

УДК 546.31.549.76

DOI: 10.15372/KhUR20150313

Твердофазный синтез вольфрамата меди на основе системы $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$

Г. К. ШУРДУМОВ, Ю. Л. КАРДАНОВА, К. А. БУЗДОВ, Б. К. ШУРДУМОВ

*Кабардино-Балкарский государственный университет им Х. М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик 360004 (Россия)**E-mail: kyl.85@mail.ru*

(Поступила 19.11.14)

Аннотация

Изучены термодинамические и кинетические основы взаимодействия компонентов системы $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$ в гетерогенной среде. На основе полученных данных разработан оптимизированный по сравнению с известными вариантами твердофазного метода синтеза CuWO_4 способ получения вольфрамата меди (II) с высоким выходом целевого продукта.

Ключевые слова: твердофазный синтез, система, вольфрамат меди

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрамат меди (II) обладает рядом ценных свойств и находит применение в различных отраслях науки и техники: в качестве катализатора в неорганической и органической химии, как низкоразмерный антиферромагнетик, полупроводник, реагент в аналитической химии, а также материал для получения оксидных вольфрамовых бронз меди и ряда составов типа Cu--WO_2 и Cu--W , используемых в металлокерамической технологии, и др. [1–8].

Известные способы его получения основаны на реакциях обмена в водных растворах сульфата и гидрокарбоната меди (II) с вольфраматом натрия и вольфрамовой кислотой или на твердофазном взаимодействии соединений меди (II) (CuO , CuSO_4 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) с оксидом вольфрама (VI). Они обладают рядом недостатков, которые связаны с величиной pH растворов реагентов и гидролитическими процессами в них, а также с высокой температурой (≥ 800 °C) и длительностью (примерно 90 ч) твердофазных реакций [9, 10].

В этой связи проблема оптимизации технологии синтеза вольфрамата меди (II) представляет научный и практический интерес.

Один из возможных вариантов ее решения – подбор такой физико-химической системы, за счет реакций в которой возможно формирование термически нестабильной промежуточной фазы – донора высокодефектного CuO , вступающего в момент его формирования в химическое взаимодействие с термически активированным WO_3 с образованием вольфрамата меди (II). Выбор системы основан на современных представлениях о разупорядоченности в ионных кристаллах, роли дефектов в химии твердого тела и методах активации твердофазных реагентов, изложенных в [11–14].

Априори, исходя из свойств реагентов и продуктов их взаимодействия, можно ожидать, что реальным объектом с указанными свойствами может быть система $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$. Ее термическая обработка может сопровождаться преобразованием исходной смеси реагентов в тройные взаимные системы обмена $\text{Na,Cu//CO}_3,\text{SO}_4$ и вытеснением $\text{Na}(\text{Cu})\text{CO}_3(\text{SO}_4)\text{--WO}_3$.

Цель настоящей работы – оптимизация твердофазного способа синтеза вольфрамата меди (II) из исходных компонентов системы $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$ и разработка на ее основе рационального метода получения CuWO_4 , отличающегося высокой производительностью процесса и высоким выходом основного вещества.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

В табл. 1 и на рис. 1 представлены данные по расчету изобарных потенциалов и констант равновесия для всех допустимых в системе $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$ реакций. Для сравнения здесь же приведены результаты для реакции CuO и WO_3 , лежащей в основе классического твердофазного метода синтеза CuWO_4 .

Видно, что реакции (1)–(6), связанные с процессами обмена и вытеснения в системах $\text{Na,Cu//CO}_3,\text{SO}_4$ и $\text{CuCO}_3\text{--WO}_3$, характеризуются значительной отрицательной энергией Гиббса $\Delta_r G_T^\circ$ реакции. Напротив, процессы (7) и (8) в условиях синтеза и термической стабильности CuWO_4 термодинамически маловероятны или запрещены. Величина $\Delta_r G_T^\circ$ в них становится отрицательной только при $T > 958$ и 1500 К соответственно. Термодинамическая вероятность самопроизвольного протекания реакции (9) оказалась велика (см. табл. 1).

В то же время, как следует из данных по степени превращения реагентов в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$ (табл. 2, рис. 2), их скорость превращения низкая. Очевидно, это связано с кинетическими затруднениями в системе (высокие значения энергии кристаллических

ТАБЛИЦА 1

Стандартные энергии Гиббса $\Delta_r G_T^\circ$ и константы равновесия K_p реакций в системе $\text{CuSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$

Номер п/п	Реакции	Уравнения $\Delta_r G_T^\circ = \varphi(T)$	$\Delta_r G_T^\circ$, кДж/моль, и K_p при температурах, К			
			773	873	973	1073
1	$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta_r G_T^\circ = -81.73 + 0.01052T - M_o \Delta_r C_p^\circ T$	-74.17	-73.34	-72.53	-71.75
			$1.02 \cdot 10^5$	$2.35 \cdot 10^3$	$7.38 \cdot 10^3$	$2.88 \cdot 10^3$
2	$\text{CuCO}_3 = \text{CuO} + \text{CO}_2$	$\Delta_r G_T^\circ = 40.71 - 0.16843T + M_o \Delta_r C_p^\circ T$	-88.28	-104.66	-120.99	-137.26
			$1.10 \cdot 10^6$	$2.26 \cdot 10^6$	$4.01 \cdot 10^6$	$6.41 \cdot 10^6$
3	$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta_r G_T^\circ = -41.02 - 0.15791T + M_o \Delta_r C_p^\circ T$	-162.45	-178.00	-193.52	-209.01
			$1.12 \cdot 10^{11}$	$5.35 \cdot 10^{10}$	$2.94 \cdot 10^{10}$	$1.84 \cdot 10^{10}$
4	$\text{CuO} + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4$	$\Delta_r G_T^\circ = -20.19 - 0.01117T - M_o \Delta_r C_p^\circ T$	-29.90	-31.43	-33.02	-34.64
			93.89	66.15	50.14	40.15
5	$\text{CuCO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta_r G_T^\circ = 20.52 - 0.17958T + M_o \Delta_r C_p^\circ T$	-118.18	-136.09	-154.01	-171.90
			$1.01 \cdot 10^8$	$1.46 \cdot 10^8$	$1.94 \cdot 10^8$	$2.44 \cdot 10^8$
6	$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta_r G_T^\circ = -61.21 - 0.16908T - M_o \Delta_r C_p^\circ T$	-192.35	-209.43	-226.54	-243.65
			$1.03 \cdot 10^{13}$	$3.41 \cdot 10^{12}$	$1.42 \cdot 10^{12}$	$6.99 \cdot 10^{11}$
7	$\text{CuSO}_4 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{SO}_3$	$\Delta_r G_T^\circ = 192.86 - 0.20129T + M_o \Delta_r C_p^\circ T$	37.88	17.13	-1.87	-21.71
			$3.14 \cdot 10^{-3}$	$9.59 \cdot 10^{-3}$	0.87	12.47
8	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SO}_3$	$\Delta_r G_T^\circ = 286.61 - 0.19225T + M_o \Delta_r C_p^\circ T$	140.95	122.87	104.93	73.56
			$3.37 \cdot 10^{-10}$	$5.77 \cdot 10^{-8}$	$3.56 \cdot 10^{-6}$	$8.57 \cdot 10^{-5}$
9	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta_r G_T^\circ = 32.54 - 0.16004T + M_o \Delta_r C_p^\circ T$	-89.28	-104.55	-119.74	-135.26
			$8.81 \cdot 10^9$	$1.63 \cdot 10^6$	$2.66 \cdot 10^6$	$3.98 \cdot 10^6$

Примечание. Числитель – $\Delta_r G_T^\circ$, знаменатель – K_p .

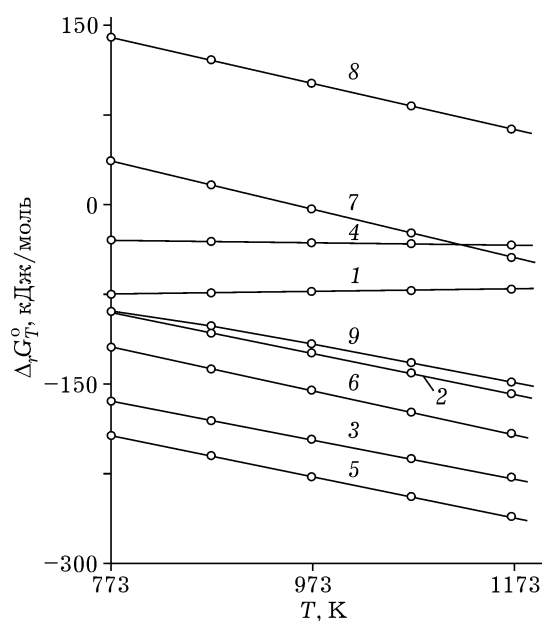


Рис. 1. Графики функций $\Delta_r G_T^\circ = \varphi(T)$ реакций в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$. Цифры на поллитермах изобарных потенциалов соответствуют порядковым номерам реакций в табл. 1.

решеток и температур плавления для Na_2CO_3 и WO_3 , равные 2337.08 и 24151.22 кДж/моль и 858 и 1500 °С соответственно), которые обусловлены явлением контраполяризации для карбоната натрия и видом сочленения в решетке оксида вольфрама (VI) октаэдров (третье правило Полинга) [24].

Таким образом, при термической обработке системы $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ ввиду термодинамических ограничений и кинетических затруднений определяющую роль играют процессы обмена и вытеснения в системах $\text{Na,Cu//CO}_3,\text{SO}_4$ и $\text{CuCO}_3\text{-WO}_3$, так как значения $\Delta_r G^\circ$ для них наиболее отрицательны.

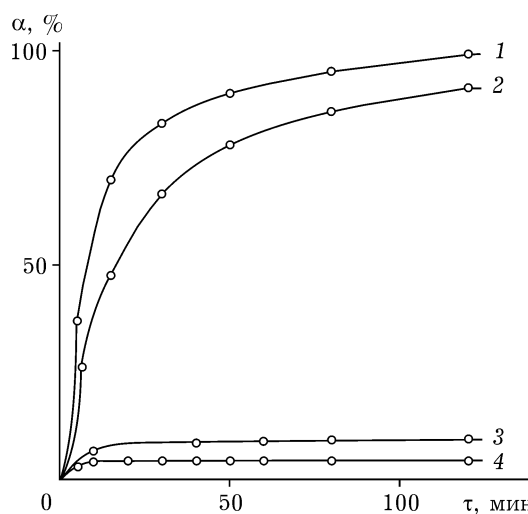


Рис. 2. Графики функции $\alpha = \varphi(T)$ при 500 °С для реакций в системах: 1 - $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$, 2 - $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$, 3 - $\text{CuSO}_4\text{-WO}_3$, 4 - $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$.

Из термодинамических критериев реакционной способности химических систем (см. табл. 1) синтеза CuWO_4 в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ следует, что ведущая роль принадлежит реакциям (1), (5) и связанным с ними реакциям (2)–(4) и (6).

В реакции (1) в системе накапливается термически нестабильный карбонат меди (II), который синтезируют из CuO или $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ и CO_2 под давлением 20 кбар при 500 °С [25], – донор высокодефектного оксида меди (II), находящегося в условиях синтеза CuWO_4 в динамическом (переходном) состоянии. Как видно из данных табл. 1, от других вероятных в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ реакций она отличается монотонным ростом изобарного потенциала с температурой вследствие уменьшения энтропии: $\Delta_r H_{298}^\circ < 0, \Delta_r S_{298}^\circ <$

ТАБЛИЦА 2

Степень превращения α реагентов системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ при различных температурах процесса, %

500 °С		550 °С				650 °С			
τ, мин	α, %	τ, мин	α, %	τ, мин	α, %	τ, мин	α, %	τ, мин	α, %
2	3.20	40	4.35	2	3.48	40	5.19	2	10.24
5	3.88	50	4.36	5	4.62	50	5.25	5	11.25
10	4.26	60	4.36	10	4.82	60	5.33	10	11.39
20	4.29	70	–	20	4.86	70	5.34	20	11.41
30	4.33	–	–	30	4.96	–	–	30	11.42
								40	11.43
								50	11.43
								60	11.43
								70	–
								–	–

Примечание. Прочерк – нет данных.

$0, T\Delta_r S_{298}^{\circ} > 0$. Таким образом, возможность этой реакции ($\Delta_r G_T^{\circ} < 0$) определяется действием энтальпийного фактора, которое перекрывает противодействие энтропийного фактора (по абсолютному значению $|\Delta_r H_{298}^{\circ}| > |T\Delta_r S_{298}^{\circ}|$). Однако, как следует из данных для $\Delta_r G_T^{\circ} = \varphi(T)$ (см. табл. 1), перекрывание энтальпийным фактором энтропийного фактора столь значительно, что последний не мо-

жет оказать заметного влияния на процесс синтеза CuWO_4 .

Таким образом, процессы в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$, способствующие превращению CuSO_4 в CuWO_4 , термодинамически spolна разрешены. Однако из сравнительного анализа данных по кинетике и термодинамике реакции (9) (см. табл. 1) следует, что для протекания реакции и ее практичес-

ТАБЛИЦА 3

Основные кинетические параметры взаимодействия реагентов в системах $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$, $\text{CuSO}_4\text{-WO}_3$

Системы (реакция)	τ , мин	500 °С		600 °С		700 °С		Энергия активации E , кДж/моль (500–700 °С)
		α , %	K	α , %	K	α , %	K	
$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ (3)	2	16.61	0.067	–	0.145	–	0.296	23.25
	5	25.78		44.33		88.11		
	7	31.42		–		–		
	10	–		–		90.12		
	15	47.51		74.46		99.11		
	17	55.46		–		–		
	30	66.46		90.99		99.35		
	37	72.12		–		–		
	50	75.45		96.33		–		
	67	84.93		–		–		
	80	85.81		97.05		–		
	107	90.35		–		–		
120	91.22		99.13		–			
$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ (6)	5	37.14	0.116	46.28	0.160	–	0.310	15.14
	10	–		–		83.27		
	15	75.82		80.67		–		
	30	81.76		86.97		98.21		
	50	94.62		96.48		99.99		
	80	96.34		97.07		–		
	120	99.70		99.99		–		
	180	99.96		–		–		
$\text{CuSO}_4 + \text{WO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{SO}_3$ (7)	10	6.51	0.0007	10.23	0.024	15.78	0.042	55.92
	30	–		14.41		18.24		
	40	7.56		–		–		
	50	–		–		22.97		
	60	8.91		17.21		–		
	80	9.11		20.22		–		
	140	9.31		–		–		
	180	9.33		–		–		

Примечание. Прочерк – нет данных.

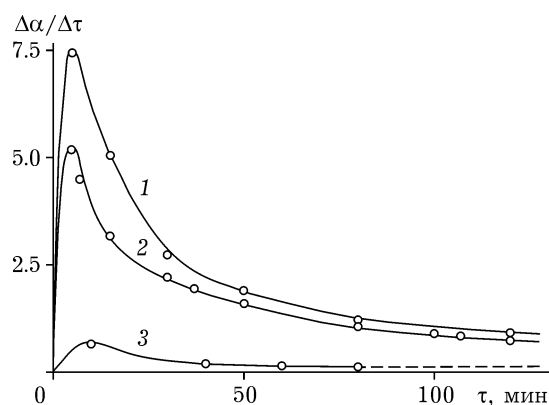


Рис. 3. Графики функции $\Delta\alpha/\Delta\tau = \varphi(\tau)$ при 500°C для реакции в системах: 1 – $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$, 2 – $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$, 3 – $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$.

кого использования необходимо, чтобы не только $\Delta_r G_T^0 < 0$, но и ее скорость была достаточной. Этот вывод следует из результатов сравнительного анализа данных.

В связи с этим наряду с анализом термодинамического аспекта процессов в базовой системе нами изучена кинетика реакций (3), (6), (7) (см. табл. 1). Результаты приведены в табл. 3 на рис. 2, 3 в виде графиков функции $\alpha = \varphi(\tau)$, $\Delta\alpha/\Delta\tau = \varphi(\tau)$ при температуре 500°C . Кинетические кривые имеют характерный для твердофазных реакций S-образный вид с индукционным периодом.

Как следует из данных табл. 3 и рис. 2, скорости реакций (3), (6), (7) существенно различаются: для реакции (6) она максимальная (наибольшая константа скорости реакции и наименьшая энергия активации), а далее убывает в последовательности реакций (3), (7), хорошо коррелируя с закономерностями изменения величины $\Delta_r G^0$ указанных процессов. Согласно экспериментальным данным, в результате реакций (1)–(6) система $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ преобразуется в смесь CuWO_4 и Na_2SO_4 , которые индифферентны в условиях синтеза вольфрамата меди друг к другу. Произведение растворимости CuWO_4 при этом равно $1 \cdot 10^{-3}$ [26], а растворимость Na_2SO_4 составляет 27.90^{25} [18], т. е. возможно их количественное разделение.

Таким образом, на основе системы $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ может быть разработан рациональный метод получения вольфрамата меди (II),

характеризующийся высокой производительностью и высоким выходом основного вещества.

Важно отметить, что приведенные положения по синтезу CuWO_4 из $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ относятся и к системам типа $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Mo(W)O}_3$ ($\text{Me} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$ и Ag).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование выполнено с использованием термодинамических и кинетических (термогравиметрического) методов, рентгенофлуоресцентного элементного анализа (РФЛА) (рентгенофлуоресцентный анализатор МАКС-GV), РФА (рентгеновский дифрактометр Дрон-6), дифференциального термического анализа (фоторегистрирующая установка НТР-64), методов химического и седиментационного (на приборе Fritsch Analysette 22 Nanotec Plus) анализа.

В качестве исходных веществ использовались перекристаллизованные и обезвоженные сульфат меди (II), карбонат натрия и оксид вольфрама (VI) квалификации “х. ч.”, “ч. д. а”, “х. ч.” соответственно. Значения термодинамических параметров реагентов и продуктов реакций заимствованы из работ [14–18]. Стандартные энергии Гиббса реакций и их константы равновесия рассчитывались по методу Темкина–Шварцмана и уравнению изотермы Вант-Гоффа [19]. Математическая обработка данных кинетических измерений, которые проводились при температурах $500, 600, 700^\circ\text{C}$, осуществлялась по уравнениям Ерофеева – Колмогорова [20, 21], Саковича [22], Аррениуса [23].

Для синтеза вольфрамата меди (II) исходные реагенты тщательно растирают и просеивают через сито ($0.25 \mu\text{м}$). Далее из полученных отсеков в соответствии с уравнением реакции

$$\text{CuSO}_4 + \text{WO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuWO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$$

составляют стехиометрическую смесь заданной массы, которая вносится в тигель. Для ее гомогенизации туда же добавляется ацетон, который затем полностью удаляется до начала реакции. Тигель с реагентами нагревают в печи при температуре 600°C (точность $\pm 10^\circ\text{C}$) и выдерживают в ней до достижения

ТАБЛИЦА 4

Состав исходных смесей реагентов, выход и результаты химического анализа, РФЛА вольфрамата меди, синтезированного в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$

Состав исходной смеси	Содержание, %				Содержание		Молярное отношение		Максимальное содержание основных примесей ω , %
	Cu		WO ₃		основного (ср.), %		$n(\text{CuO})/n(\text{WO}_3)$		
	ХА	РФЛА	ХА	РФЛА	ХА	РФЛА	ХА	РФЛА	
3399 г Na_2CO_3 + 7435 г WO_3 + 51.31 г CuSO_4	20.52/	–	58.95/ 58.95/	99.68	99.46	1/1.02	1/1.002	К – н. о. S 0.000072 Cl 0.00885	
	20.43		58.82 58.63						

Примечания. 1. Выход CuWO_4 составляет 99.00 %, п.п.п. – 0.035 г. 2. н. о. – не определено.

постоянной массы (1.5–2.0 ч) (при 700 °С реакция заканчивается за 50 мин, см. табл. 2). Судя по убыли массы, рассчитанная потеря CO_2 составляет обычно 99.99 %. Полученный таким образом спек охлаждают до комнатной температуры, выщелачивают горячей (70–80 °С) дистиллированной водой, осадок CuWO_4 отфильтровывают, промывают на фильтре дистиллированной водой до получения отрицательной реакции промывных вод на сульфат-ион [27]. Полученный продукт высушивают при 200–250 °С в течение 1 ч, за-

тем прокаливают в муфельной печи при температуре 500 °С до постоянной массы. Выход меди (II) вольфрамвокислой составляет 99.00 % от теоретического.

Идентификация синтезированного CuWO_4 проводилась с использованием методов химического, количественного рентгенофлуоресцентного элементного анализа (РФЛА), РФА, дифференциального термического анализа, визуально-политермического метода.

В основу методики определения меди в синтезированном вольфрамате меди положе-

ТАБЛИЦА 5

Расчет рентгенограммы порошка синтезированного вольфрамата меди (II)

Номер линии	Синтезированный продукт		Эталон CuWO_{4-x} *		Номер линии	Синтезированный продукт		Эталон CuWO_{4-x} *	
	I	d	I	d		I	d	I	d
1	2	5.76	6	5.80	14	5	2.51	5	2.51
2	7	4.65	10	4.66	15	3	2.46	6	2.46
3	3	3.88	4	3.88	16	5	2.43	10	2.43
4	3	3.76	5	3.77	17	4	2.33	6	2.33
5	4	3.68	6	3.68	18	2	2.26	4	2.26
6	7	3.43	7	3.43	19	2	2.19	5	2.19
7	2	3.27	1	3.30	20	2	2.11	1	2.13
8	10	3.10	10	3.11	21	1	2.10	4	2.12
9	8	2.95	6	2.96	22	1	2.10	5	2.11
10	4	2.89	4	2.89	23	1	2.07	4	2.07
11	6	2.82	6	2.82	24	1	2.01	5	2.01
12	7	2.78	6	2.78	25	1	1.99	4	1.99
13	1	2.61	4	2.61	26	1	1.94	6	1.97

Примечание. Данные по РФА, РФЛА образцов CuWO_4 получены с использованием оборудования ЦКП “Рентгеновская диагностика материалов” в рамках выполнения государственного контракта № 16.552.11.7045.

* Эталон 21-307 PD Win. Mdb.

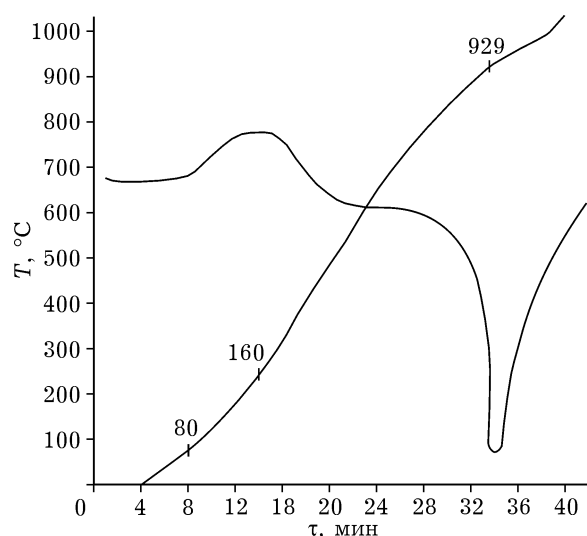
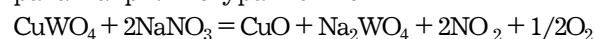


Рис. 4. Кривые нагревания CuWO_4 , полученного в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$.

на реакция его разложения в расплавах нитрата натрия по уравнению



При достижении постоянной массы смеси CuWO_4 и NaNO_3 (молярное отношение 1 : 2) в процессе ее нагревания (450–500 °С) систему охлаждают и выщелачивают горячей (70–80 °С) дистиллированной водой. Выпавший при этом осадок CuO отфильтровывают, промывают на фильтре получения отрицательной реакции промывных вод на ион WO_4^{2-} . Фильтр с осадком оксида меди (II) высушивают, сжигают и определяют весовым методом медь в форме CuO . Для определения вольфрама в работе использовался разработанный авторами метод обратного осаждения [28], суть которого состоит в том, что из фильтрата от

CuO вольфрам осаждается хлоридом бария в виде BaWO_4 – его весовой формы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 4 приводятся данные по составу исходных смесей, выходу CuWO_4 , а также результаты его анализа химическим (ХА) и количественным элементным рентгенофлуоресцентным (РФЛА) методами.

Как следует из данных табл. 4, на основе системы $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ может быть создан рациональный метод синтеза вольфрамата меди, который характеризуется высокой производительностью процесса и высоким выходом основного вещества при оптимальном температурном режиме (500–700 °С).

На это же указывают и данные рентгенофазового анализа CuWO_4 (табл. 5). Идентификация синтезированного вольфрамата меди проводилась также по температуре плавления (рис. 4), которая согласуется с литературными данными [29]. Вольфрамат меди – относительно малоизученное вещество. Наибольший экзоэффект на его термограмме наблюдается при $\tau = 8\text{--}18$ мин и, как можно предположить, связан с процессом его полиморфного превращения.

С учетом известных и возможных областей применения CuWO_4 представляет интерес получение информации о размерах его частиц. Из данных рис. 5 видно, что частицы представлены двумя фракциями: первая из них более тонкая, с размерами частиц 25–115 нм (82 %), вторая – более грубая, размеры частиц составляют 1.5–38 мкм (18 %).

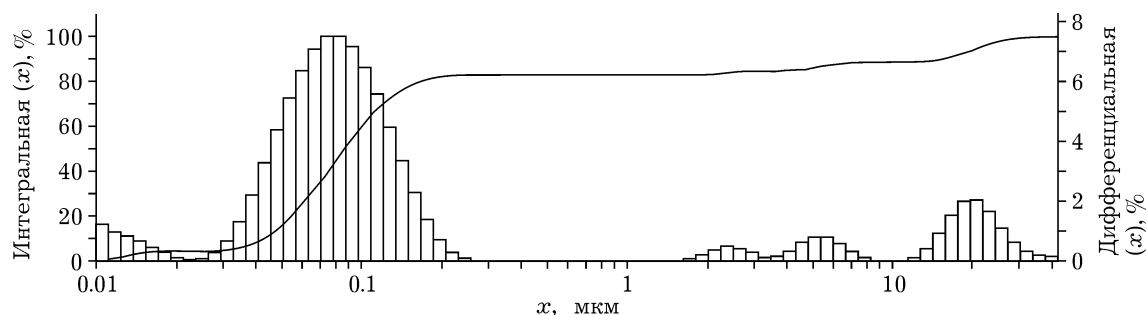


Рис. 5. Дисперсность порошков CuWO_4 , синтезированного в системе $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе системы $\text{CuSO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{WO}_3$ можно синтезировать вольфрамат меди с относительно высокой дисперсностью его порошков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Андерс А. Г., Звянена А. И. // Тр. Физико-химического ин-та низких температур АН УССР. 1973. Вып. 73. С. 79.
- 2 Близнаков Г., Попов Т., Клисурски Д. // Изв. ИОНХ БАН. 1966. Т. 4. С. 83.
- 3 Prashant K., Bhave N. S., Kharat R. B. // Mater. Lett. 2005. Vol. 59, No. 24–25. P. 3149.
- 4 Li Zu-bi, Wang Jia-Lin, Xu Qi-heng, Jin Li-feng // J. Junnam Univ. Natur. Sci. 2000. Vol. 22, No. 1. P. 44.
- 5 Basu A. H., Sale F. R. // J. Mater. Sci. 1978. Vol. 13, No. 12. P. 2703.
- 6 Ткаченко Е. В., Жуковский В. М., Тельных Т. С. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49, № 3. С. 809.
- 7 Ткаченко Е. В., Жуковский В. М., Тельных А. С. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50, № 6. С. 1433.
- 8 Vondra J. K. // Chem. Listy. 1976. Vol. 70, No. 8. P. 226.
- 9 Скороход В. В., Солонин Ю. М., Филиппов Н. И. // Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 3. 458 с.
- 10 Григорьева Л. Ф. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник: ч. 4. Л.: Наука, 1988. 348с.
- 11 Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- 12 Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Т. 1. М.: Мир, 1963. С. 415.
- 13 Болдырев В. В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1963. 246 с.
- 14 Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
- 15 Термические константы веществ: справ. / под ред. В. П. Глушко. Вып. 10. Ч. 1. М.: Наука, 1981. 298 с.
- 16 Неорганическая химия. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии: учеб. / под ред. Е. М. Тамма, Ю. Д. Третьякова. М.: Академия, 2004. 240 с.
- 17 Кубашевский О., Олкокк И. Б. Металлургическая химия. М.: Metallurgia, 1982. 392 с.
- 18 Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
- 19 Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии. Т. 1. М.: Химия, 1970. 592 с.
- 20 Ерофеев Б. В. // Докл. АН СССР. 1946. Т. 52, № 6. С. 515.
- 21 Колмогоров А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1937. № 3. С. 355.
- 22 Болдырев В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1958. 250 с.
- 23 Бульгакова Т. И. Реакции в твердых фазах. М.: Изд-во МГУ, 1972. 53 с.
- 24 Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
- 25 Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. М.: Мир, 1988. 564 с.
- 26 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии М.: Химия, 1989. 448 с.
- 27 Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат, 1960. 1016 с.
- 28 Шурдумов Г. К., Тлимахова Е. Х., Шурдумов Б. К. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1568.
- 29 Мохосоев М. В., Базарова Ж. Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. М.: Наука, 1990. 256 с.