

ПОЛУЧЕНИЕ ТИМОЛИБДАТА МЕДИ ИЗ СУЛЬФАТА МЕДИ И ТРИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Б. З. Рзаев, А. Б. Рзаева, Н. Я. Бабаева

Нахчыванское Отделение НАН Азербайджана, Институт Природных Ресурсов
Поступила в редакцию 20.09.2016 г.

Аннотация. Исследованы условия получения тиомолибдата меди(II) взаимодействием сульфата меди с сульфидом молибдена в водной среде. Установлено, что при комнатной температуре, при pH 2-5 интервале $\frac{3}{4}$ часть взятого количества MoS_3 расходуется на образование тиомолибдата, а $\frac{1}{4}$ часть в виде соответствующих солей переходит в раствор. Проведен анализ состава соединения (CuMoS_4) по элементам. Проведен рентгенофазовый анализ и снята дериватограмма соединения, определена скорость осаждения и скорость фильтрования. Определена растворимость тиомолибдата в воде и вычислено произведение растворимости.

Ключевые слова: тиомолибдат меди(II), осаждение, химический анализ, растворимость.

Abstract. It is investigated receiving conditions tiomolibdate copper(II) by interaction of sulfate of copper with molybdenum sulfide in the water environment. It is established that at room temperature, at pH 2-5 interval $\frac{3}{4}$ the part of the taken quantity of MoS_3 is spent for education tiomolibdate, and $\frac{1}{4}$ part in the form of the corresponding salts passes to solution. The analysis of structure of connection (CuMoS_4) on elements is carried out, speed of sedimentation and speed of filtering is defined. Solubility tiomolibdate in water is defined and solubility work is calculated.

Keywords: tiomolibdat copper(II), sedimentation, chemical analysis, solubility.

Некоторые тройные халькогениды молибдена получены методом синтеза и установлено, что при низкой температуре они обладают крайне высокой проводимостью [4].

Томолибдаты тяжелых металлов мало изучены. В литературе очень редко встречаются сведения о получении тиомолибдатов цинка, аммония серебра тиомолибдата. Например, в работе [5] имеются сведения об использовании тиомолибдата цинка как фотокаталитический катализатор при разложении воды. В работе [6] проведен синтез аммония серебра тиомолибдата из тиомолибдата аммония и азотнокислого серебра при условии стехиометрии. Полученное соединение черного цвета и термически неустойчиво. Аналог этого соединения аммоний медь тиомолибдат кристаллизуется в тетрагональной форме и используется как селективный катализатор при конверсии газов для получения этанола и высокоатомных спиртов.

В работе [7] приведены условия получения тиомолибдата меди(II) в среде концентрированного

аммиака гидротермальным синтезом при температуре 140 °С, в течение 24 часов, взаимодействием тиомолибдата аммония с хлоридом меди(I).

Сульфид молибдена(VI) растворяется в сульфидных щелочных металлов и образуются тиомолибдаты различного состава [1].

Обширный разбор литературного материала показал, что непосредственным действием на сульфид молибдена (VI) растворимыми солями тяжелых металлов в водной среде тиомолибдаты не синтезировали. Учитывая это, в работе изучена реакция между трисульфидом молибдена(VI) и сульфатом меди(II) с целью получения индивидуального тиосоединения молибдена и исследованы его физико-химические свойства.

Для проведения исследований получен трисульфид молибдена и приготовлен 0.1 М раствор сульфата меди из х.ч. реактива. В опытах использован свежеприготовленный трисульфид молибдена. Для этого раствор молибдата аммония нагревается до 50 °С, затем через раствор медленно пропускается сероводород. После полного осаждения молибдена осадок фильтруется через бумаж-

ный фильтр, промывается до отсутствия сульфид ионов. Осадок количественно переводится в химический стакан и прибавляется 0.1 М раствор сульфата меди(II). От первой капли раствора цвет осадка переходит в кирпично-красный. После осаждения, осадок фильтруется через стеклянный фильтр №3, промывается дистиллированной водой и высушивается в термостате при 105 °С до постоянной массы и взвешивается. Также в фильтрате определены молибдат ионы. Выявлено, что определенное количество молибдена переходит в раствор. Определено количество молибдена перешедшее в раствор (таблица 1).

Таблица 1
Орделение перешедшего количества молибдена в раствор при осаждении

Взято MoS ₃ , г	Масса CuMoS ₄ , г		Количество молибдена перешед. в раствор (по расчету MoS ₃), г	
	теорет.	опыт.	теорет.	опыт.
0.6250	0.7044	0.7012	0.1312	0.1290

Примечание: полученные данные усредненное значение из четырех параллельно проведенных опытов.

На основе полученных результатов проведенные вычисления показали, что $\frac{3}{4}$ часть взятого количества трисульфида молибдена переходит в состав тиомолибдата, а $\frac{1}{4}$ часть в виде сульфата молибдена переходит в раствор. Учитывая этого можно написать уравнения реакции в следующем виде:



Также вычислены термодинамические параметры [3] реакции и поученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2
Термодинамические параметры реакции при 298 К

$-\Delta H_{298}$	$-\Delta G_{298}$	ΔS_{298}
732.28 кДж/мол	525.12 кДж/мол	207.16 дж/мол

Изучены факторы влияющие на течение реакции и на полноту образования тиомолибдата

меди(II). Сначала изучено влияние концентрации водородных ионов. Определенному количеству сульфида молибдена(VI) прибавляется эквивалентное количество раствора сульфата меди(II) и при температуре 298-303 К в течение пяти минут размешивается магнитной мешалкой. В начале процесса рН раствора составляет 3.5-4.0, после прибавления сульфата меди(II) рН раствора снижается 2.5-3.0. После выделения осадка из раствора, он фильтруется, промывается дистиллированной водой и в фильтрате молибден определяется. Результаты приведены таблице 3.

Как видно из результатов таблицы количество молибдена (24.05 мг) при рН 1-5 мало изменяется. Поэтому оптимальной рН можно считать интервал рН 1-5.

Изучено влияние температуры и избытка прибавленного сульфата меди(II) на полноту образования тиомолибдата меди(II). Выявлено, что температура и избыток хлорида меди не оказывают влияния на полноту осаждения тиомолибдата меди(II). В результате процесса получается только одно соединения состава CuMoS₄.

Химический анализ тиомолибдата меди(II). Высушенный до постоянной массы 0.6520 г осадок CuMoS₄ разлагается раствором азотной кислоты. При этом сульфид ионы окисляясь переходят в сульфат ионы. Раствор выпаривается до влажного состояния выделенных солей. Прибавляется дистиллированная вода и переводится в мерную колбу. Берется определенный объем раствора и Cu²⁺ определяется по известному методу [2], сульфат ионы в виде BaSO₄ [2] и молибден колориметрическим методом [2]. Результаты анализов приведены в таблице 4.

Результаты химических анализов наглядно показали, что состав соединения отвечает формуле CuMoS₄.

В образцах тиомолибдата меди(II) полученных при оптимальных условиях проведены физико-химические анализы. Дериватограмма соединения снята на приборе NETZSCH STA 449F349F3 (рис 1).

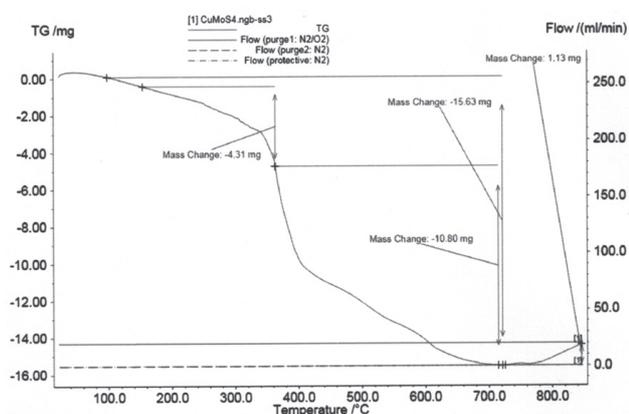
Таблица 3
Зависимость образования тиомолибдата меди(II) от концентрации водородных ионов. [Mo] = 1·10⁻¹, [Cu] = 1·10⁻¹ М. Температура 298 К

№ п/п	MoS ₃ , мг	CuCl ₂ , мг	рН	Масса соед., мг	Масса теорет. мг	Масса Мо в фильтрате, мг
1	192	7.5	9-10	-	216.00	-
2	-	-	7-8	190.13	-	17.92
3	-	-	5-6	201.25	-	21.48
4	-	-	3-4	215.01	-	23.14
5	-	-	1-2	215.24	-	23.56

Анализ состава CuMoS_4

Образец, г	Элементы в составе, %					
	Cu		Mo		S	
	опытн. найден.	теорет. вычис.	опытн. найден.	теорет. вычис.	опытн. найден.	теорет. вычис.
3.2425	21.56	22.00	33.01	33.22	44.10	44.42

Примечание: полученные данные среднее значение из четырех параллельно проведенных опытов.

Рис. 1. Термогравиметрический анализ CuMoS_4

Как видно из рисунка соединение нагревается до температуры 1173 К. Из общего количество (34 мг) образца при интервале температур 373-1023 К 15.63 мг снижается. А это соответствует потере серы (в составе тиомолибдата меди содержится 15.56 мг серы). Это также показывает, что состав соединения отвечает формуле CuMoS_4 .

Рентгенофазовый анализ тиомолибдата меди проведен на приборе 2D PHASER "Bruker" (Гер-

мания). Также рентгенофазовым анализом выявлено, то степень кристаллизации тиомолибдата меди(II) составляет 42.2%.

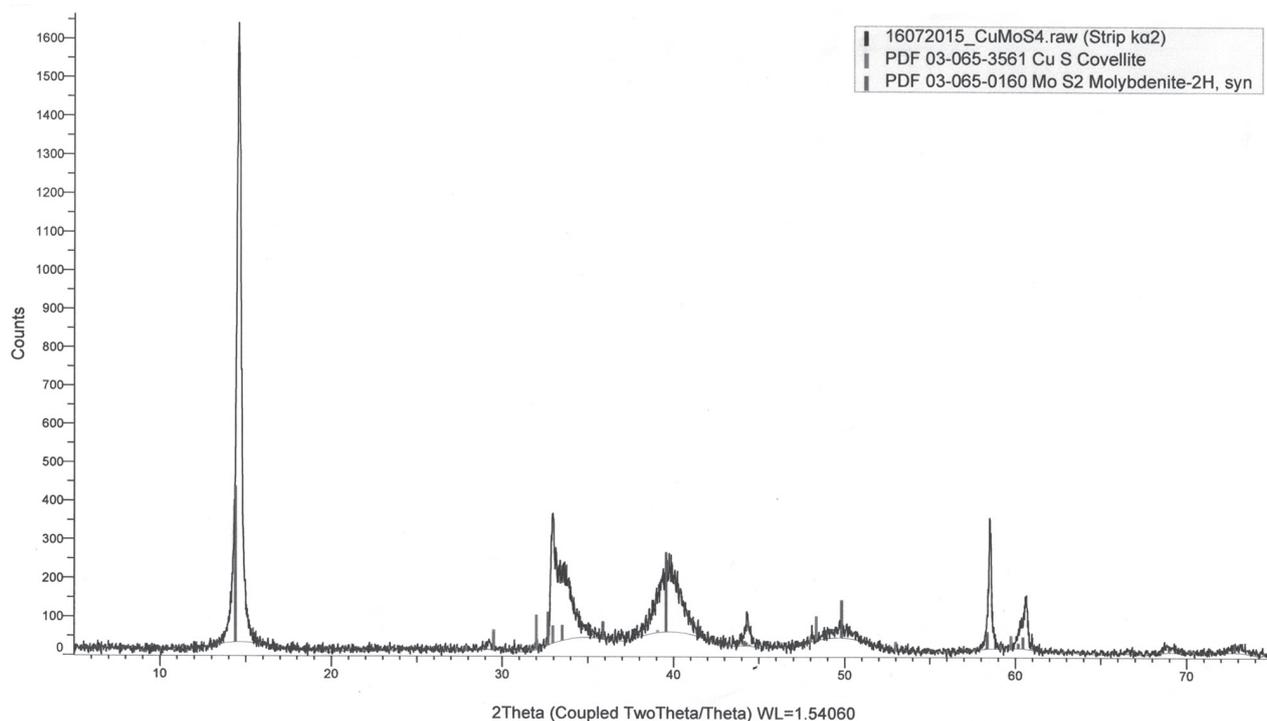
Полученные данные хорошо согласуются с эталонными данными.

Изучено влияние различных концентраций минеральных кислот и раствора NaOH на устойчивость CuMoS_4 , определена при комнатной температуре растворимость и вычислено произведение растворимости (таблицы 5).

Из данных таблицы видно, что в отношении минеральных кислот тиомолибдат меди(II) устойчивое соединение, однако в 2 М растворе NaOH значительно растворяется.

Тиомолибдат меди является мелкокристаллическим веществом, поэтому осадок быстро выделяется из раствора. В производстве скорость осаждения имеет большое практическое значение. Поэтому определена скорость осаждения при температуре 293 К и 323 К по методу Дорра (таблица 6).

Из данных таблицы видно, что осадки полученные в различных температурах по скорости

Рис. 2. Дифрактограмма CuMoS_4

Влияние различных концентраций минеральных кислот и раствора NaOH на растворимость тиомолибдата меди(II)

Растворимость в воде, мол/л	Произведение растворимости соединения	Растворимость в 5 М HCl, мол/л	Растворимость в 3М H ₂ SO ₄ , мол/л	Растворимость в 2 М HNO ₃ , мол/л	Растворимость в 2 М NaOH, мол/л
$3.4 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$0.9 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$0.2 \cdot 10^{-4}$

Таблица 6

Определение скорости осаждения осадка CuMoS₄

Скорость осаждения осадка, К			
293		323	
V, мл	t, мин.	V, мл	t, мин.
200 – 180	0.35	200 – 180	0.16
180 – 160	0.32	180 – 160	0.16
160 – 140	0.37	160 – 140	0.17
140 – 120	0.45	140 – 120	0.17
120 – 100	1.00	120 – 100	0.24
100 – 80	1.50	100 – 80	0.25
80 – 60	3.5	80 – 60	0.46
60 – 40	20.0	60 – 40	1.0
40 – 20	35.0	40 – 20	3.30

Таблица 7

Скорость фильтрации CuMoS₄

$\Psi = V/t$	V, мл	t, сек.
4.45	50	13
4.22	100	15
3.81	150	16
3.56	200	18
3.23	250	19
2.85	300	21
2.46	350	23
2.24	400	26
2.02	450	29
1.75	500	33

осаждения резко отличаются друг от друга. Осажденные при 323 К осадок в 10 раз быстрее выделяется из раствора, чем при температуре 293 К. Из таблицы также видно, что осадок в объеме 200 мл в течение 6 минут уменьшается до 15 мл объема, который имеет большое практическое значение.

Определена скорость фильтрации тиомолибдата меди. Осаждение проведено при интервале температур 343-353 К. Фильтрация $\phi=70$, $H=40$ мм, $R=640$ мм рт. столб. использовано из фильтра Бюхнера. Масса высушенного осадка 32.20 г (таблица 7).

Из данных таблицы видно, что тиомолибдат меди легко фильтруется и в течение 3.5 мин. фильтрация завершается.

Итогом проведенных исследований стали следующие результаты: взаимодействие трисульфида молибдена с сульфатом меди(II) при pH 1-5 среде получается только одно соединения состава – CuMoS₄, химическим и термографическим анализом подтвержден состав соединения.

Институт Природных Ресурсов
Рзаев Б. З.,

Рзаева А. Б.,
Тел.: +994 (36) 544-69-81
E-mail: aliye.rzaeva@mail.ru

Бабаева Н. Я., аспирантка

Institute of Natural Resources

Ph.: +994 (36) 544-69-81
E-mail: aliye.rzaeva@mail.ru

Babayeva Nigar Y., post-graduate student