

УДК 669.28.053.4

А.Э. ПИРМАТОВ, А.П. ДУЛЕНИН, А.В. МАТЮШКИН,
О.Ф. БЕКТЕБАЕВ, К.К. КАСЫМЖАНОВ, А.Т. ШОИНБАЕВ

СОСТОЯНИЕ ИОНОВ МОЛИБДЕНА В РАСТВОРАХ

Интерпретация результатов и сознательный выбор технологического способа для извлечения молибдена из растворов невозможны без знания химии молибдена в водных растворах. Последняя характеризуется большой сложностью и многообразием соединений, в частности, образованием полимерных, анионных и катионных форм в зависимости от кислотности среды и концентрации молибдена.

Проведенные исследования направлены на возможность полного выяснения механизма превращений ионов молибдена и управления процессами полимеризации и распада в целях успешного выделения из растворов нужных нам соединений и в первую очередь молибденовой кислоты и гидроксидов, не содержащих ионов натрия и калия.

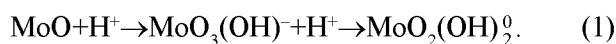
Вопрос о состоянии молибдат-ионов в водных растворах в зависимости от кислотности среды, концентрации ионов, температуры, фоновых ионов и т.д. окончательно еще не решен. Это связано с тем, что при подкислении растворов молибдатов в системе протекает ряд последовательных и параллельных реакций образования и разрушения полиионов, в результате чего в растворе может существовать множество форм ионов, находящихся в динамическом равновесии.

Важным фактором, влияющим на количественные соотношения между ними является степень кислотности среды Z (отношение числа γ -ионов водорода (гидроксония) H_3O^+ к числу γ -ионов молибдата). При подкислении растворов с pH 8–9 до pH 1,0 (область изоэлектрических превращений) ионы молибдена из чисто мономерных форм MoO переходят в сложные полимерные структуры типа ди-, три-, гекса-, гепта-, окта-, дека- и т.д. Эти так называемые поликислоты склонны к явлениям полимеризации и конденсации, а в области pH 1 – к разложению до мономерных H_2MoO_4 , H_2WO_4 и триоксидов.

Как известно, ионы молибдена MoO_4^{2-} относятся к одной группе ионов, которые при ограниченной конденсации могут конденсироваться ниже верхней границы не в любых, а только в определенных отношениях. Изменения, происходящие с ионами молибдена при подкислении, могут изображаться как MeO_4^{2-} , где под индексом Me подразумеваются Mo (VI).

Трансформация ионов молибдена при подкислении растворов

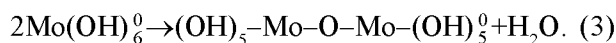
1. Протонизация:



2. Гидратация:



3. Конденсация:

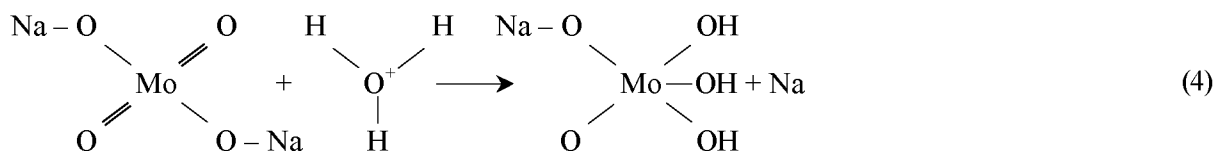


Отсутствие единого мнения о механизме превращений соединений молибдена при подкислении является одной из причин противоречивых взглядов на формы их нахождения в зависимости от кислотности.

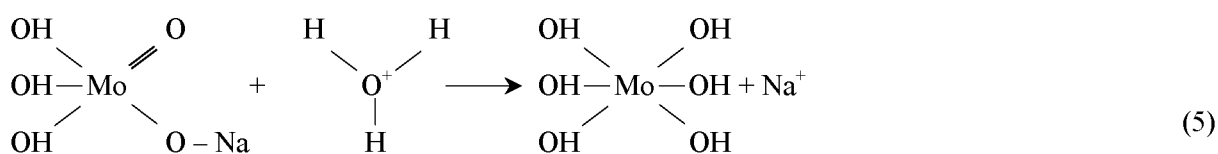
В наших исследованиях при потенциометрическом титровании растворов молибдата натрия в широком диапазоне концентраций минеральных кислот на кривых зависимости pH от степени кислотности смеси ($Z = \text{H}^+/\text{MeO}_4^{2-}$), имеющих S-образный вид, можно выделить три участка. Первый характеризуется незначительным понижением pH (зона 1), что свидетельствует о достаточно полной нейтрализации вводимой кислоты. Второй участок значительного понижения pH на кривых титрования можно рассматривать как результат появления кислых солей молибдатов, количественные и качественные изменения которых и определяют регистрируемое увеличение кислотности растворов. Третий участок – зона сосуществования изополикислот и свободной минеральной кислоты.

Большинство авторов, занимающихся исследованием строения ионов молибдена, считают, что молибден склонен образовывать преимущественно гептамолибдаты. Это может быть при условии, что координационное число у ионов молибдена 6. На примере последовательности образования гептасолей нами приводятся следующие этапы полимеризации.

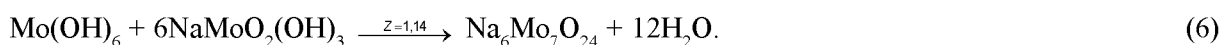
При добавлении кислоты в растворы молибдата натрия происходит взаимодействие, которое можно представить уравнением



Дальнейшее подкисление приводит к образованию $\text{Mo}(\text{OH})_6$, а также сопровождающемуся разрушением π -связи металл-кислород и полному замещению ионов натрия по уравнению:

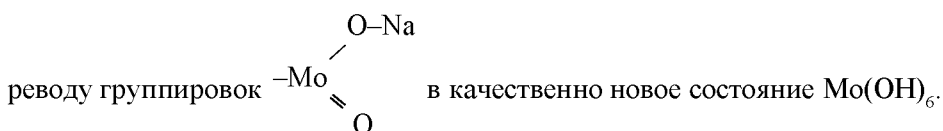


Сопоставление свойств продуктов, получаемых в результате реакций (1), (2), позволяет предположить, что второе соединение по отношению к первому может выступать как кислота. В этом случае происходит кислотно-основное взаимодействие. При этом амфотерные свойства продукта (1) проявляются во взаимодействии не только с $\text{Mo}(\text{OH})_6$, но и между родственными молекулами, что приводит к образованию гептасолей



Наличие в структуре гептасоли связей $\text{Mo}=\text{O}$ можно считать, по нашему мнению, предпосылкой для дальнейшего взаимодействия полученного продукта с ионами гидроксония.

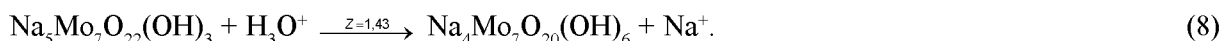
Следует отметить, что собственно акту поликонденсации предшествует образование исходных составляющих $\text{NaOMoO}(\text{OH})_3$ и $\text{Mo}(\text{OH})_3$, т.е. подкисление способствовало соответствующему пе-



Возникновение продукта (1) не приводит к укрупнению молекул, появление же продуктов (2) с противоположными по отношению к (1) свойствами способствует началу поликонденсации при данной степени кислотности. Следовательно, подкисление молибденсодержащих растворов – условие необходимое, но недостаточное для акта поликонденсации, наступающего после накопления соответствующих группировок. Определяющим следует считать количественный перевод предшествующих форм молибденовых молекул в новый вид и состояние, при котором они способны участвовать в дальнейшем процессе – поликонденсации.

Недостаток кислоты может привести к образованию смеси предыдущих и последующих молекул молибдатов, в которой присутствие первых в значительных количествах исключает возможность дальнейшей поликонденсации. Например, при наличии в растворе молекул исходных молибдата натрия едва ли возможно появление $\text{Mo}(\text{OH})_6$, так как кислота, вводимая в систему, будет расходоваться на взаимодействие с более щелочным продуктом до полного его связывания. Это требование, вероятно, соблюдается на всех этапах изменения молибдатов под воздействием кислоты.

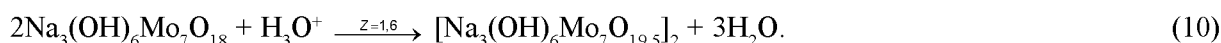
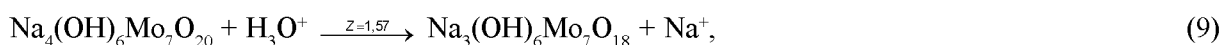
Взаимодействие гептасолей и иона гидроксония приводит к возникновению новых форм полимолибдатов по уравнениям



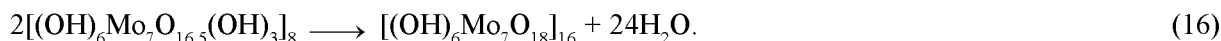
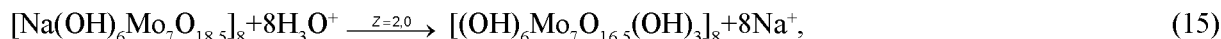
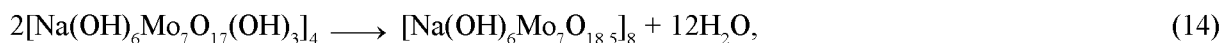
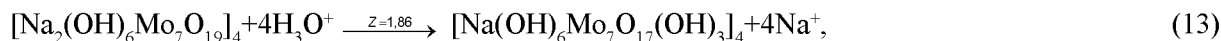
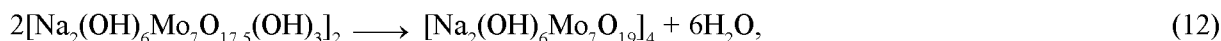
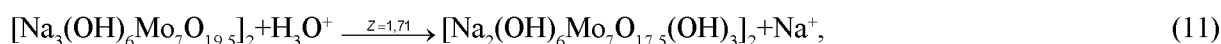
Усиливающийся фон кислотности системы, отмечаемый на кривых титрования (зона II), в соответствующем интервале степени кислотности свидетельствует о том, что образующиеся протонированные формы содержат некоторое количество Mo–OH-групп, не участвующих в процессах поликонденсации. Это придает молекулам кислотные свойства, усиливающиеся при переходе от одной формы к другой.

Исследованиями осадков полимолибдатов аммония установлено, что содержание натрия в них достигает минимума при степени кислотности исходных растворов, равной 1,43. Выявленная закономерность не зависит от концентрации молибдена в исходном растворе и виде используемой кислоты.

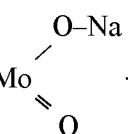
При дальнейшем повышении степени кислотности возможны следующие превращения:



В интервале кислотности растворов 1,71-2,0 протекают процессы



Приведенная последовательность процессов показывает вариант попарного взаимодействия полимолибдатов как наиболее простой в реализации. По принятому нами механизму взаимодействия

кислоты на молибдаты заключительная форма (9) отвечает полному переводу Mo -групп в

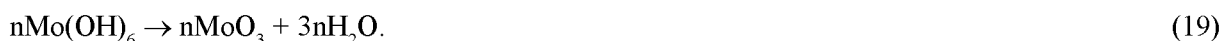
Me(OH)₆ и дальнейшей предельной поликонденсации.

Изменение состава и строения молибдатов и вольфраматов при внесении дополнительного количества минеральной кислоты в систему связано с разрушением поликислот, например (H₆MoO₂₄)_n. Вводимая минеральная кислота подавляет электролитическую диссоциацию поликислот, и тем самым создаются предпосылки к гидролизу, степень которого повышается с увеличением доли кислоты:



Образующийся вид молекул Mo(OH)₆ в растворах достаточно устойчив и обнаруживается даже в кислых растворах.

Амфотерные свойства, характерные для Mo(OH)₆, проявляются в процессах, происходящих в кислых растворах по уравнениям



Возможно совмещение процессов (18) и (19), что приводит к возникновению комплексов типа MoO_2A_n . Следует отметить, что процесс (10) является обратимым, и в используемых азотной, соляной, серной кислотах равновесие все более смещается в сторону получения солевых комплексов, различная устойчивость которых является причиной разной стабильности систем. Смещение равновесия в сторону образования $\text{Mo}(\text{OH})_6$ способствует созданию условий для процесса (19).

Таким образом, рассмотренная совокупность реакций (4)–(19) дает основание полагать, что в основе изменений состояния молибдатов и вольфраматов в растворах при варьировании кислотности лежат трансформация π -связей молибден-кислород, а также амфотерный характер образований, проявляющийся в кислотно-основном взаимодействии как с минеральными кислотами, так и с родственными молекулами молибдатов.

Выше было показано, что даже при использовании гипотетической модели существования гептакислот количество возможных образований не ограничено. При учете возможных взаимодействий между любыми гидроксилсодержащими молекулами или ионами, приводящими к появлению окта-, дека-, додека- и т.д., становятся ясными все трудности, возникающие при определении состава и заряда полисоединений. Однако, учитывая даже приведенные формы натриевых солей молибденовых поликислот, можно ожидать, что при кристаллизации из растворов различных соединений невозможно избежать совместного соосаждения с ними ионов натрия, что и было установлено в многочисленных опытах по кристаллизации гидратированных триоксидов молибдена.

Модель взаимодействия нормальных солей молибдена с ионами гидроксония предопределяет одинаковость форм образований независимо от вида кислот. На самом деле во взаимодействии ионов указанных металлов с кислотами активную и важную роль играют анионы кислот.

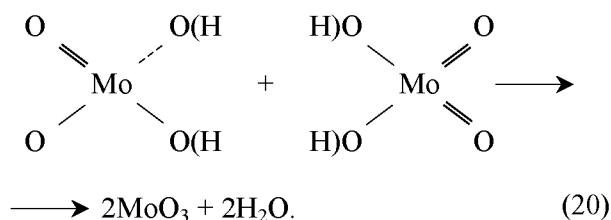
В зависимости от того, какие фоновые анионы участвуют в реакциях, образуются соединения различной стойкости. И как оказалось, наиболее стабильными формами являются соединения, при образовании которых использовалась серная кислота. В опубликованной литературе никаких сведений об обнаруженном нами эффекте не приводится.

Все проводимые нами исследования направлены на возможность полного выяснения механизма превращений ионов молибдена и управления процессами полимеризации и распада в целях успешного выделения из раствора нужных нам соединений и в первую очередь молибденовых кислот и гидроксидов, не содержащих ионы натрия и калия.

Механизм выделения молибдена из растворов

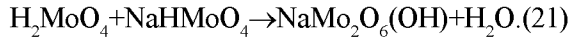
Как указывалось, при постепенном подкислении молибденсодержащих растворов ионы последних от нормальных молибдат-ионов через множество сложных полимерных форм переходят в форму $\text{Mo}(\text{OH})_6$, представляющую собой гидратированную молекулу молибденовой кислоты $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Наиболее вероятно их возникновение происходит в области так называемых изоэлектрических превращений. При повышении температуры раствора до 95–100 °С начинают выкристаллизовываться гидратированные триоксиды молибдена различной влажности и с разным содержанием ионов натрия и анионов фоновых кислот.

Нами представляется, что наиболее вероятный механизм кристаллизации заключается в кислотно-основном взаимодействии одноименных молекул молибденовой кислоты:



Это идеальный случай кристаллизации. Фактически в кристаллизующейся системе присутствуют в тех или иных количествах различные виды кислот и их натрийгидроксилсодержащие соли. Важную роль при кристаллизации играют молекулы воды, молекулы и анионы минеральных кислот.

Совместное участие в кристаллизации всех присутствующих частиц и их роль при формировании конечного состава осадке трудно объяснить. Можно лишь констатировать их влияние по конечному продукту. Возможность появления натрия показана на следующем упрощенном примере:



Весьма вероятно, что в кристаллизации могут участвовать только гидроксилсодержащие соли или кислоты. Чисто натриевые соли не кристаллизуются. Наличие анионов Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и т.д. объясняется участием в кристаллизации соединений, в которых гидроксил-ионы частично замещены на остатки минеральных кислот:



Можно полагать, что в области изоэлектрических превращений начинают возникать центры кристаллизации, представляющие собой частицы, подобные триоксидам, на которых осуществляется основная кристаллизация металлов. И в целом в осадок выпадают так называемые гидратированные парасоли с низким отношением NaO/MoO_4 при различном содержании влаги, часть которой связана конституционно.

Наличие натрия и других ионов металлов (Cu, Ni, Fe и т.д.) в пределах первого 0,1 до 0,20%, а вторых – в следовых количествах значительно снижает качество конечных оксидов молибдена. В целях снижения содержания ионов щелочных металлов и других ионов в раствору перед осаждением

необходимо добавлять аммонийные соли типа NH_4NO_3 .

Вследствие ионообменных свойств парасолей происходит достаточно полное замещение всех указанных ионов на ионы аммония, легко удаляемые в процессе прокалики.

Достаточно эффективно также использование процесса промывки свежих осадков кислотными растворами ($\text{pH}=1$) в присутствии аммонийных солей.

Резюме

Сулы ерітіндідегі молибденнің химиясын білмей, ерітіндіден молибденді ажыратуға арналған технологиялық әдіс және интерпретация қорытындысын шығару мүмкін емес. Соңғысы молибденит концентрациясының және қышқыл ортадан тәуелді полимерлі, катионды және анионды пішіндердің жеке түзілуі, көптірлі қосылыстардың түзілуі үлкен қиындықпен сипатталады.

Қарастырылып отырған зерттеулер молибден иондарының түрлену механизмін толық түсіну мүмкіндігін және полимеризация үрдісі бағытына және бізге қажет қосылыстың жақсы бөліну мақсатында, бірінші кезек құрамында калий, натрий иондары жоқ гидрототықтар және молибден қышқылы бөлінуіне бағытталған.

Гидрометаллургический завод СГХК,

г. Степногорск;

Институт металлургии и

обогащения МОН РК, г. Алматы

Поступила 10.01.2006 г.