

УДК 661.877

ХИМИЯ

А. А. ПАЛАНТ, В. А. РЕЗНИЧЕНКО, Г. А. МЕНЯЙЛОВА

**НОВОЕ ОКСИСУЛЬФАТНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО  
МОЛИБДЕНА**

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 29 III 1973)

Существование сульфатных и оксисульфатных соединений молибдена (6+) не доказано. В литературе имеются сообщения о получении сульфатов типа  $\text{MoO}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_5\text{SO}_4$  или  $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1, 2). Другие данные не подтверждают получения подобных соединений в твердой фазе в системе  $\text{MoO}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$  (1, 3), что объясняется высокой гидролизующей способностью оксисульфатов, которые разлагаются водой по уравнению:



Данная работа посвящена синтезу молибденилсульфата и исследованию его некоторых физико-химических свойств. Для синтеза оксисульфата молибдена (6+) были использованы безводный молибденовый ангидрид (ч.д.а.) и концентрированная серная кислота (х.ч., плотность 1,84). Методика получения молибденилсульфата состоит из двух операций: растворение  $\text{MoO}_3$  в серной кислоте и упарка полученного насыщенного сернокислого раствора с последующим охлаждением и кристаллизацией соли.

Растворение проводилось при Т/Ж=1:20 и температуре 90—100°С. Выбор данных условий определялся равновесной растворимостью молибденового ангидрида в концентрированной серной кислоте, которая была определена в предварительных опытах.

Равновесная растворимость безводной трехокиси молибдена в концентрированной серной кислоте:

Т-ра, °С	20	30	50	70	90
Растворимость $\text{MoO}_3$ , масс. %	3,86	2,40	2,94	6,01	7,70

Окончание растворения (3—5 час.) контролируется визуально по получению устойчивого зеленовато-желтого окрашивания и осветлению раствора. Осветленный раствор декантируется (если требуется) и упаривается в платиновой чашке в 5—6 раз от исходного объема. В процессе упаривания начинается выделение кристаллов. После охлаждения до комнатной температуры пульпа фильтруется под вакуумом через стеклянный фильтр № 2. Выход соли в расчете на молибден 65—75% в зависимости от степени упарки. Теоретический выход при 5-кратном упаривании 84,6%. В маточнике остается до 50 г/л Мо.

На основе данных химического анализа и термогравиметрии, полученному соединению был приписан состав  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 1)..

Т а б л и ц а 1

Состав, масс. %	Найдено	Вычислено
$\text{MoO}_3$	48,0	48,0
$\text{SO}_3$	41,9	40,0
$\text{H}_2\text{O}$	12,5	12,0
Отношение Мо (мол.)	1,56	1,5

Кристаллическая структура оксисульфата молибдена (6+) пока не изучена. В настоящее время проводится рентгеноструктурное исследование. Плотность 5,21 г/см<sup>3</sup>, прозрачный, оптически анизотропный, двухосный, положительный, показатели преломления высокие (более 2,08). Двойное лучепреломление умеренно высокое, что отвечает цветам интерференции 2-го порядка. Погасание прямое, удлинение положительное. Кристаллизуется в виде призм, реже — игл (рис. 1). Часто образует двойники

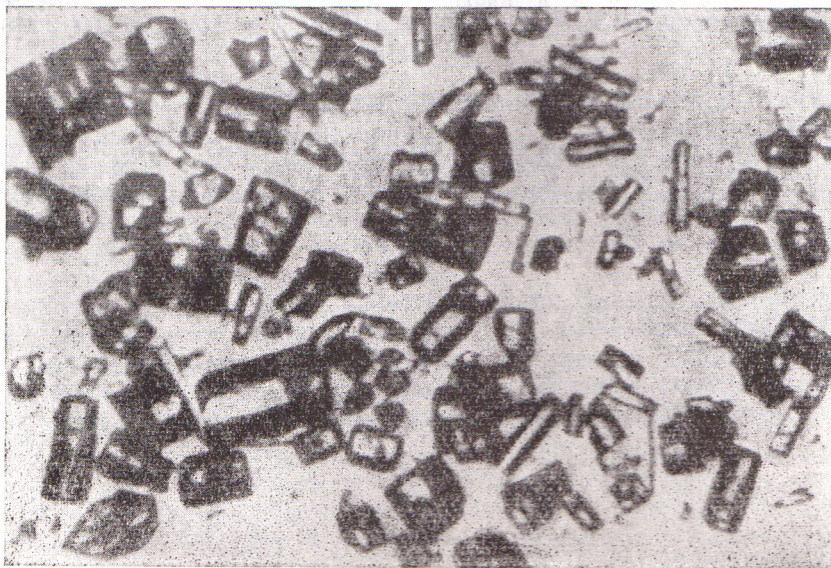


Рис. 1. Призматические кристаллы оксисульфата молибдена. Проходящий свет. Без анализатора. 70×

и сростки. Оксисульфат молибдена сильно гигроскопичен, на воздухе кристаллы расплываются и синеют по поверхности, что объясняется частичным восстановлением молибдена (6+) за счет влаги с образованием молибденовой сини. Прирост веса при выдержке на воздухе достигает 60%, что соответствует присоединению 20 молекул воды. Содержание молибдена в этом случае падает до 20 масс. %.

В герметичных условиях, в атмосфере инертных газов и под маточным сернокислым раствором оксисульфат хорошо сохраняется. Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> нерастворим в неполярных (бензол, пикробензол) и хорошо растворим в полярных растворителях (вода, спирт, ацетон). Насыщенные растворы — очень плотные и вязкие жидкости.

Растворитель	Вода	Этанол
Растворимость, масс. % Мо	22,20	5,57
Плотность насыщенного раствора, г/см <sup>3</sup>	2,03	3,32

На основе термического и термогравиметрического анализов (табл. 2)

Таблица 2

Термические эффекты оксисульфата молибдена (6+)

Температурный интервал, °С	Эффект	Потеря веса, %
266—272	Эндотермический	13,8
525—550	»	45,6

было установлено, что оксисульфат молибдена термически устойчивое соединение до 266—272°. При этих температурах начинается дегидратация соли с потерей кристаллогидратной воды, что, как видно из табл. 2, сопровождается эндотермическим эффектом. При нагревании соли до 525°С начинается полное термическое разложение по реакции



Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
9 III 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> J. W. Mellor, *Inorg. and Theor. Chem.*, **11**, 656 (1954). <sup>2</sup> К. Я. Шапиро, И. В. Волк-Карачевская, *ЖНХ*, **14**, 4, 1091 (1969). <sup>3</sup> А. А. Палант, Кандидатская диссертация, Инст. металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, 1970.