений.

В качестве основного метода анализа термической стабильности изучаемых гидратов был выбран термодинамический метод, сочетание которого с анализом структуры является методологической основой решения вопросов термической устойчивости гидратов солей. Этот метод является также наиболее универсальным в плане нахождения коррелятивных связей свойств в родственных рядах соединений.

Исследование твердофазных превращений при термическом разложении гидратов $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ осуществлялось методами ИК-спектроскопии, хроматографии, дериватографического и рентгенофазового анализов. Дериватограммы сняты на венгерском дериватографе со скоростью нагрева печи 5 град/мин. ИК-спектры поглощения образцов снимались на спектрометре IR-20 в области $400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr а также в виде суспензий в вазелиновом масле. Рентгенофазовый и хромато-

графический методы использовались для уточнения схемы процессов термического разложения солей.

Бесцветные моноклинные призмы гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6 \times [\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получены при упаривании раствора молибденового ангидрида в избытке аммиака. Обработкой вольфрамовой кислоты аммиаком при $\text{pH} = 6,6$ были выделены кристаллы паравольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_5 \times [\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Основной методикой, используемой для изучения процессов дегидратации и деаммонизации данных солей, являлся тензиметрический статический метод с кварцевым мембранным нуль-манометром.

Проведенное нами тензиметрическое исследование указывает на то, что термическое разложение гептамолибдата происходит довольно сложно и характеризуется несколькими стадиями. На первой стадии – дегидратации выделяется 4,0 моль кристаллогидратной воды, а на второй ступени выделившаяся безводная соль разлагается:



Образовавшиеся белые блестящие кристаллы, желтеющие при дальнейшем нагревании, при больших давлениях (> 600 мм рт.ст) и температуре $> 300^\circ\text{C}$ испытывают частичное восстановление аммиаком шестивалентного молибдена, и в препаратах наблюдается образование следов синей окраски.

Обработка экспериментальных данных процесса дегидратации позволила получить уравнение

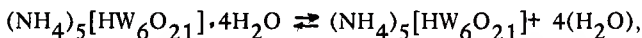
$$\lg P = 9,55 - \frac{2863}{T},$$

исходя из которого определены термодинамические характеристики данного процесса:

$$\Delta H_T^0 = 13,1 \pm 1,6 \text{ ккал моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 30,5 \pm 2,7 \text{ э.е.}$$

из расчета на пробег реакции в один "газовый" моль воды.

В результате тензиметрического изучения процесса термического разложения паравольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ методом наименьших квадратов рассчитана логарифмическая зависимость давления пара от обратной температуры для процесса дегидратации



которой соответствуют следующие термодинамические характеристики:

$$\Delta H_T^0 = 12,7 \pm 1,8 \text{ ккал моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 34,1 \pm 3,7 \text{ э.е.}$$