64472-
АВТ

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

На правах рукописи

А. Ф. БОРИНА

РАСТВОРИМОСТЬ МОЛИБДАТА И ВОЛЬФРАМАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор
химических наук М. И. РАВИЧ

Москва — 1963 г.

БИБЛИОТЕКА
ИНСТИТУТА ОБЩЕЙ И НЕОРГ. ХИМИИ
АН СССР

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета и прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за10 дней будет сообщено в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в ноябре—декабре 1963 года. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата « » 1963 г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
канд. хим. наук

(М. А. Гушкова)

Получение экспериментального материала в результате систематического изучения при высоких температурах основных закономерностей поведения солей в растворах и свойств этих растворов представляет не только большой научный интерес, но также позволит подойти к вопросу о формах переноса рудных элементов в гидротермальных растворах в природе и теоретическому обоснованию гидротермальных методов синтеза монокристаллов, необходимых в ряде областей техники. Поскольку хлориды щелочных металлов часто играют существенную роль в природных гидротермах и за последнее время их водные растворы широко применяются как среда для гидротермального синтеза минералов, изучение свойств этих растворов при высоких температурах и давлениях, как растворителей для относительно тугоплавких и плохо растворимых в воде веществ, имеет большое значение.

Выбор молибдата и вольфрамата кальция в качестве объектов для изучения обусловлен тем, что эти слабо растворимые, особенно при высокой температуре, в чистой воде вещества являются типичными рудными минералами, а кристаллы молибдатов и вольфраматов ряда металлов находят применение в современной технике.

Диссертация состоит из введения, четырех основных глав и заключительной части.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный рассмотрению вопроса о водных растворах солей как растворителей других веществ при высоких температурах и давлениях.

Во второй главе приводится экспериментальный материал по растворимости молибдата кальция в растворах хлоридов калия и натрия при высоких температурах. В третьей главе приводятся некоторые экспериментальные данные по влиянию давления на растворимость вольфрамата кальция в водных растворах хлоридов калия и лития при высокой температуре. Четвертая глава посвящена вопросу совместной растворимости в водных растворах хлоридов щелочных металлов при высоких температурах молибдата и вольфрамата кальция и кристаллизации твердых растворов этих двух солей.

ГЛАВА I.

Некоторые особенности водных растворов солей при высоких температурах и давлениях

В настоящей главе на основе имеющегося литературного материала обсуждается относительная роль различных факторов, определяющих растворимость соли в воде и водных растворах других солей: температуры, давления, концентрации соли в растворе.

В работе рассматривается влияние давления на растворимость солей в воде и обосновывается тот факт, что при высоких температурах повышение давления должно увеличивать растворимость многих плохо растворимых в чистой воде солей и минералов. Если же в качестве растворителя взят раствор хорошо растворимой соли, то этот положительный эффект давления должен быть во многих случаях ниже.

Взаимное влияние солей на растворимость, в случае систем без явно выраженного химического взаимодействия, упрощенно можно описать, сведя его к действию следующих факторов:

1. Действие одноименного иона,

2. Изменение ионной силы раствора,

3. Падение концентрации растворителя-воды с ростом концентрации соли,

4. Непосредственное растворяющее действие соли, присутствующей в растворе.

Путем рассмотрения конкретных примеров водно-солевых систем показано, что в области высоких температур и концентраций растворов последний фактор начинает играть существенную роль в определении величины растворимости слабо растворимой соли, поскольку в этом случае хорошо растворимая соль находится в состоянии, близком к состоянию ее в безводном расплаве. Этим обстоятельством объясняется резкое увеличение (иногда на несколько порядков) растворимости плохо растворимой соли в концентрированных растворах хорошо растворимых солей по сравнению с ее растворимостью в чистой воде, а также положительный знак температурного коэффициента растворимости солей в достаточно концентрированных растворах других хорошо растворимых солей.

ГЛАВА II

Растворимость молибдата кальция в водных растворах хлоридов калия и натрия при высоких температурах

В литературе имеются данные по растворимости молибдата кальция в чистой воде до 100°С и в разбавленных растворах хлористого натрия при 22°С. Мы изучили растворимость молибдата кальция в чистой воде от 200 до 350°, в растворах хлористого калия и хлористого натрия при 350° и в растворах смеси этих хлоридов, взятых в отношении 2,2 : 1 (по весу), в интервале температур 300—500°С. Концентрации растворов хлоридов изменялись в пределах от нескольких процентов до нескольких десятков процентов, приближаясь к концентрациям насыщенных при высоких температурах растворов. Указанное соотношение хлоридов калия и натрия близко к соотношению их в эвтониках системы хлористый калий-хлористый натрий-вода при температурах 300—400°С. Благодаря этому растворимость молибдата кальция могла быть изучена в наиболее широком интервале концентрации хлоридов.

Кристаллический молибдат кальция готовился путем перекристаллизации осажденного молибдата кальция из расплавленного хлористого натрия. Полученный препарат содержал не менее 99,9% молибдата кальция. Хлориды калия и натрия квалификации «ХЧ» были дополнительно перекристаллизованы.

Определения растворимости молибдата кальция в названных растворах производились в применяемых в лаборатории «бомбах», изготовленных из стали ЭЯ3С (Х18Н25С), схематический чертеж которых дается на рис. 1. «Бомбы» приспособлены для отбора проб жидких фаз в условиях установившегося равновесия при высоких давлениях и температурах.

Все определения производились в присутствии паровой фазы.

В рабочую часть «бомбы», объем которой равен 32—40 см^3, загружался раствор хлоридов нужной концентрации или сухие соли и вода вместе с избыточным количеством кристаллов молибдата кальция, «бомба» в печи нагревалась до заданной температуры и при постоянном качании (для перемешивания раствора) оставалась в этих условиях 6—30 ча-

сов (этого времени было достаточно для практического установления равновесия). По окончании опыта при той же температуре «бомба» с печью переворачивалась пробоотборником вниз, открывался запорный шток, и жидкая фаза под давлением пара переходила в пробоотборник, просачиваясь через плотный фильтр из тонкой спрессованной серебряной проволоки.

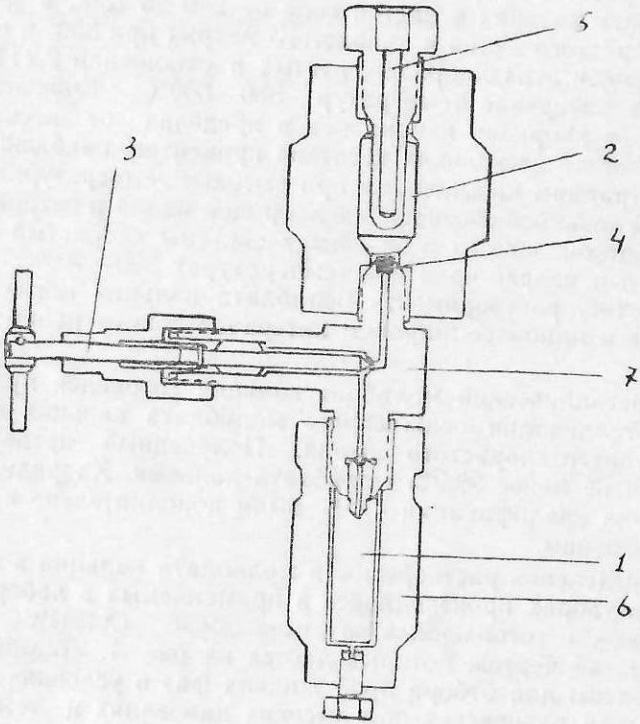

Рис. 1. Схематический чертеж «бомбы» для определения растворимости

1. — стаканчик для пробы. 2 — рабочая часть «бомбы». 3 — запорный шток. 4 — фильтр из тонкой спрессованной серебряной проволоки. 5 — карман для термопары. 6 — пробоотборник. 7 — тройник.

После остывания проба извлекалась, взвешивалась (вместе со стаканчиком) и в ней определялось содержание хлоридов и молибдена (колориметрическим или весовым мето-

дом — эти аналитические методики были проверены применительно к условиям нашего эксперимента). Окончательный состав жидких фаз рассчитывался, исходя из найденных в отобранных пробах соотношений количеств молибдата кальция и хлоридов и количеств загруженных в «бомбу» солей и воды. При этом делалась поправка на воду, перешедшую в паровую фазу в условиях установившегося равновесия. Для расчета количества воды в паровой фазе мы пользовались имеющимися в литературе данными по плотностям водяного пара при определенных температурах и давлениях. Имеющиеся в литературе данные по давлениям пара насыщенных растворов хлористого калия и хлористого натрия были дополнены нашими определениями давлений пара некоторых ненасыщенных растворов смеси этих солей (взятых в отношении 2,2 : 1 по весу) в температурном интервале 300—500°С.

В отдельных опытах кроме молибдена в пробах жидких фаз определялся кальций перманганатометрическим методом. Эквивалентность содержания в жидкой фазе молибдена и кальция свидетельствует о конгруэнтности растворения молибдата кальция в исследуемых растворах.

Результаты исследования растворимости молибдата кальция в растворах смеси хлоридов калия и натрия, представлены на рис. 2 и 3.

Результаты для разбавленных растворов (с концентрацией менее 30 вес.%) обработаны статистическим методом наименьших квадратов.

Результаты исследования показывают, что при постоянной температуре растворимость молибдата кальция увеличивается с повышением концентрации хлорида в растворе. Если концентрации хлоридов превышает 25—30 вес.%, то в изученном температурном интервале (300—500°) при данной концентрации хлоридов растворимость молибдата кальция увеличивается с повышением температуры (положительный температурный коэффициент растворимости). При относительно низкой концентрации хлоридов в растворе (ниже 8—10 вес.%), по крайней мере в температурном интервале 300—400°, при данной концентрации хлоридов растворимость молибдата кальция уменьшается с повышением температуры (отрицательный температурный коэффициент растворимости).

Интервал изменения растворимости молибдата кальция в растворах смеси хлоридов калия и натрия (от 3.10^{-4} вес.% при 350° концентрации раствора 1 вес.% до $3,77.10^{-1}$ вес.%

при 500° и концентрации раствора 76,4 вес%) равен трем порядкам.

При одной и той же температуре и молярности растворов растворимость молибдата кальция в растворах хлористого калия больше, чем в растворах смеси хлоридов калия и натрия, а в последних больше, чем в растворах хлористого натрия.

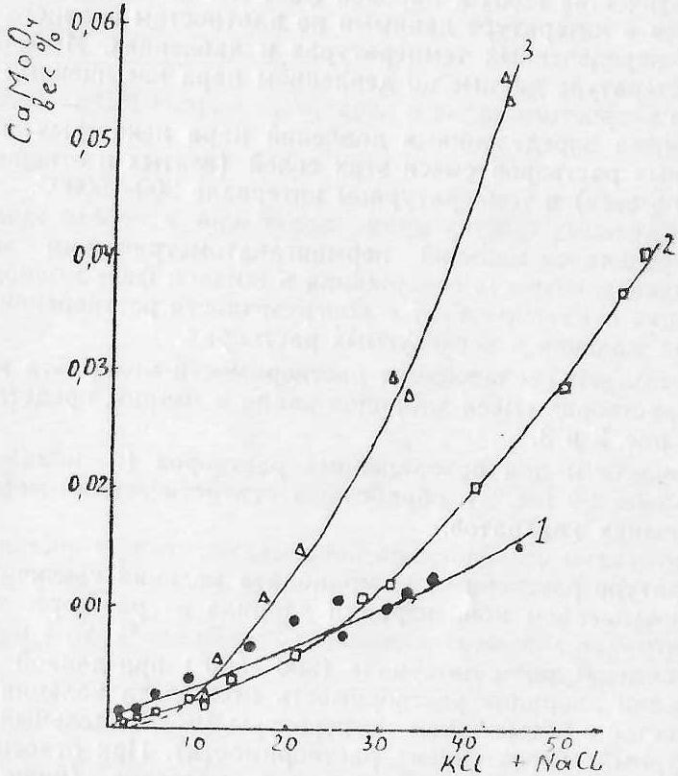

Рис. 2. Изотерма растворимости молибдата кальция в разбавленных водных растворах смеси хлоридов калия и натрия, взятых в соотношении 2,2 : 1 (по весу) 1—300°, 2—350°, 3—400°.

Растворимость молибдата кальция в чистой воде падает (от $\approx 10^{-3}$ до $\approx 10^{-5}$ вес.%) при увеличении температуры от 200 до 350°С (для определения величин растворимости молибдата кальция в чистой воде и сильно разбавленных

растворах хлоридов построена «бомба» описанной выше конструкции, но в 10 раз большей емкости).

Нам представлялось интересным сравнить поведение молибдата кальция в концентрированных водных растворах хлоридов калия и натрия при высоких температурах с его

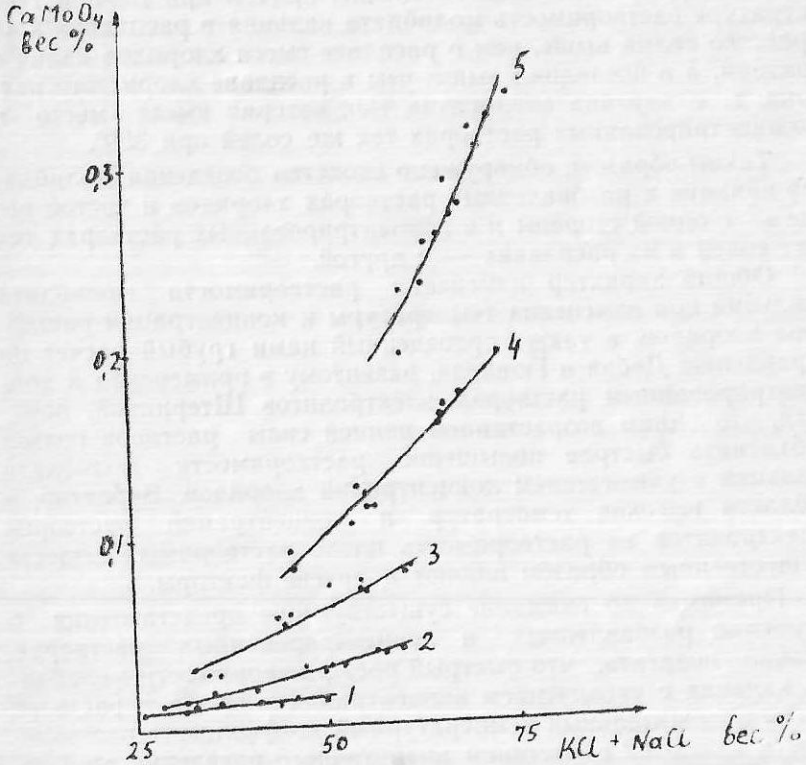

Рис. 3. Изотермы растворимости молибдата кальция в концентрированных водных растворах смеси хлоридов калия и натрия, взятых в соотношении 2,2 : 1 (по весу). — 1—300°; 2—350°; 3—400°; 4—450°; 5—500°.

поведением в безводных расплавах тех же солей. Для этого были определены визуально-политермическим методом температуры начала кристаллизации в безводных смесях: хлористый калий-молибдат кальция, хлористый натрий-молиб-

дат кальция, хлористый калий-хлористый натрий-молибдат кальция (хлориды калия и натрия взяты в соотношении 2,2 : 1 по весу) с разным соотношением молибдата и хлоридов. Полученные результаты указывают на относительно высокую растворимость молибдата кальция в расплавах хлоридов (несколько целых вес. % при температурах, близких к температурам плавления эвтектик), причем при данной температуре растворимость молибдата кальция в расплавах хлористого калия выше, чем в расплаве смеси хлоридов калия и натрия, а в последнем выше, чем в расплаве хлористого натрия, т. е. картина аналогична той, которая имеет место в концентрированных растворах тех же солей при 350°.

Таким образом, обнаружено сходство поведения молибдата кальция в разбавленных растворах хлоридов и чистой воде — с одной стороны и в концентрированных растворах тех же солей и их расплавах — с другой.

Общий характер изменения растворимости молибдата кальция при изменении температуры и концентрации растворов хлоридов, а также проведенный нами грубый расчет по уравнению Дебая и Гюккеля, развитому в применении к концентрированным растворам электролитов Штерниной, показал, что одним возрастанием ионной силы раствора нельзя объяснить быстрое повышение растворимости молибдата кальция с увеличением концентрации хлоридов. Вероятно, в области высоких температур и концентраций растворов электролитов на растворимость плохо растворимых веществ существенным образом влияют и другие факторы.

Принимая во внимание существующие представления о строении разбавленных и концентрированных растворов, можно полагать, что быстрый рост растворимости молибдата кальция с увеличением концентрации хлорида в растворе и его положительный температурный коэффициент растворимости являются следствием аналогичного поведения этой соли в безводных расплавах хлоридов. В концентрированных растворах при высокой температуре сам растворенный хлорид выступает как активный растворяющий агент, находясь в этих условиях в состоянии, близком к состоянию его в расплаве. С этой точки зрения становится понятным то, что растворимость молибдата кальция в концентрированных растворах хлоридов при высокой температуре приближается к таковой в безводных расплавах этих же солей.

Малая же растворимость и отрицательный температур-

ный коэффициент растворимости молибдата кальция в разбавленных растворах хлоридов калия и натрия являются отражением его поведения в чистой воде.

Обнаруженное увеличение (на несколько порядков) растворимости молибдата кальция в концентрированных растворах хлоридов калия и натрия по сравнению с его растворимостью в чистой воде и аналогичные результаты для ряда минералов, полученные другими авторамим, позволяют в некоторых случаях объяснять перенос рудных компонентов в гидротермальных природных растворах без помощи представлений о легкорастворимых простых и комплексных соединениях элементов, входящих в состав рудных минералов.

ГЛАВА III

Влияние давления на растворимость вольфрамата кальция в водных растворах хлоридов калия и лития при высоких температурах

Определения производились в применяемых в лаборатории автоклавах с ртутным затвором и вентилем для выпуска ртути с целью регулирования давления. Ртуть заливается в автоклав (где занимает примерно $\frac{1}{3}$ объема) и стальную трубку, идущую к вентилю и манометру. Остальное пространство в автоклаве занимает исследуемый раствор. К дну автоклава прикрепляется точно взвешенный кристалл вольфрамата кальция. В вертикальном положении, когда ртуть изолирует кристалл от раствора, автоклав нагревается до заданной температуры; в процессе нагрева развивается давление, которое приводится к заданной величине выпусканием ртути через вентиль. При установившемся режиме автоклав ставится в горизонтальное положение, около которого качается 12—24 часа (до установления равновесия); при этом кристалл вольфрамата кальция находится в соприкосновении с раствором. После указанного времени автоклав ставится снова в вертикальное положение. Извлеченный из холодного автоклава кристалл вольфрамата кальция отмывается от хлоридов, высушивается и взвешивается. Потеря веса кристалла, отнесенная ко всему загруженному раствору, дает растворимость вольфрамата кальция в условиях опыта.

Показано, что увеличение давления на 1000—2000 атмосфер при 400°С практически не влияет на растворимость вольфрамата кальция в растворах хлоридов калия и лития, если концентрация этих растворов равна 20—25 вес.%, и сильно увеличивает ее (в несколько раз) при концентрации растворов 8—10 вес.%. Полученные результаты можно объяснить тем, что с увеличением концентрации растворов уменьшается их сжимаемость. По этой причине можно ожидать, что при высоких температурах положительный эффект давления на растворимость плохо растворимых веществ будет еще выше, если растворителем является чистая вода.

Мы сочли возможным привести полученные результаты несмотря на их ориентировочный характер, поскольку в литературе почти совершенно отсутствуют данные по влиянию давления на растворимость трудно растворимых веществ в водных растворах хорошо растворимых электролитов.

ГЛАВА IV

Совместная кристаллизация молибдата и вольфрамата кальция из раствора их в водном растворе хлоридов щелочных металлов при высоких температурах. О твердых растворах молибдата и вольфрамата кальция

Практически нерастворимый в чистой воде молибдат кальция сравнительно хорошо растворяется в концентрированных водных растворах хлоридов щелочных металлов при высоких температурах. Аналогичная картина получена Равичем и Ястребовой для вольфрамата кальция.

Мы попытались использовать водный раствор хлоридов щелочных металлов при высокой температуре в качестве растворителя для изучения совместной растворимости молибдата и вольфрамата кальция и кристаллизации твердых растворов этих двух солей.

Вермаас получил промежуточные по составу продукты путем сплавления хлорида кальция с молибдатом и вольфраматом натрия и доказал, что все они являются твердыми растворами молибдата и вольфрамата кальция. Оставался невыясненным вопрос о типе этих твердых растворов, связанном с характером распределении компонентов между жидкой и твердой фазами при их кристаллизации, что представляет безусловный интерес для геохимии.

Ответить на этот вопрос принципиально возможно изучением процесса кристаллизации твердых растворов молибдата и вольфрамата кальция из их расплава или из их водного раствора при изотермическом испарении. Оба эти пути трудно осуществимы вследствие очень высоких температур плавления молибдата и вольфрамата кальция (выше 1500°) и очень низкой растворимости в чистой воде.

Мы в качестве растворителя выбрали 79% раствор смеси хлоридов калия и натрия, взятых в отношении 2,2 : 1 (по весу) (при 520°) и 63,5% раствор хлористого лития (при 320°).

Определения проводились в «бомбах», описанных выше (рис. 1). При выбранных значениях температуры и концентрации хлоридов количества молибдата и вольфрамата кальция в отобранных пробах жидких фаз становятся насколько значительными, что определение содержаний их путем химического анализа может быть выполнено с удовлетворительной точностью.

В «бомбу» загружались точно известные количества молибдата кальция, вольфрамата кальция, хлориды и вода. Степень заполнения «бомб» была строго постоянной, чтобы во всех опытах получался раствор хлоридов одной и той же концентрации. Для того, чтобы все количество загруженных молибдата и вольфрамата кальция вначале перевести в раствор, «бомба» с загрузкой нагревалась до 580° в (случае растворов хлоридов калия и натрия), выдерживалась при постоянном качании 3 часа и только после этого охлаждалась до 520° (при этой температуре снова выдерживалась 6 часов для установления равновесия, после чего отбиралась проба жидкой фазы). В опытах с раствором хлористого лития перегрев осуществлялся до 400°, а затем температура опускалась до 320°.

При описанной постановке опытов примерно половина загруженных молибдата и вольфрамата кальция переходила в твердую фазу при охлаждении раствора от 580° до 520° (или от 400° до 320°), а вторая половина оставалась в растворе. Кристаллизация твердой фазы происходила из жидкого раствора, что значительно ускоряет достижение равновесия.

В отобранных пробах жидких фаз путем химического анализа устанавливалось соотношение количеств молибдата кальция, вольфрамата кальция и хлоридов щелочных металлов, а действительный состав жидких фаз рассчитывался, исходя из этих соотношений и содержания хлоридов в том

растворе, который растворял загруженные молибдат и вольфрамат кальция.

Поскольку известно общее количество загруженных в «бомбу» хлоридов, можно из результатов химического анализа отобранных проб рассчитать те количества молибдата и вольфрамата кальция, которые перешли в условиях опытов в жидкую фазу, а следовательно, и те количества, которые находились в твердых фазах, т. е. установить составы последних. В нескольких опытах выпавшие кристаллы твердых фаз были извлечены из «бомб» и проанализированы. Практическое совпадение найденных составов твердых фаз с рассчитанными говорит о правомочности рассчетного метода определения их составов.

Дебаеграммы, снятые с полученных твердых фаз, наряду с результатами их непосредственных химических анализов, свидетельствуют о том, что эти твердые фазы действительно состоят только из молибдата и вольфрамата кальция.

Для определения молибдата и вольфрамата кальция при их совместном присутствии применялась следующая схема анализа. Смесь этих веществ разлагалась соляной и азотной кислотами с последующим добавлением азотно-аммониевой соли, в результате чего вольфрам количественно переходил в осадок в виде вольфрамовой кислоты, захватывающей некоторое количество молибдена. Основная часть молибдена оставалась в растворе, в котором определялась после осаждения железа аммиаком весовым методом в виде молибдата свинца. Выпавшая вольфрамовая кислота переводилась в растворе аммиаком, раствор выпаривался, сухой остаток прокаливался и определение вольфрама заканчивалось взвешиванием его в виде трехокиси (захваченный вольфрамовой кислотой молибден определялся колориметрически в присутствии лимонной кислоты и производилась соответствующая поправка). Проверка показала, что при таком ходе анализа ошибка определения обычно не превышала 2—3%, если сумму молибдата и вольфрамата кальция принять за 100%.

В ряде опытов в пробах жидких фаз был определен кальций перманганатометрическим методом. Хорошее совпадение определенных количеств кальция и рассчитанных (по найденным содержаниям молибдена и вольфрама) подтверждает конгруэнтность растворения молибдата и вольфрамата кальция в растворах хлоридов щелочных металлов.

В результате проведенных исследований получены изотермы совместной растворимости молибдата и вольфрамата

кальция в исследуемых растворах и кривые распределения (рис. 4, 5), которые показывают отношение содержаний молибдата и вольфрамата кальция в твердых фазах и «солевых массах» соответствующих жидких фаз (под «солевой массой» жидкой фазы подразумевается в данном случае содержание в ней молибдата и вольфрамата кальция, но не хлоридов).

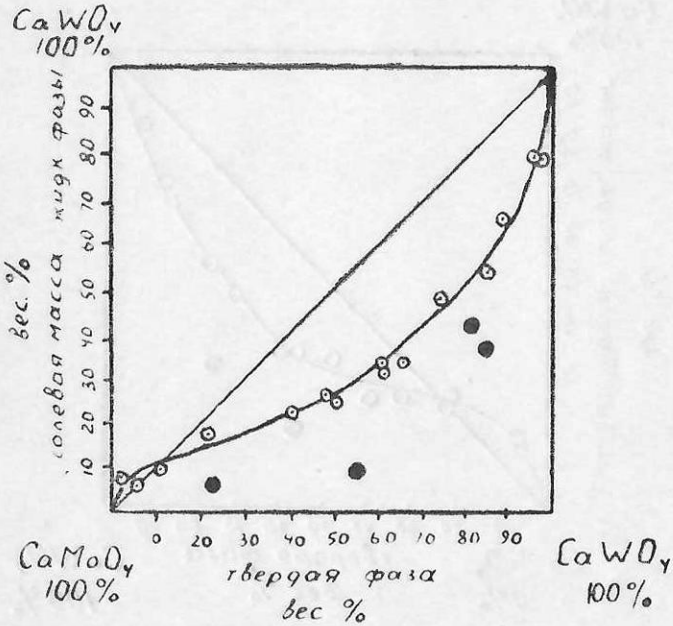

Рис. 4. **Кристаллизация твердых растворов молибдата и вольфрамата кальция из 79% водного раствора смеси хлоридов калия и натрия, взятых в соотношении 2,2 : 1 (по весу) при 520°. Кривая распределения.**

— заведомо неравновесные состояния при 520°.

Обе кривые распределения относятся, вероятнее всего, ко второму типу, по классификации Розебума, с конгруэнтной точкой, сильно сдвинутой к молибденовому углу. Кроме небольшой области, наиболее богатой молибдатом, твердые фазы обогащены вольфраматом кальция по сравнению с «солевыми массами» соответствующих жидких фаз, т. е. при равновесной кристаллизации твердых растворов молибдата

и вольфрамата кальция из жидкой фазы состав последней будет сдвигаться в сторону состава конгруэнтного раствора, содержащего по сравнению с молибдатом лишь небольшое количество вольфрамата кальция. В случае отхода от состояния равновесия состав «солевой массы» жидкой фазы быстрее, чем в равновесных условиях, будет сдвигаться в сторону состава конгруэнтного раствора.

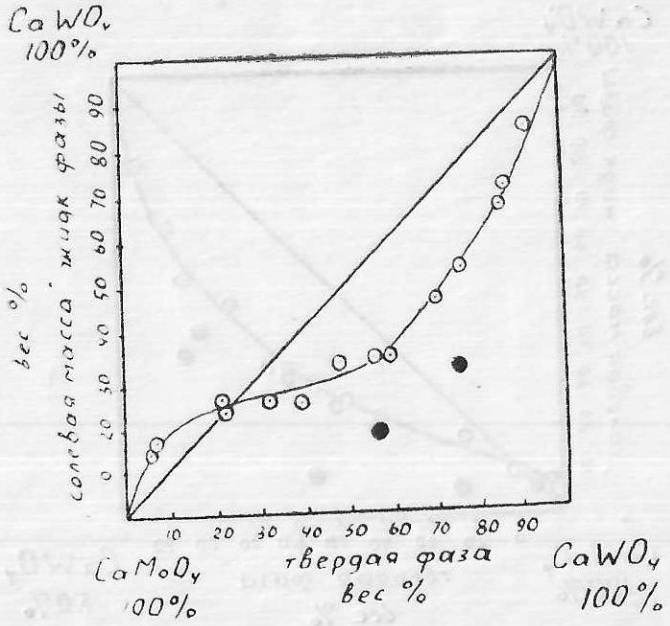

Рис. 5. **Кристаллизация твердых растворов молибдата и вольфрамата кальция из 63,5% водного раствора хлористого лития при 320°. Кривая распределения.**
— заведомо неравновесные состояния при 320°.

Представляют интерес опыты, в которых количества загруженных молибдата и вольфрамата кальция в несколько раз превышают те, которые могут раствориться при соответствующих температурах. Достижение равновесия в этих случаях затрудняется, так как гомогенная твердая фаза должна образоваться не путем кристаллизации из раствора, а путем перекристаллизации загруженных кристаллов молибдата и вольфрамата кальция. На рис. 4 и 5 точки, соответствую-

щие этим опытом, лежат ниже кривых распределения, т. е. твердые фазы еще больше, чем в равновесных условиях, обогащены вольфраматом кальция по сравнению с «солевыми массами» соответствующих жидких фаз. В тех случаях, когда исходная загрузка содержала примерно равные количества молибдата и вольфрамата кальция, в этих неравновесных условиях получались жидкие растворы, близкие по составу в конгруэнтному, т. е. содержащие очень небольшое количество вольфрамата кальция по сравнению с молибдатом кальция.

Таким образом, в результате проделанной работы показано, что твердые растворы молибдата и вольфрамата кальция кристаллизуются не только при высоких, но и при относительно низких температурах (520 и 320°). О возможности кристаллизации этих твердых растворов при еще более низких температурах свидетельствует отсутствие полиморфных превращений у молибдата и вольфрамата кальция.

Можно полагать, что в реально существующих в природе гидротермальных растворах в некоторых случаях могут осуществляться примерно такие же типы кривых распределения при кристаллизации твердых растворов молибдата и вольфрамата кальция, как и те, которые были получены нами. В этих случаях при охлаждении растворов, содержащих молибдат и вольфрамат кальция, особенно в неравновесных условиях, кристаллизация твердых растворов этих соединений будет идти таким образом, что произойдет частичное разделение богатого молибденом раствора от твердой фазы, содержащей преимущественно вольфрам.

ВЫВОДЫ

1. Растворение молибдата кальция в водных растворах хлоридов калия и натрия при высоких температурах происходит конгруэнтно.

2. Растворимость молибдата кальция в чистой воде падает с повышением температуры от 200 до 350°.

3. Растворимость молибдата кальция при всех изученных температурах увеличивается с повышением концентрации хлорида в растворе, приближаясь при наиболее высоких из изученных температур и концентраций хлоридов к растворимости в безводном расплаве тех же солей. При достаточно

высоких температурах и концентрациях растворов растворимость молибдата кальция может быть на несколько порядков выше, чем в чистой воде.

4. Во всем изученном интервале температур температурный коэффициент растворимости молибдата кальция положительный при концентрации растворов хлоридов более 25—30 вес.%.

5. При относительно низких концентрациях хлоридов (менее 8—10 вес.%), по крайней мере в изученном температурном интервале (300—400°), температурный коэффициент растворимости молибдата кальция отрицательный.

6. Быстрое увеличение растворимости молибдата кальция с ростом концентрации хлорида и температуры, а также приближение величины этой растворимости к растворимости в безводном расплаве той же соли можно объяснить тем, что растворенный хлорид щелочного металла, находясь в состоянии, близком к состоянию его в безводном расплаве, сам по себе является растворяющим агентом.

7. Повышение давления на 1000—2000 атмосфер практически не влияет на растворимость вольфрамата кальция в относительно концентрированных растворах хлоридов щелочных металлов (20—25 вес.%) и значительно увеличивает растворимость этой соли в сравнительно разбавленных растворах хлоридов (8—10 вес.%).

8. Относительно высокая растворимость при высоких температурах слабо растворимых в чистой воде соединений, таких как молибдат и вольфрамат кальция, в концентрированных растворах хорошо растворимых солей позволяет в некоторых случаях объяснить перенос рудных элементов в природных гидротермальных растворах.

9. Из водного раствора хлоридов щелочных металлов при температурах 320 и 520° кристаллизуются твердые растворы молибдата и вольфрамата кальция, относящиеся, вероятнее всего, ко второму типу, на классификации Розебума, с конгруэнтной точкой, сильно сдвинутой в сторону молибдата кальция.

10. При кристаллизации твердых растворов молибдата и вольфрамата кальция, за исключением небольшой области, наиболее богатой молибдатом, твердые фазы обогащены вольфраматом кальция по сравнению с «солевыми массами» соответствующих жидких фаз. При этом состав жидких фаз сдвигается в сторону состава конгруэнтного раствора, а от-

ход от состояния равновесия ускоряет этот процесс. Таким образом, возможно частичное разделение молибдена и вольфрама, что по-видимому, может иметь иногда место и в природных условиях.

11. Отсутствие полиморфных превращений у молибдата и вольфрамата кальция указывает на то, что кристаллизация твердых растворов этих солей будет происходить в широком температурном интервале.

Основные результаты изложены в следующих статьях:

1. **Л. Ф. Ястребова, А. Ф. Борина, М. И. Равич.** «Растворимость молибдата и вольфрамата кальция в водных растворах хлоридов калия и натрия при высоких температурах». Журнал Неорг. химия, 8, 208, 1963.

2. **А. Ф. Борина.** «Водно-солевые растворы при высоких давлениях и температурах как возможная среда переноса рудных элементов в гидротермальных процессах». Ж-л Геохимия, № 7, 658, 1963.

3. **А. Ф. Борина, М. И. Равич.** «Совместная кристаллизация молибдата и вольфрамата кальция из раствора их в водном растворе хлорида лития». Ж-л Неорганич. химия, **9**, № 4, 1964 — в печати.

4. **М. И. Равич, А. Ф. Борина.** «Совместная кристаллизация молибдата и вольфрамата кальция из раствора их в водном растворе хлоридов калия и натрия». Ж-л Геохимия, в печати.

Л-14049 от 18/XI-63 г. Об'ем 1,25 п. л. Тир. 150. Зак. 5343

Типография «На боевом посту». Павловская, 8.