

Перепелица А. П.

НИЗКОПЛАВКИЕ НИТРАТНЫЕ РАСПЛАВЫ КАК СРЕДА
ДЛЯ СИНТЕЗА МОЛИБДАТОВ СЕРЕБРА,
ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ, Р. З. Э. И ИНДИЯ

Интенсивные исследования молибдатов металлов связаны с созданием материалов для электронной промышленности, производством катализаторов и легирующих добавок [1]. Молибдаты большинства металлов можно выделить из водных растворов, однако они часто не соответствуют стехиометрическому составу, так как процессу их образования сопутствует гидролиз. В связи с этим заслуживает внимания метод получения молибдатов металлов (как и других термостойких материалов [2, 3]) в низкоплавких нитратных расплавах (неводной среде).

Взаимодействие в этих расплавах напоминает процессы, протекающие в водных растворах. Реакции замещения проходят в том случае, когда малолетучий ангидрид слабой кислоты замещает летучий ангидрид другой кислоты. Так, триоксид молибдена из нитратных расплавов вытесняет CO_2 и NO_2 с образованием молибдатов.

Как правило, в расплавах реальные процессы синтеза неорганических соединений протекают, включая несколько типов реакций. В случае синтеза молибдатов металлов наиболее часто наблюдаются реакции осаждения, в некоторых случаях им предшествуют реакции окисления-восстановления ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) или вытеснения ($\text{MoO}_3 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + \text{CO}_2$) и практически не встречаются реакции комплексообразования, хотя реакции с участием комплексных катионов возможны ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ должны реагировать с молибдат-ионом в расплаве на основе нитрата аммония).

В целях снижения температуры синтеза, уменьшения вязкости расплава и повышения растворимости исходных компонентов можно применять смеси на основе нитратов щелочных металлов, например: $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ (55 вес. %), $T_{\text{пл}} = 245^\circ \text{C}$ [4, 5], $\text{NaNO}_3 - \text{NaCl}$ (4,8 вес. %), $T_{\text{пл}} = 304^\circ \text{C}$ [6], $\text{KNO}_3 - \text{KCl}$ (5,6 вес. %), $T_{\text{пл}} = 331^\circ \text{C}$ [7], NaNO_3 (20,0 вес. %), NH_4NO_3 (70,2 вес. %), KNO_3 , $T_{\text{пл}} = 118^\circ \text{C}$ [8]. Молибдаты щелочных металлов в отличие от MoO_3 не взаимодействуют с расплавами индивидуальных нитратов [9, 10], а дают эвтектические смеси $\text{MNO}_3 - \text{M}_2\text{MoO}_4$:

M	Содержание, эв. %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Максимальная температу- ра устойчивости веществ, образующих эвтектуру, $^\circ\text{C}$
Li	2,5	249	350-400
Na	7,5	296	400-450
K	8,0	318	400-450
Rb	6,0	300	400-450
Cs	8,0	405	400-450

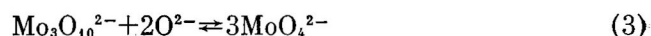
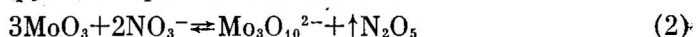
Расплавы нитратов щелочных металлов термически устойчивы в значительном температурном интервале: $\text{NaNO}_3 - \text{NaBr}$ до 450°C , $\text{MNO}_3 - \text{MNaI}$, где M — Na, K, Hal — F, Cl, до 500°C , чистые нитраты до 560°C

[11]. Авторы [12] утверждают, что нитраты Na и K не изменяются при нагревании до 500° С, при 500—600° С они частично переходят в нитриты, а при 700—800° С подвергаются более глубокой термической диссоциации с выделением оксидов азота. По другим данным [13], расплавы нитратов щелочных металлов остаются без изменения до 400° С, а температуры начала их разложения равны: LiNO₃ — 430, NaNO₃ — 510, KNO₃ — 530, RbNO₃ — 512, CsNO₃ — 555° С. Согласно [14], RbNO₃ и CsNO₃ устойчивы до 430 и 490° С соответственно. Расплавы на основе нитрата аммония не разлагаются при нагревании до 140° С; при работе с ними необходимо соблюдать меры, предотвращающие перегревание, в противном случае может произойти взрыв.

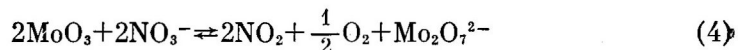
Определенный интерес представляют результаты изучения состояния иона MoO₄²⁻ в нитратных расплавах. В [15] установлено, что MoO₄²⁻ в расплаве NaNO₃ — KNO₃ находится в равновесии с другими анионами в соответствии с реакцией



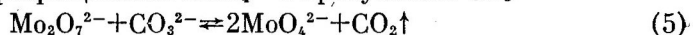
константа равновесия которой соответственно равна при 260° С $2,5 \cdot 10^{-8}$, при 310° С $8,5 \cdot 10^{-8}$ и при 344° С $2,1 \cdot 10^{-7}$. Авторы [16] установили, что MoO₃ при 350° С реагирует с нитрат-ионами по схеме



В [17] повторно исследовано взаимодействие MoO₃ с расплавом эвтектики NaNO₃ — KNO₃ при 330—342° С и показано, что в этом случае соблюдается равновесие



Достоверность (4) подтверждена количественно путем конденсации выделившегося NO₂. Реакция (4) в чистом нитратном расплаве не протекает, но растворение MoO₃ происходит очень быстро, если в расплаве есть ион MoO₄²⁻. Это вызвано образованием в расплаве иона Mo₂O₇²⁻, который в свою очередь легко превращается в MoO₄²⁻ в присутствии CO₃²⁻



В расплаве NaNO₃ — KNO₃ нами методом изотермического насыщения с последующим отбором проб прозрачного расплава и их весовым анализом на содержание Mo определена растворимость молибдатов Li, Na, K и Rb [5]. Установлено, что растворимость молибдатов названных щелочных металлов возрастает с увеличением температуры, а при ее постоянстве не изменяется в исследованном промежутке времени. Найдено, что молибдат Li по сравнению с молибдатами других щелочных металлов менее растворим в эвтектике. Нитратные расплавы, содержащие молибдаты щелочных металлов, удобны для получения молибдатов Ag, двухвалентных металлов, р.з.э. и In. Это обусловлено тем, что в расплаве NaNO₃ — KNO₃ при 250° С растворяется 0,6—0,9 мол.%, а при 400° С — 5,0—8,2 мол.% молибдата щелочного металла. Растворимость MoO₃ в расплавленных нитратах щелочных металлов согласно [10] незначительна (0,62 мол.% в KNO₃ при 450° С).

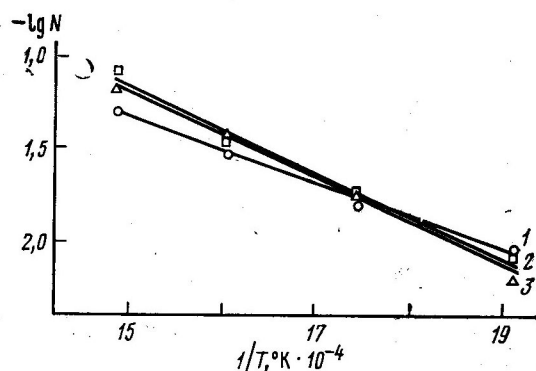
Так как в нитратных расплавах кроме иона MoO₄²⁻ присутствует ион Mo₂O₇²⁻, то необходимо оценить возможность осаждения наряду с молибдатами димолибдатов металлов. Построив зависимость $\lg N - f\left(\frac{1}{T^\circ, \text{K}}\right)$

(рисунок), можно определить растворимость молибдата щелочного металла для любой температуры в интервале 250—400° С и, пользуясь найденными значениями (мол.%), приведенными ниже, а также величинами

констант равновесия [15] для реакции (1), вычислить, будут ли осаждаться димолибдаты металлов:

$t, ^\circ\text{C}$	Li_2MoO_4	Na_2MoO_4	K_2MoO_4	Rb_2MoO_4
250	0,897	0,836	0,810	0,590
260	1,00*	0,97*	0,89*	0,93*
300	1,51	1,70	1,32	1,63
310	1,78*	1,99*	1,78*	1,78*
344	2,69*	3,39*	3,16*	3,09*
350	2,94	3,37	3,10	3,79
400	5,02	8,2	7,48	6,64

Выполненный расчет показал, что концентрация $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов ничтожно мала и примесь димолибдата металла не должна загрязнять синтезируемые основные продукты. Однако с увеличением температуры от 250 до 450° С вероятность осаждения димолибдата металла в процессе синтеза молибдатов металлов увеличивается за счет возрастания значений констант диссоциации для реакции (1). В связи с этим синтез молибдатов металлов из



Зависимость $\lg N_{\text{M}_2\text{MoO}_4}$ от $1/T, ^\circ\text{K}$; N — мол. доля Li_2MoO_4 (1), Na_2MoO_4 (2), Rb_2MoO_4 (3)

нитратных расплавов целесообразно вести при возможно более низких температурах и малых концентрациях исходных компонентов.

Из рисунка видно, что зависимость $\lg N - f\left(\frac{1}{T}, \text{K}\right)$ для изученных молибдатов щелочных металлов в эвтектике $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ представляет собой прямую и описывается уравнением Шредера $\lg N = -\frac{a}{T} + b$, где a — тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, b — константа, зависящая от природы катиона щелочного металла.

Отмеченный результат объясняется тем, что константа диссоциации иона MoO_4^{2-} в нитратном расплаве имеет сравнительно небольшое значение. Сведения о термической устойчивости нитратов и хлоридов двухвалентных металлов, р.з.э. и In в нитратных расплавах щелочных металлов как растворителе представлены неполно. Известно, что индивидуальный безводный нитрат Sc устойчив до 105° С [18], нитраты р.з.э., кроме Се, более устойчивы и разлагаются до LnONO_2 при 340–370° С, оксонитраты при 500–700° С превращаются в оксиды [19, 20], нитрат Се разлагается при 200° С [21]. Хлориды р.з.э. в отсутствие влаги более устойчивы, чем нитраты, и плавятся без разложения при 580–880° С [21], в присутствии паров воды они при нагревании переходят в оксихлориды.

* Значения, найденные графически и использованные для расчета концентраций иона $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ в эвтектическом нитратном расплаве.

В процессе получения молибдатов металлов из низкоплавких нитратных расплавов было замечено, что нитраты р.з.э. и In при 230–320° С. обезвоживаются, не претерпевая разложения [22]. При содержании нитратов р.з.э. в нитратных расплавах до 20 вес. % разложение происходит в малой степени даже при нагревании до 400–450° С. Это обусловлено образованием двойных нитратных соединений [23]. В низкоплавких нитратных расплавах при 230–300° С нами синтезированы молибдаты Ag, Cu, In и двойные молибдаты р.з.э. и щелочных металлов с выходом 94–98%. В соответствии с данными химического анализа все соединения имеют стехиометрический состав: найдено Ag 57,2% (вычислено для Ag_2MoO_4 57,43%); найдено Mo 42,4% (вычислено для $CuMoO_4$ 42,93%); найдено Mo 40,1% (вычислено для $In_2(MoO_4)_3$ 40,57%).

ВЫВОДЫ

На основании анализа литературных данных и выполненных синтезов показано, что низкоплавкие нитратные расплавы перспективны как неводный растворитель для синтеза молибдатов металлов.

Литература

1. Каталог химических реактивов и высокочистых веществ. «Союзреактив». М., «Химия», 1971.
2. Rauchle T. Bol. Dep. cienc. basicas. Pontif. univ. catal. Peru, v. 4, 829 (1971).
3. Tayim H., Bouldoukian A., Awad F. J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 32, 3799 (1970).
4. Oliver V., Maurice P. C. R. Acad. Sci., t. C 271, 1362 (1970).
5. Перепелица А. П., Чернов Р. В. Укр. хим. ж., т. 39, 737 (1973).
6. Perman E. Ph. J. Chem. Soc., v. 121, 2480 (1922).
7. Perman E. Ph., Saunders H. L. J. Chem. Soc., v. 121, 2480 (1922).
8. Бергман А. Г., Шуляк Л. Ф. Ж. неорганической химии, т. 18, 489 (1973).
9. Шурдумов Г. К., Хоконова Т. Н. Ж. неорганической химии, т. 14, 1706 (1969).
10. Hassansh M., Korde E. Z. anorgan. und allgem. Chem., B. 387, 1 (1972).
11. Круглов А. Н., Кочергин В. П. Изв. вузов. Хим. и хим. технол., т. 14, 1429 (1971).
12. Сироткин Г. Д. Ж. неорганической химии, т. 4, 2588 (1959).
13. Бордюшкова Е. А., Проценко П. И., Венеровская Л. Н. Ж. прикладной химии, т. 40, 1438 (1967).
14. Проценко П. И., Бордюшкова Е. А. Ж. неорганической химии, т. 10, 1215 (1965).
15. Kust R. N. Inorg. Chem., v. 6, 2239 (1967).
16. A. M. Shams et Din, A. A. et Hassary. J. Elektroanal. Chem., v. 9, 349 (1965).
17. Shlegel J. N., Bauer R. Inorg. Chem., v. 11, 909 (1972).
18. Komissarowa L. N., Puschkina G. I., Chameyewa N. P., Spicyn V. I. Z. anorgan. und allgem. Chem., B. 344, 76 (1966).
19. Дворникова М. М., Севостьянов В. П., Амброжий М. Н. Изв. вузов. Хим. и хим. технол., т. 12, 1163 (1969).
20. Глушкова В. Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л., «Наука», 1967, с. 6.
21. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов. Изд-во Томск. гос. ун-та, 1959, с. 205.
22. Перепелица А. П., Голуб А. М. Тез. III Всес. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. Орджоникидзе, 1977, с. 172.
23. Молодкин А. К., Одиноц З. К., Чуелев А. В., Иванова Т. Н. Ж. неорганической химии, т. 23, 2250 (1978).

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
14 февраля 1979 г.