

Донецький державний університет

На правах рукопису

СТЕЦЬК Василь Васильович

КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ РОЗЧИНЕННЯ ТРИОКСИДІВ
ВОЛЬФРАМУ І МОЛІБДЕНУ В ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ

/02.00.01 - неорганічна хімія/

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого
ступеня кандидата хімічних наук

Донецьк-1994

АВ 30.144

Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії Донецького державного університету.

Науковий керівник – доктор хімічних наук, член-кор. АН СРСР, проф. Мохосов М.В.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор Лисенко П.О.; кандидат хімічних наук, ст.науковий співр. Мороз Я.А.

Провідна установа – науково-дослідний інститут Реактив-електрон, м. Донецьк

Захист відбудеться "15" *червня* 1994 р. в 15 год. на засіданні спеціалізованої ради К 068.06.02 при Донецькому державному університеті за адресою: 340055, м.Донецьк, вул.Щорса, 17 а, 9 корпус ДонДУ, хімічний факультет.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Донецького державного університету.

Автореферат розіслано "12" *травня* 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради доцент

Т.Т.Готьманова

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00777504 (U)

Актуальність теми. В гідрометалургії широко застосовуються методи добування вольфраму і молібдену розчинами лугів, аміаку та соди. В технології виробництва чистих сполук застосовують розчинення триоксидів вольфраму і молібдену в лужних розчинах з наступним виділенням відповідних кислот або солей. Для подальшого вдосконалення існуючих і розробки нових технологічних схем поряд з дослідженнями, що моделюють технологічні процеси, необхідні також дослідження, що дозволяють глибше вивчити кінетичні закономірності і можливі механізми протікаючих процесів, особливості поведінки різних компонентів руд. На основі термодинамічних і кінетичних даних можна визначити науково обгрунтовані режими проведення технологічних операцій, правильно вибрати типи апаратів та провести їх розрахунок.

На практиці на швидкість розчинення триоксидів вольфраму і молібдену можуть значно впливати деякі катіони, що утворюють нерозчинні вольфрамати і молібдати, і, перш за все, катіони кальцію, що містяться в воді. Кількісне вивчення гальмуючого впливу катіонів лужноземельних металів, вольфраматів і молібдатів яких практично нерозчинні не тільки в воді, але і в розчинах лугів, також представляє практичний інтерес.

Метою роботи було вивчення кінетики та механізму розчинення триоксидів вольфраму і молібдену в розчинах гідроксиду натрію і аміаку, вивчення впливу катіонів лужноземельних металів на швидкість розчинення триоксидів в розчині гідроксиду натрію. Для більш повного розкриття впливу характеру катіонів вивчена кінетика розчинення вольфрамату і молібдату кальцію та вольфрамату алюмінію в розчині гідроксиду натрію.

При розчиненні твердих речовин в розчинах електролітів звичайно активну роль грають іони, тому для розкриття механізму цих процесів необхідно враховувати іонний склад розчину. З цієї метою приділено увагу способам розрахунку іонних рівноваг. З іонним складом розчину безпосередньо зв'язані і деякі обмеження в застосуванні законів адитивності тих властивостей, які визначаються іонами.

Наукова новизна. Вперше систематично досліджена кінетика розчинення триоксидів вольфраму і молібдену в розчинах гідроксиду натрію і аміаку, досліджено вплив катіонів лужноземельних металів на швидкість розчинення триоксидів в розчинах гідроксиду натрію,

вивчена кінетика розчинення вольфрамату і молібдату кальцію, вольфрамату алюмінію в розчинах гідроксиду натрію. Зроблено висновки про механізми досліджуваних процесів.

Внесені суттєві уточнення в теоретичне обґрунтування застосовуваного в роботі методу кондуктометричного титрування, в теорію електропровідності розчинів. Вперше строго обґрунтовані обмеження в застосуванні закону адитивності електропровідності при безконежному розведенні розчинів, виведені відповідні формули.

Практична цінність. Одержані в результаті експериментів кінетичні характеристики процесів розчинення триоксидів вольфраму і молібдену, вольфраматів кальцію і алюмінію та молібдату кальцію можуть бути використані для наукових і технологічних розрахунків процесів розчинення цих сполук в лужних розчинах. Використання кінетичних характеристик дозволяє вирішити питання про можливість розділення різних сумішей /наприклад, руд, сировини для гідрометалургійної переробки/, в склад яких входять досліджені ангідриди і їх солі, кінетичним методом.

Розроблені в роботі уточнення теорії електролітичної дисоціації і електропровідності розчинів можна рекомендувати для впровадження в учбові посібники з курсів фізичної, аналітичної та загальної хімії. Вони вже застосовуються в учбовому процесі в Донецькому і Харківському державних університетах.

В роботі вперше обґрунтована особливість нейтральних буферних систем, яка полягає в тому, що протолітична рівновага в них практично не зміщується при розведенні розчинів аж до нульової концентрації. Ця особливість робить нейтральні буферні системи найбільш зручними для визначення екстрапольованих на безконечне розведення значень різних фізико-хімічних властивостей електролітів в тих випадках, коли без добавок екстраполяція неможлива /наприклад, для кислих або лужних розчинів гідролізованих солей/.

На захист вносяться наступні основні положення роботи:

1. Кінетика і механізм розчинення триоксидів вольфраму і молібдену в розчинах гідроксиду натрію і аміаку.
2. Вплив катіонів лужноземельних металів на швидкість розчинення триоксидів вольфраму і молібдену в розчинах гідроксиду натрію. Кінетика і механізм розчинення вольфраматів кальцію і алюмінію та молібдату кальцію в розчинах гідроксиду натрію.
3. Обмеження в застосуванні закону адитивності електропровідності при безконежному розведенні електролітів.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались на: VII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії /м.Одеса, 1972 р./; III Всесоюзній науково-методичній нараді з вдосконалення вищої хімічної університетської освіти /м.Кишинів, 1985 р./; I Всесоюзній нараді з хімії молібдену і вольфраму /м.Орджонікідзе, 1970 р./; науковій сесії Всесоюзного семінару з хімії неводних розчинів і Українського республіканського семінару з теорії розчинів /м.Київ, 1982 р./; інформація про сесію: Ізв.вузов Хімія и хім.технологія. - 1983, № 5, с.644-646/; вузовській науковій конференції професорсько-викладацького складу за підсумками науково-дослідної роботи /м.Донецьк, 1993 р./.

Основний зміст дисертації опубліковано в 16 роботах.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, 6 глав, загальних висновків, списку використаної літератури та додатку /акт про впровадження/. Загальний обсяг дисертації 195 сторінок машинописного тексту, включаючи 29 рисунків, 10 таблиць і додаток. Список літератури включає 166 робіт вітчизняних та зарубіжних авторів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Перша глава являє собою огляд літератури, проведений по двох основних напрямках.

В першому розділі глави з метою вибору методу дослідження проведено огляд літератури по методах дослідження процесів розчинення. Зроблено висновок про те, що для розкриття кінетичних закономірностей процесів розчинення в чистому /незміненому впливом неврахованих факторів/ вигляді найбільше підходить метод рівнодоступної поверхні - метод диску, що обертається. Коротко оглянуті теоретичні положення, приєдені основні формули, необхідні для застосування методу обертаючого диску.

В другому розділі першої глави головну увагу зосереджено на огляді робіт по дослідженню кінетики і механізму процесів розчинення триоксидів вольфраму і молібдену, вольфраматів і молібдатів в лужних розчинах.

Друга глава присвячена методиці розрахунку іонних рівноваг та деяким властивостям розчинів електролітів.

В першому розділі глави коротко викладені використовувані в роботі способи розрахунку іонних рівноваг, при цьому внесені деякі вдосконалення, що дозволяють проводити обчислення з необхідною точністю економічними методами.

В другому розділі глави уточнені деякі положення теорії електропровідності розчинів. На основі строгого застосування закону діючих мас, що враховує самодисоціацію розчинника на іони, знайдено іонний склад електролітів при $C \rightarrow 0$ і на його основі запропоновано формули для граничних молярних електропровідностей різних типів електролітів. Наприклад, граничні молярні електропровідності кислоти і її натрієвої солі виражаються

$$\Lambda_{HA}^0 = \alpha_0 (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{A^-}^0) \quad /1/$$

$$\Lambda_{NaA}^0 = \lambda_{Na^+}^0 + \alpha_0 \lambda_{A^-}^0 + (1 - \alpha_0) \lambda_{OH^-}^0 \quad /2/$$

де граничний ступінь дисоціації відповідної кислоти /що утворює натрієву сіль/ виражається через термодинамічну константу дисоціації кислоти та іонний добуток води

$$\alpha_0 = K_T / (K_T + \sqrt{K_{T,w}}) \quad /3/$$

З виразів /1-3/ видно, що закон адитивності при безконечному розведенні в загальному випадку виконується тільки при $K \gg \sqrt{K_w}$. Закон Кольрауша виконується також в деяких спеціальних випадках. Так, гранична молярна електропровідність солі Λ_{NaA}^0 , негідр., що утворена навіть дуже слабкою кислотою, визначена із даних по електропровідності в умовах подавлення гідролізу солі шляхом додавання відповідної слабкої кислоти до нейтральної реакції розчину, відноситься до моля негідролізованої солі і в відповідності з законом Кольрауша дорівнює сумі граничних іонних електропровідностей катіону і аніону.

В третьому розділі другої глави теоретично розв'язана задача про знаходження Концентрації C^{δ} , при якій досягається практично граничний ступінь дисоціації кислоти або основи. Графічна залежність $\lg C^{\delta}$ від $\lg K$ проходить через мінімум при $\lg K = -7$ / для водних розчинів/; ця залежність чисельно встановлює границю концентрації, нижче якої знаходяться практично безконечно розведені розчини слабких кислот або основ по відношенню до тих властивостей, які визначаються їх ступенем електролітичної дисоціації. Знайдена нами залежність уточнює і конкретизує уявлення про безконечно розведені розчини.

Третя глава присвячена методиці експерименту. Детально досліджені умови одержання практично безпористих /загальна пористість в межах 5%/ зразків /дисків діаметром 2 см/ триоксиду во-

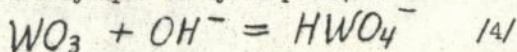
льфраму. Компактні зразки вольфрамату алюмінію, вольфрамату і молібдату кальцію також були одержані шляхом попереднього відпалювання, пресування і наступного спікання в таблетках. Зразки MoO_3 були приготовлені розпилюванням полікристалічних злитків, одержаних направленою кристалізацією. Методика підготовки зразків до роботи, порядок проведення кінетичних дослідів в основному відповідає загальноприйнятим при проведенні досліджень за методом обертаючого диску і описаним в літературі /Каковський І.А., Поташников Ю.М./ . Для визначення кількості речовини, що перейшла в розчин, застосовували фотометричний метод аналізу.

Глава четверта присвячена дослідженню кінетики і механізму розчинення триоксиду вольфраму, вольфраматів кальцію і алюмінію.

Триоксид вольфраму в розчинах гідроксиду натрію. Кінетичні криві в координатах $Q-\tau$ /кількість розчиненого триоксиду вольфраму, моль / cm^2 , від часу/ у всіх випадках мають строго лінійний характер. Досліджуваний процес розчинення характеризується лангмюровською кінетикою, до концентрації приблизно 0,01 М спостерігається перший порядок за лугом, вище 0,4 М - нульовий, а між ними - перемінний дробний порядок. При 25°C і частоті обертання диску $n = 3 \cdot C^{-1}$ в області першого порядку константа швидкості розчинення дорівнює $1,72 \cdot 10^{-8}$ л/ $cm^2 \cdot c$ /, в області нульового порядку за лугом константа $1,60 \cdot 10^{-9}$ моль// $cm^2 \cdot c$ /, помилка в визначенні константи з надійністю 0,95 дорівнює 10%.

Швидкість розчинення не залежить від інтенсивності перемішування при $n > 1$. Експериментальна енергія активації при $n = 3 \cdot C^{-1}$ в області першого порядку за лугом дорівнює 51,1 кДж/моль /12,2 ккал/моль/, а в області нульового порядку - 54,8 кДж/моль /13,1 ккал/моль/, що підтверджує кінетичний режим процесу в широкому діапазоні умов.

Швидкість розчинення триоксиду вольфраму в воді $1 \cdot 10^{-12}$ моль// $cm^2 \cdot c$ / при 25°C, а в розчинах гідроксидів літію і калію практично така ж, як в розчині гідроксиду натрію. Можна припустити, що найбільш повільною стадією хімічних перетворень на поверхні являється мономолекулярна за лугом реакція.



В ході подальших перетворень зв'язки вольфраму з кристалічною решіткою рвуться з наступною десорбцією в розчин вольфрамат-іонів. Із зміною концентрації гідроксиду натрію /або літію, калію/ механізм процесу, очевидно, не змінюється.

Триоксид вольфраму в розчинах аміаку. Залежність швидкості розчинення від концентрації при 25°C і $n = 3\text{C}^{-1}$ представлена на рис. 1в:

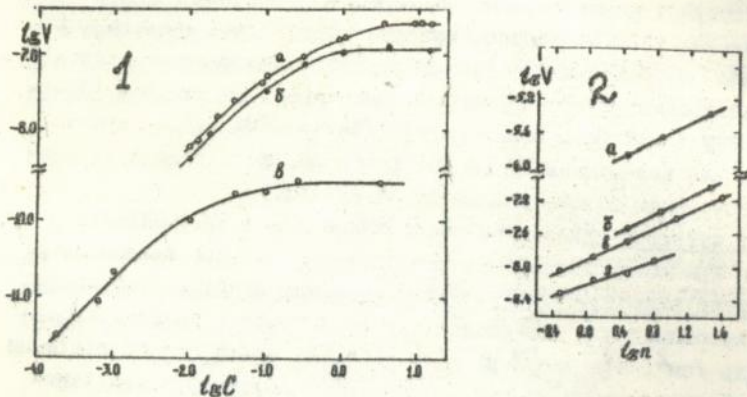


Рис.1 Залежність швидкості розчинення MoO_3 при 25°C і $n = 3\text{C}^{-1}$ /а/, 10°C і $n = 7,4\text{C}^{-1}$ /б/ і WO_3 при 25°C , $n = 3\text{C}^{-1}$ /в/ від молярної концентрації аміаку.

Рис.2 Залежність швидкості розчинення MoO_3 в розчині NaOH від частоти обертання диску, с^{-1} , в логарифмічних координатах: а/ 25°C , 1 М; б/ 65°C , 0,01 М; в/ 25°C , 0,01 М; г/ 5°C , 0,01 М.

Як і в розчинах NaOH , розчинення триоксиду вольфраму в розчинах аміаку характеризується лангмюровською кінетикою, аналогічні й режими протікання процесів. При 25°C константа швидкості розчинення в області першого порядку /при концентрації аміаку до 0,01 М/ дорівнює $1,58 \cdot 10^{-8}$ л// $\text{см}^2 \cdot \text{C}$ /, а в області нульового порядку - $3,40 \cdot 10^{-10}$ моль// $\text{см}^2 \cdot \text{C}$ /. Числові значення експериментальної енергії активації в областях першого і нульового порядків за аміаком однакові: 50,2 кДж/моль / 12,0 ккал/моль /.

В процесі розчинення реакційна здатність гідратованих молекул аміаку /слабкий електроліт/ дуже близька до реакційної здатності сильного електроліту гідроксиду натрію. Дисоціація гідратованих молекул аміаку на іони на поверхні WO_3 являється досить швидким процесом, а подальший механізм процесу розчинення такий же, як і в розчині гідроксиду натрію. Відмінність констант в області нульового порядку майже в 5 раз / $1,60 \cdot 10^{-9}$ і $0,34 \cdot 10^{-9}$ / можна пояснити різними поверхневими концентраціями гідроксиду натрію і гідратованих молекул аміаку в стані адсорбційного насичення.

Розчинення триоксиду вольфраму в розчині гідроксиду натрію в присутності катіонів лужноземельних металів супроводжується утворенням важкорозчинних поверхневих плівок вольфраматів цих металів $MeWO_4$. Візуально плівки виявляються важко, що доказує їх незначну товщину, вони утворюються швидко /оскільки кінетичні криві у всіх дослідах мали лінійний характер/ і являються дуже стійкими. Після утворення на поверхні триоксиду вольфраму плівки відповідного вольфрамату лужноземельного металу і промивки поверхні дистильованою водою депресія швидкості /до 70-80% і більше/ зберігається на протязі багатьох годин при наступному розчиненні диску в чистому розчині гідроксиду натрію. Поведінка суцільних плівок вольфрамату в процесі розчинення не повинна суттєво відрізнятись від поведінки відповідного чистого вольфрамату, що експериментально показано на прикладі вольфрамату барію.

При розчиненні WO_3 в $4,6 \cdot 10^{-2}$ М розчині гідроксиду натрію в присутності рівних добавок $Me/OH/2$ найсильше зниження швидкості розчинення показує добавка $Ca/OH/2$, середнє - добавка $Ba/OH/2$ і найменше зниження швидкості - $Sr/OH/2$. З ростом концентрації кожної добавки швидкість розчинення триоксиду вольфраму знижується.

Процес розчинення вольфрамату кальцію в розчині гідроксиду натрію протікає в кінетичному режимі, експериментальна енергія активації / $n = 3C^{-1}$, $0,1$ М $NaOH$ дорівнює $66,2$ кДж/моль / $15,8$ ккал/моль/. В діапазоні концентрації від $0,01$ М до 4 М / $25^\circ C$ / порядок процесу за їдким натром дорівнює $0,54$, константа швидкості складає $7,6 \cdot 10^{-11}$ моль $0,46 \cdot 10^{-54}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$.

Процес розчинення вольфрамату алюмінію в розчині гідроксиду натрію в широкому діапазоні концентрацій має перший порядок за дугом, в тому числі і в наближеному до чисто кінетичного режимі. В останньому випадку енергія активації дорівнює $47,7$ кДж/моль або $11,4$ ккал/моль. При $25^\circ C$ і високій інтенсивності перемішування / $n = 10+20C^{-1}$ / режим процесу розчинення кінетичний, при більш високій температурі і низькій інтенсивності перемішування процес може переходити в дифузійний режим. Утворювана на поверхні рихла плівка основного вольфрамату алюмінію /підтверджено ІК-спектром/ легко змивається і не створює суттєвого дифузійного опору.

Глава п'ята присвячена дослідженню кінетики і механізму розчинення триоксиду молібдену та молібдату кальцію.

Триоксид молибдену в розчинах аміаку. Залежність швидкості розчинення від концентрації аміаку в діапазоні 0,01+14,2 М представлена на рис. 1 а,б. При концентрації аміаку приблизно до 0,2М має місце перший порядок, а з підвищенням концентрації спостерігається порядок в обох випадках становиться рівним нулю /при $C > 3M$ /. Константи швидкостей розчинення в області першого порядку дорівнюють $1,04 \cdot 10^{-6} / 25^{\circ}C$, $n = 3C^{-1}$ / і $4,46 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} / 10^{\circ}C$, $n = 7,4 \text{ с}^{-1}$ /, а в області нульового порядку - відповідно $2,67 \cdot 10^{-7}$ та $1,17 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Помилка в визначенні констант швидкостей з надійністю 0,95 дорівнює 9%.

Режим процесу розчинення MoO_3 в розчині аміаку сильно змінюється в залежності від умов. При температурі не вище $25^{\circ}C$ і частоті обертання не нижче $7,4 \text{ с}^{-1}$ режим процесу наближується до кінетичного у всьому діапазоні концентрацій, а при високих концентраціях має місце чисто кінетичний режим. Експериментальна енергія активації в кінетичному режимі дорівнює $45,2 \text{ кДж / моль}$ або $10,8 \text{ ккал/моль}$. Розчинення MoO_3 в чистій воді протікає в кінетичному режимі з енергією активації $32,7 \text{ кДж/моль}$ / $7,8 \text{ ккал/моль}$ / швидкість розчинення при $25^{\circ}C$ дорівнює $5,9 \cdot 10^{-10} \text{ моль//см}^2 \cdot \text{с} /$.

Триоксид молибдену в розчинах гідроксидів натрію, калію, літію розчиняється практично з однаковою швидкістю, детальні дослідження проведені на гідроксиді натрію. В широкому діапазоні концентрацій процес розчинення характеризується першим порядком за лугом, константа швидкості при $25^{\circ}C$ і $n = 3C^{-1}$ дорівнює $1,76 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Процес розчинення MoO_3 в розчині гідроксиду натрію в широкому діапазоні умов протікає в режимі, наближеному до дифузійного. При $5^{\circ}C$ і $0,01 \text{ М}$ швидкість розчинення залежить від частоти обертання диску в степені 0,37, з підвищенням температури показник степені наближається до 0,5 /рис.2/. Експериментальна енергія активації при температурі вище $25^{\circ}C$ і $n = 3C^{-1}$ дорівнює $14,2 \text{ кДж/моль}$ або $3,4 \text{ ккал/моль}$ /дифузійний режим/, із зниженням температури до $5^{\circ}C$ енергія активації підвищується до $24,7 \text{ кДж/моль}$ або $5,9 \text{ ккал/моль}$ /змішаний режим/. Вихід в кінетичний режим в досліджених умовах не досягнуто, але по аналогії можна припустити, що повільною стадією на поверхні також являється мономолекулярна за лугом реакція.

Розчинення MoO_3 в розчині гідроксиду натрію в присутності катіонів лужноземельних металів супроводжується утворенням порівняно рідких поверхневих плівок середніх молибдатів відповід-

них лужноземельчих металів /підтверджено ІК-спектром/, що приводить до значного зниження швидкості розчинення в порівнянні з розчином чистого гідроксиду натрію. З введенням добавки $MeSe_2$ початкова швидкість розчинення MoO_3 в розчині гідроксиду натрію зменшується; в ряду Ca, Se, Ba зниження швидкості зростає, що можна пояснити зростанням повноти зв'язування молібдат-іонів на поверхні в цьому ж ряду. Зниження швидкості в повторному досліді без обробки диску /після нарощування плівки $MeMoO_4$ / також зростає у вказаному ряду. При розчиненні MoO_3 в лужному розчині, що має твердість до 0,3 моль-екв/л, зниження швидкості /в порівнянні з чистим лугом/ практично відсутнє.

Молібдат кальцію в розчинах гідроксиду натрію розчиняється в кінетичному режимі в широкому діапазоні умов. При $25^\circ C$ і концентрації гідроксиду натрію до 2 М порядок процесу за лугом дорівнює 0,22, константа швидкості дорівнює $2,9 \cdot 10^{-10}$ моль^{0,78} л^{0,22} см⁻² с⁻¹. Експериментальна енергія активації цього процесу дорівнює 43,1 кДж/моль /10,3 ккал/моль/. Швидкість розчинення молібдату кальцію в воді при $25^\circ C$ дорівнює $3,5 \cdot 10^{-11}$.

Шоста глава присвячена розгляду взаємозв'язку між термодинамічними і кінетичними характеристиками досліджуваних процесів розчинення. Порівняння характеристик процесів розчинення триоксидів хрому /з застосуванням даних літератури/, молібдену і вольфраму в одних і тих же реагентах - розчинниках, а також молібдату і вольфрамату кальцію в одних і тих же реагентах - розчинниках показує, що у вказаних рядах термодинамічно більш вигідним процесам відповідають і більш високі швидкості розчинення. Експериментальні дані зведені в таблицю І.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Широко застосовувані в літературі докази повної дисоціації слабких кислот і основ при безконечному розведенні розчинів не мають сили. Положення про повну дисоціацію суперечить законові діючих мас. Граничний ступінь електролітичної дисоціації кислот і основ можна обчислювати по формулі

$$\alpha_0 = K_T / (K_T + \sqrt{K_T \cdot w})$$

2. В загальному випадку закон адитивності електропровідності при $C \rightarrow 0$ виконується тільки для кислот і основ константи дисоціації яких задовольняють умові $K \gg \sqrt{K_w}$, і для солей, утворених цими кислотами і основами. Закон Кольрауша виконується

також для солі, утвореної дуже слабкою кислотою і сильною основою /або сильною кислотою і слабкою основою/, якщо сіль знаходиться в негідролізованому стані внаслідок додавання до її розчину відповідної слабкої кислоти /або слабкої основи/ до нейтрального середовища.

3. Нейтральні буферні розчини мають ту особливість, що протолітична рівновага в них практично не зміщується при розведенні їх аж до нульової концентрації.

4. Молібдат кальцію проявляє більш високу реакційну здатність, ніж вольфрамат кальцію, в процесах розчинення в самих різних реагентах - розчинниках: воді, розчинах гідроксиду натрію, карбонатів лужних металів, мінеральних кислот. У всіх випадках, для яких є дані, експериментальна енергія активації при розчиненні CaMoO_4 має нижче числове значення, ніж при розчиненні вольфрамату кальцію в тому ж розчиннику. Більш високу реакційну здатність молібдату кальцію в порівнянні з вольфраматом в самих різних процесах розчинення можна пояснити меншою термодинамічною міцністю молібдату.

5. Енергія Гіббса утворення значно зменшується в ряду триоксидів хрому, молібдену і вольфраму, що узгоджується із значним зменшенням в цьому ряду реакційної здатності триоксидів в процесах розчинення в воді і лужних розчинах. Експериментальна енергія активації в кінетичному режимі у всіх досліджених до цього часу процесах розчинення триоксиду вольфраму в самих різних реагентах - розчинниках /вода, розчини гідроксиду натрію, аміаку, соди, щавлевої і соляної кислот, хлориду калію/ зберігає досить постійне числове значення в межах від 50 до 56 кДж/моль, що помітно перевищує значення енергії активації розчинення MoO_3 в різних реагентах - розчинниках /від 32 до 46 кДж/моль/.

6. Має місце відповідність між кінетичними і термодинамічними параметрами процесів розчинення триоксидів хрому, молібдену і вольфраму в воді, розчинах гідроксиду натрію, аміаку і других лужних розчинах /порівнюємо процеси розчинення різних триоксидів в одному і тому ж реагенті - розчиннику/: чим менше ΔG° розчинення, тим вища реакційна здатність триоксиду. При порівнянні вольфрамату і молібдату кальцію термодинамічно більш вигідним процесам взаємодії з водою і лугом /молібдат кальцію/ також відповідають експериментально знайдені більш високі швидкості розчинення і більш низькі значення енергії активації.

7. При взаємодії з розчином гідроксиду натрію реакційна здатність вольфрамату алюмінію набагато перевищує реакційну здатність вольфрамату і молібдату кальцію, що можна пояснити, перш за все, здатністю алюмінію утворювати значно міцніші гідросококомплекси, ніж гідросококомплекси кальцію.

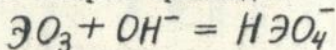
В загальному випадку при відсутності гальмуючого впливу поверхневих плівок швидкість розчинення в розчині NaOH нерозчинних у воді середніх вольфраматів і молібдатів, утворених слабкими основами, буде вищою, ніж швидкість розчинення нерозчинних у воді середніх вольфраматів і молібдатів, утворених сильними основами.

8. В процесах розчинення в воді і лужних розчинах оксид ванадію V має реакційну здатність, наближену до реакційної здатності триоксиду молібдену.

9. В кінетичному режимі процеси розчинення WO_3 в розчинах гідроксиду натрію і аміаку, MoO_3 в розчинах аміаку характеризуються типічно лангмюровською кінетикою.

10. Константи швидкостей розчинення WO_3 в розчинах їдкого натру і аміаку в області малих концентрацій практично співпадають, в області високих концентрацій реакційна здатність їдкого натру вище. Для MoO_3 значення констант в області малих концентрацій їдкого натру і аміаку також близькі, а в області високих концентрацій реакційна здатність їдкого натру значно вища.

11. При розчиненні триоксидів молібдену і вольфраму в досліджених лужних розчинах лімітуючі стадії хімічних перетворень на поверхні аналогічні. Можна припустити, що лімітуючими являються реакції гідроксилізації поверхні триоксидів.



Приймаючі учась в перетворенні гідроксил-іони адсорбуються з розчину або утворюються внаслідок дисоціації гідратованих молекул аміаку на поверхні твердої фази.

12. Розчинення триоксидів молібдену і вольфраму в розчині їдкого натру в присутності катіонів лужноземельних металів гальмується внаслідок утворення на реакційній поверхні плівок середніх молібдатів і вольфраматів. У випадку більш проникних плівок молібдатів розчинення в розчині луку відбувається переважно за рахунок дифузії через плівку. При розчиненні вольфрамату плівки або чистого вольфрамату в їдкому натрі швидкість переходу вольфраму в розчин лімітується однією й тією ж повільною стадією, але в першому випадку катіони лужноземельних металів не переходять в роз-

чин, а утворюють вольфрамат з оксидом з нижележащого шару.

Розчинення вольфрамату алюмінію в їдкому натрі супроводжується утворенням рихлих, слабо зв'язаних з поверхнею плівок основних вольфраматів алюмінію, що не створюють суттєвого дифузійного опору.

13. При взаємодії вольфрамату алюмінію з розчином їдкого натру вирішальною являється атака гідроксил-іону на алюміній, внаслідок якої між алюмінієм і гідроксил-іоном устанавлюється хімічний зв'язок. У випадку вольфрамату і молібдату кальцію атака гідроксил-іона на катіон менш ефективна, тому перехід вольфрамату і молібдату кальцію в розчин в помітній мірі відбувається також паралельно через лімітуючу стадію взаємодії солі з водою.

14. Одержані дані дозволяють обґрунтувати розділення кінетичним методом різних штучних і природних сумішей, що містять досліджені тверді речовини. Використовуючи розчинення в лугах, можна досить повно розділяти триоксид молібдену, вольфрамат алюмінію і другі швидкорозчинні речовини, з однієї сторони, і порівняно повільно розчинні, такі як вольфрамат кальцію і барію, молібдат кальцію, триоксид вольфраму, з другої сторони.

Основні кінетичні параметри процесів розчинення триоксидів вольфраму і молібдену та їх солей

Тверда фаза	Концентрація розчинника, М	Порядок реакції	k_{298}	Режим $1/25^{\circ}\text{C}$, $n=3$, показник степ. при n	Експеримент. енергія активації кДж/моль
1	2	3	4	5	6
W O_3	$\text{H}_2\text{O}: 55,3\text{M}$	-	$1,0 \cdot 10^{-12}$	<i>н/д</i> кінетич.	-
	$\text{NaOH} < 0,01$	перший	$1,72 \cdot 10^{-8}$	"-	51,1
	$> 0,4$	нуль.	$1,60 \cdot 10^{-9}$	"-	54,8
	$\text{NH}_3 < 0,01$	перший	$1,58 \cdot 10^{-8}$	"-	50,2
	$> 0,3$	нуль.	$3,40 \cdot 10^{-10}$	"-	50,2
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > 0,003$	нуль.	$4,9 \cdot 10^{-12}$	"-	54,4	
Mo O_3	$\text{H}_2\text{O}: 55,3$	-	$5,9 \cdot 10^{-10}$	<i>н/д</i> "-	32,7
	$\text{NH}_3 < 0,2$	перший	$1,04 \cdot 10^{-6}$	змін., $\alpha = 0,1$	$T > 313 \text{ K}: 16,7$
	$< 0,2$	перший	$4,46 \cdot 10^{-7}$	кінетич.	36,8
	> 3	нуль.	$2,67 \cdot 10^{-7}$	кінетич.	45,2

Таблиця I /продовження/

I	2	3	4	5	6
MoO ₃	NaOH	перший	$1,76 \cdot 10^{-6}$	дифуз.	T>298 K: I4,2
		перший	$8,91 \cdot 10^{-7}/278K/$	змін., $\alpha=0,37$	24,7
Al ₂ /WO ₄ /3	H ₂ O:55,3	-	$9,4 \cdot 10^{-12}$ моль W(V)	кінетич.	-
	NaOH	перший	$9,9 \cdot 10^{-7}$	кінетич. при $\eta=23$	47,7
CaWO ₄	H ₂ O:55,3	-	$2,7 \cdot 10^{-12}$ /V/	кінетич.	-
	NaOH	0,54	$7,6 \cdot 10^{-11}$	"-	66,2
CaMoO ₄	H ₂ O:55,3	-	$3,5 \cdot 10^{-11}$ /V/	"-	-
	NaOH	0,22	$2,9 \cdot 10^{-10}$	"-	43,1

Основні результати дисертації викладені в публікаціях:

1. Поташников Ю.М., Стецик В.В. Кинетика растворения вольфрамового ангидрида в растворах едкого натра, карбоната натрия, аммиака и щавелевой кислоты // Седьмая Украинская республиканская конференции по неорганической химии: Тез. докл. - Одесса, 1972. - с. 195-196.
2. Стецик В.В., Мохосоев М.В., Поташников Ю.М. Влияние некоторых добавок на растворение WO_3 в растворах $NaOH$ // Химия и технология молибдена и вольфрама. - Нальчик, 1974. - Вып. 2. - с. 175-179.
3. Стецик В.В., Косоогов А.А., Кривобок В.И. Исследование условий получения компактных образцов вольфрамового ангидрида // Химия и технология молибдена и вольфрама. - Нальчик, 1976. - Вып. 3 - с. 55-59.
4. Стецик В.В. Кинетика растворения вольфрамового ангидрида в растворе аммиака. - Там же. - с. 80-83.
5. Стецик В.В., Мохосоев М.В., Ковалевский О.И., Косоогов А.А. Кинетика растворения трехоксицей молибдена и вольфрама в растворе аммиака // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 1976. - № 2. - с. 93-97.
6. Стецик В.В., Мохосоев М.В., Косоогов А.А. Кинетика растворения молибденового ангидрида в щелочах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1976. - Т. 19, № 4. - с. 597-598.
7. Мохосоев М.В., Стецик В.В., Косоогов А.А. Кинетика растворения молибденового ангидрида в растворах аммиака // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. - 1976. - № 5. - с. 166-168.
8. Кинетика растворения вольфрамата алюминия в растворе гидроокиси натрия / М.В. Мохосоев, В.В. Стецик, А.И. Груба, А.А. Косоогов // Химия и химическая технология, - Улан-Удэ, 1977. - с. 379-386 / Труды Бурят. ин-та естеств. наук. Вып. 14. Сер. химич. /.
9. Мохосоев М.В., Стецик В.В., Косоогов А.А. Кинетика растворения трехоксици молибдена в растворах гидроокиси и карбоната натрия. - Там же. - с. 387-393.
10. Стецик В.В., Филиппенко Т.А. Использование ошибок в учебных пособиях для создания проблемных ситуаций // Тез. докл. III Всесоюзн. научно-метод. совещания по совершенствованию высшего хим. университет. образования. - Кишинев, 1985. - с. 78.
- II. Стецик В.В., Груба А.И., Заяц М.Н. К методике расчета типовых ионных равновесий // Сб. научно-метод. статей по химии. - М., 1986. - № 10. - с. 82-87.

12. Стецик В.В. Предельная степень электролитической диссоциации // Теоретическая и эксперим. химия. - 1980. - Т.16, № 1. - с.41-45.
13. Стецик В.В. Вопросы теории электролитической диссоциации в водных растворах кислот и оснований // Изв. вузов. Химия и хим.технология. - 1980. - Т.23, № 9. - с.1091-1095.
14. Предельное разведение и предельная степень диссоциации кислот и оснований в растворах // Е.Ф.Иванова, В.В.Стецик, Б.Н.Безпальний, Н.Н.Слюсарь; Харьк. ун-т. - Харьков, 1983. - 10 с. - Деп. в УкрНИНТИ 18.04.83, № 315 УК-Д83.
15. Стецик В.В. Применение нейтральных буферных растворов для определения предельной молярной электропроводности солей // Изв. вузов. Химия и хим.технология. - 1984. - Т.27, № 8. - с.920-922.
16. Стецик В.В. Границы применимости закона аддитивности электропроводности при бесконечном разведении растворов // Тез. докл. вузовской научной конф. профессорско-препод. состава по итогам научно-исслед. работы: естественные дисциплины. - Донецк, ДонГУ, 1993, с.70-71.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

154183

Ав 30.144

Ав 30.144

Підп. до друку 26.04.94. формат 60x84/16. Уч.-вид, арк. 1.0.
Тираж 100 прим. замовлення № 301.

донецький державний університет
340055, м. донецьк, вул. щорса, 17а

Інститут "донецький будроєкт". м. донецьк, 340114,
вул. університетська, № 80.