

### Выводы

Таким образом, полученные результаты термогравиметрических и микроскопических исследований высокотемпературного окисления никеля свидетельствуют о том, что классическая кинетическая модель не объясняет все аспекты развития реакционной зоны и не может быть общепринятой для описания все стадий процесса.

Дальнейшее исследование будет строиться на построении математической модели диффузионной зоны с двумя возможными путями массопереноса: классической объемной диффузии катионов никеля через слой продуктов к поверхности раздела NiO/воздух и облегченной поверхностной диффузии Ni по границам кристаллических зерен.

### Литература

1. **Wagner C. Z.** Physik Chem., 1933. — Vol. B21.
2. **Хайффе К.** Реакции в твердых телах и на их поверхности. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. — Т. 2. — 276 с.
3. **Prisedsky V., Vinogradov V.** Fragmentation of diffusion zone in high-temperature oxidation of copper // Journal of Solid State Chemistry, 2004. — Vol. 177. — P. 4258–4268.
4. **Lebedev K.A., Prisedsky V.V., Vinogradov V.M.** The structure of reaction diffusion zone in high-temperature copper oxidation // Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Students Day of Metallurgy. VŠB, Ostrava 2005. — 2005.
5. **Shreir L.L., Jarman R.A.** G.T. Burstein CORROSION. Metal/Environment Reactions. Butterworth-Heinemann, 1994. — Vol. 1. — P. 1173.
6. **Atkinson A.** In Oxidation of Metals and Alloys and Associated Mass Transport, ed. Dayananda M. A. et al., The Metallurgical Society of the AIME, Warrendale, 1987. — P. 29.
7. **Krill III C.E., Chen L.-Q.** Computer simulation of 3-D grain growth using a phase-field model // Acta Mater., 2002. — Vol. 50. — P. 3057–3073.
8. **Кубашевский О., Гопкинс Б.** Окисление металлов и сплавов. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1955. — 312 с.
9. **Mrowec S., Grzesik Z.** Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide // J.Phys.Chem.Solids, 2004. — V. 65. — № 10. — P. 1651–1657.

*О Лебедев К.А., Приседский В.В., 2008*

УДК 546(41:78)

**Розанцев Г.М., Радио С.В., Загальская Е.Ю.** (ДонНУ)

### СИНТЕЗ ПАРАВОЛЬФРАМАТОВ КАЛЬЦИЯ

*Из подкисленного до  $Z = 1.29$  водного раствора вольфрамата натрия синтезирован паравольфрамат А кальция  $\frac{3}{4} Ca_5(HW_7O_{24})_2 \cdot 26H_2O$ . Из выдержанного во времени подкисленного до  $Z = 1.29$  раствора вольфрамата натрия выделен паравольфрамат Б кальция  $\frac{3}{4} Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$ . Синтезованные изополивольфраматы кальция охарактеризованы методами химического анализа, ИК спектроскопии, РФА и ДТА.*

### Введение

Для вольфрама (VI) известно несколько типов паравольфрамат-анионов: паравольфраматы А — структурно не охарактеризованный гексавольфрамат



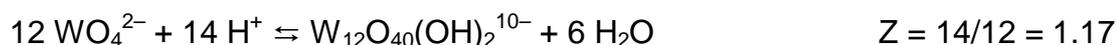
Рис.1. Структура паравольфрамат-анионов [1]

$HW_6O_{21}^{5-}$  и гептавольфраматы  $H_xW_7O_{24}^{(6-x)-}$ ; паравольфрамат Б —  $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ , структура которых представлена на рис. 1.

Образование данных анионов происходит при подкислении до нужных значений

$$Z = \frac{C(H^+)}{C(WO_4^{2-})} \text{ растворов ортоволь-}$$

фраматов щелочных металлов:



Существование гексавольфрамат-аниона в растворе было постулировано в ранних исследованиях [1, 2] и не было подтверждено его выделением в составе солей. В то же время, из растворов удавалось выделять соли с анионом паравольфрамата Б, что давало повод предполагать существование в растворе равновесия  $2 HW_6O_{21}^{5-} \rightleftharpoons W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$  [1].

Исследования процессов, протекающих в подкисленных до  $Z = 1.0-1.2$  растворах систем  $WO_4^{2-}-H^+-H_2O$ , методом  $^{17}O$ ,  $^1H$  и  $^{183}W$  ЯМР [3, 4] отвергают существование гексамерной частицы и устанавливают существование гептамерного паравольфрамата А —  $W_7O_{24}^{6-}$ . При этом в подкисленном растворе существует равновесие между анионами:



которое зависит от общей концентрации вольфрама и температуры раствора. При выдерживании подкисленных растворов при комнатной температуре в течение длительного времени из раствора происходит выделение солей с анионом паравольфрамата Б. В то же время, из модифицированных кипячением растворов происходит выделение солей с анионом паравольфрамата А [5].

Но результаты ЯМР исследований и синтезов солей не согласуются с данными изучения состояния ионов вольфрама (VI) в растворах. Так, рН-потенциометрические исследования с последующим математическим моделированием [6], калориметрические [7] и экстракционные исследования [8] показали, что образование гептавольфрамат-анионов происходит в растворах, подкисленных до  $Z = 1,29$  и выше:



Гептавольфрамат-анион при этом присутствует в виде протонированных форм  $H_xW_7O_{24}^{(6-x)-}$  ( $x = 2-4$ ).

Соединений с гептавольфрамат-анионом на сегодняшний день выделено и изучено очень мало. Сведения о них ограничены только сведениями о синтезе, ИК-спектроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями паравольфрамата А натрия  $Na_6W_7O_{24} \cdot 14H_2O$  [5, 9] и его использования для синтеза  $Ca_2Na_2W_7O_{24} \cdot 16H_2O$ ,  $Sr_2Na_2W_7O_{24} \cdot 15H_2O$  и  $Ba_3W_7O_{24}$  [10]. Среди гидрогептавольфраматов получен и охарактеризован методом ИК-спектроскопии только  $Nd_5(HW_7O_{24})_3 \cdot 55H_2O$  [6]. Изучение возможности получения соединений с гептавольфрамат-анионом может оказаться перспективным с точки зрения

применения изополивольфраматов в медицине [11], катализе реакций органического синтеза [12] и для разложения хлорорганических пестицидов в грунтовых водах [13].

### Экспериментальная часть

При проведении исследований были использованы водные растворы, приготовленные из  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{HNO}_3$  (х.ч.),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (ч.д.а.).

Установление точных концентраций исходных веществ проводилось по описанному в литературе методикам: вольфрамат натрия — гравиметрически, гравиметрическая форма  $\text{WO}_3$  ( $\sigma = \pm 0,5\%$ ) [14]; азотной кислоты — кислотно-основным титрованием тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (индикатор метиловый красный) ( $\sigma = \pm 0,8\%$ ) [15]; нитрата кальция — прямым комплексонометрическим титрованием в аммиачной среде (индикатор метилтимоловый синий) ( $\sigma = \pm 0,8\%$ ) [16].

Анализ синтезированных солей проводили следующим образом. Сначала полученную твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием через фильтр «синяя лента» на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе до постоянной массы и анализировали на содержание основных компонентов.

Содержание вольфрама и кальция в солях определяли после их разложения царской водкой при кипячении. Это приводило к образованию осадка желтого гидратированного триоксида вольфрама  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в то время как катионы  $\text{Ca}^{2+}$  переходили в раствор. Далее осадок отделяли фильтрованием через беззольный фильтр «синяя лента», промывали 3%-м раствором  $\text{HNO}_3$ , и прокаливали при  $800^\circ\text{C}$ . Содержание вольфрама определяли гравиметрически в виде триоксида вольфрама  $\text{WO}_3$ . В растворе, который оставался после отделения  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при помощи прямого комплексонометрического титрования определяли содержание кальция (II). Для этого раствор выпаривали до 10 мл, добавляли 30 мл 25%-го раствора аммиака, небольшое количество индикатора метилтимолового синего и титровали Трилоном Б. Точку эквивалентности устанавливали по переходу синей окраски индикатора в серую.

Содержание воды в образцах синтезированных солей определяли по потере массы при прокаливании точных навесок при  $500^\circ\text{C}$ .

ИК-спектры воздушно-сухих образцов синтезированных солей записывали на ИК-спектрометре с преобразователем Фурье FTIR «Spectrum BXII» (Perkin-Elmer) в области волновых чисел  $\bar{\nu} = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Для чего навеску соли 0,0030 г перетирала с 0,6000 г монокристаллического КВг и спрессовывали в тонкие диски.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) солей проводили на дериватографе Q 1500 в режиме линейного повышения температуры в диапазоне  $20\text{--}700^\circ\text{C}$ . Скорость повышения температуры составляла  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , образцы находились в керамическом тигле без крышки.

Рентгенофазный анализ (РФА) солей проводили методом порошка на рентгендифрактометре «ДРОН-3» ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

### Обсуждение результатов

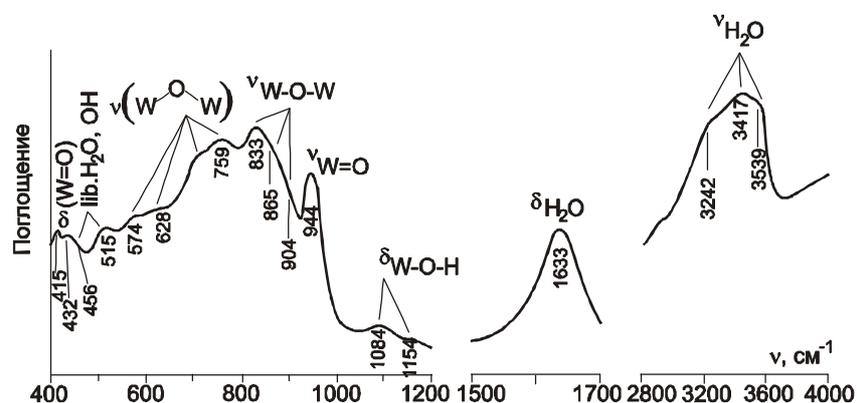
Осадки изополивольфраматов кальция получали из подкисленных до  $Z = 1,29$  водных растворов вольфрамата натрия при двух условиях. Первые: к подкисленному раствору вольфрамата натрия сразу прибавляли раствор нитрата кальция и через 30 мин. отфильтровывали образовавшийся белый осадок. Вторые: подкисленный раствор вольфрамата натрия оставляли на 2 месяца и только после этого добавляли раствор нитрата кальция, образующийся при этом

белый осадок оставляли под маточным раствором на 3 суток при 6°C. Результаты химического анализа воздушно-сухих образцов (табл. 1) показал, что в первом случае мольное соотношение оксидных форм CaO : WO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O в составе осадка равно 1 : 2,85 : 5,41, тогда как во втором случае 1 : 2,43 : 6,22.

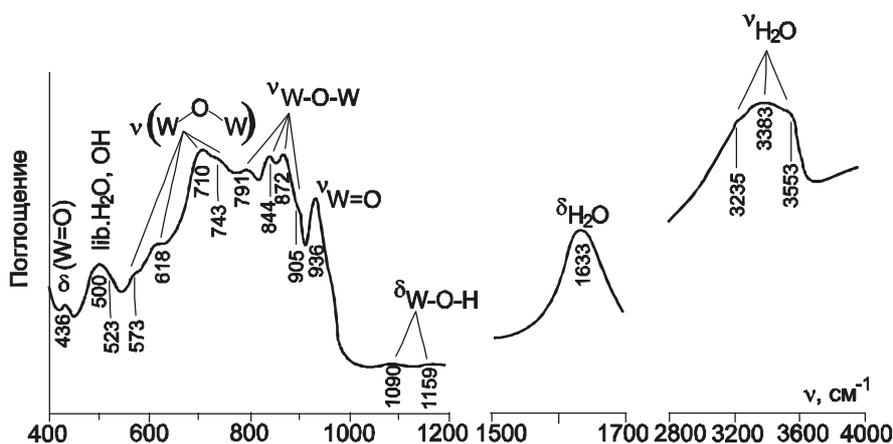
**Таблица 1.** Результаты химического анализа паравольфраматов кальция

Результаты химического анализа	ω(CaO)	ω(WO <sub>3</sub> )	ω(H <sub>2</sub> O)
Соль, выделенная из свежеподкисленного до Z = 1,29 раствора			
Найдено, %	6,87	80,89	11,94
Рассчитано для Ca <sub>5</sub> (HW <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ) <sub>2</sub> ·26H <sub>2</sub> O, %	6,99	80,89	12,12
Соль, выделенная из выдержанного 2 месяца подкисленного до Z = 1,29 раствора			
Найдено, %	7,66	76,95	15,31
Рассчитано для Ca <sub>5</sub> [W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>2</sub> ]·30H <sub>2</sub> O, %	7,74	76,83	15,42

ИК-спектры воздушно-сухих солей (рис. 2–3) аналогичны приведенным в литературе ИК-спектрам солей с гидрогептавольфрамат-анионом Nd<sub>5</sub>(HW<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)<sub>3</sub>·55H<sub>2</sub>O [6] и анионом паравольфрамата Б Na<sub>10</sub>[W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(OH)<sub>2</sub>]·26H<sub>2</sub>O [17]. Исходя из сходства ИК-спектров, выделенным солям приписаны молекулярные формулы: Ca<sub>5</sub>(HW<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)<sub>2</sub>·26H<sub>2</sub>O (для соли, выделенной из свежеподкисленного раствора); Ca<sub>5</sub>[W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(OH)<sub>2</sub>]·30H<sub>2</sub>O (для соли, выделенной из выдержанного подкисленного раствора).



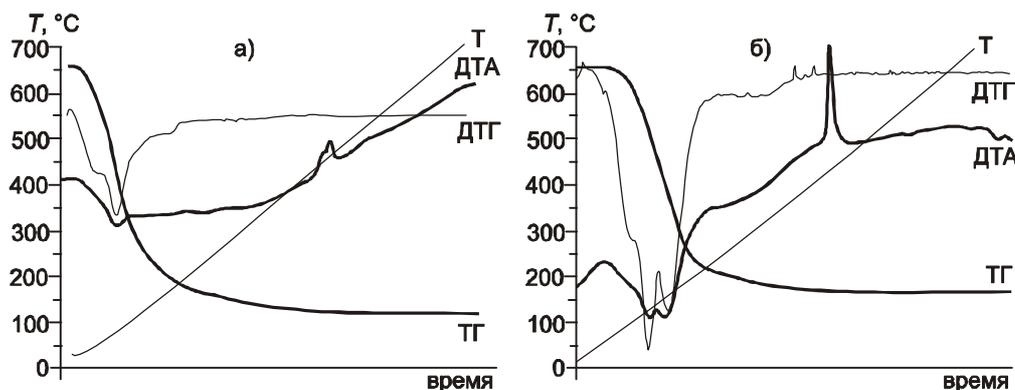
**Рис. 2.** ИК-спектр Ca<sub>5</sub>(HW<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)<sub>2</sub>·26H<sub>2</sub>O



**Рис. 3.** ИК-спектр Ca<sub>5</sub>[W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(OH)<sub>2</sub>]·30H<sub>2</sub>O

На дериватограмме паравольфрамата А кальция Ca<sub>5</sub>(HW<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)<sub>2</sub>·26H<sub>2</sub>O (рис. 4а) фиксируется несколько температурных областей потери массы:

65–100–190°C; 190–235–315°C; 315–420°C. На кривой ДТА наблюдаются эндозффекты при  $T = 100, 190, 190–420$  (размытый). Эндозффекты сопровождаются потерей массы, что обусловлено процессом дегидратации соединения. Эндотермические эффекты при 90 и 190°C объясняются удалением слабосвязанной (адсорбированной и кристаллизационной) воды, а эндозффект 190–420°C — удалением воды, входящей в структуру аниона соединения.

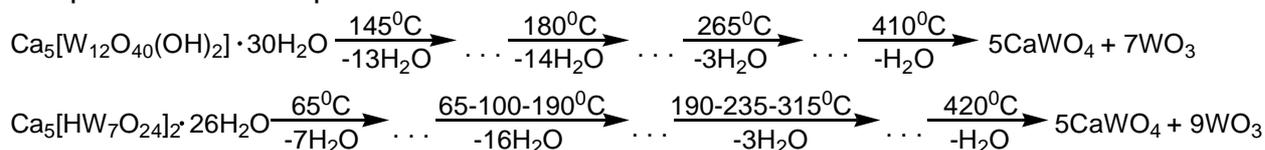


**Рис. 4.** Дериватограммы синтезированных паравольфраматов кальция:  
а)  $\text{Ca}_5(\text{HW}_7\text{O}_{24})_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$

Для паравольфрамата Б кальция  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ , выделенного из выдержанного 2 месяца подкисленного до  $Z = 1,29$  раствора вольфрамата натрия, ДТА показал следующие результаты. На дериватограмме (рис. 4б) фиксируется несколько температурных областей потери массы: 30–145–170°C; 170–180–265°C; 265–410. На кривой ДТА  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются эндозффекты при  $T = 105, 145, 180, 265–410$ °C. Эндозффекты сопровождаются потерей массы, что обусловлено процессом дегидратации соединения. Эндотермические эффекты при 105, 145 и 180°C объясняются удалением слабосвязанной (адсорбированной и кристаллизационной) воды, а эндозффект 265–410°C — удалением воды, входящей в структуру аниона соединения.

Из кривых ТГ и ДТГ видно, что убыль массы обоих образцов наблюдается до температуры экзо-эффектов на кривых ДТА (470–480°C), после чего происходит полное разрушение полианионов и кристаллизация фаз среднего ортовольфрамата кальция (JCPDS № 41–1431) и оксида вольфрама (VI) (JCPDS № 20–1323), рефлексy которых фиксируются на рентгенограммах (рис. 5).

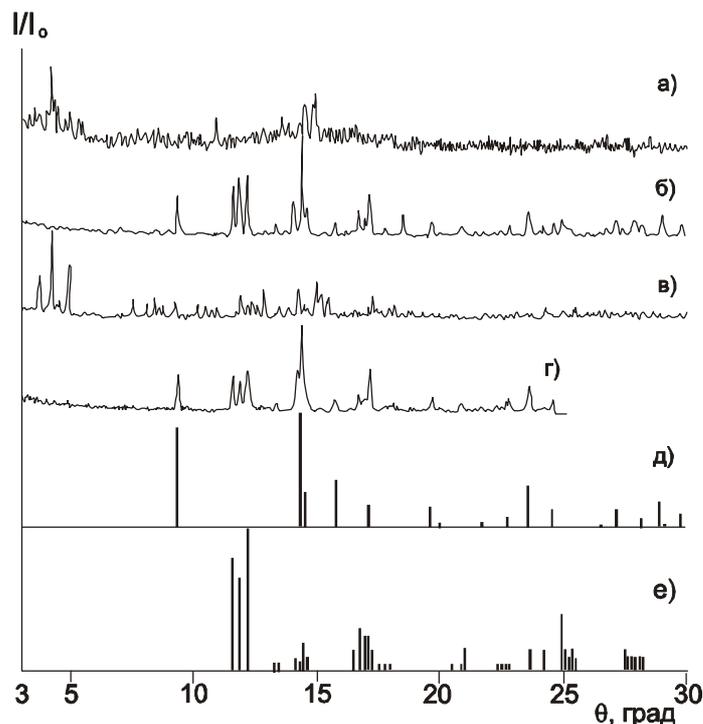
По уменьшению массы исходных образцов паравольфраматов были рассчитаны количества моль  $\text{H}_2\text{O}$ , теряющиеся на разных этапах дегидратации, которые можно изобразить схемами::



Последнее позволяет предложить в составе синтезированных паравольфраматов кальция нескольких типов воды, что можно записать в виде формул:  $\text{Ca}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 14\text{H}_2\text{O} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ .

По данным РФА, на рентгенограммах паравольфраматов кальция отсутствуют фазы ортовольфрамов кальция и натрия, что указывает на отсутствие наиболее вероятных примесей в синтезированных

изополивольфраматах. На сегодняшний день в картотеке JCPDS отсутствуют штрих-рентгенограммы изополивольфраматов кальция, то есть полученные в работе рентгенограммы могут быть в дальнейшем предложены для включения в Международную картотеку.



**Рис. 5.** Рентгенограммы выделенных паравольфраматов кальция и продуктов термоллиза:

а)  $\text{Ca}_5(\text{HW}_7\text{O}_{24})_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ; б) продукты термоллиза  $\text{Ca}_5(\text{HW}_7\text{O}_{24})_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  (2 часа;  $500^\circ\text{C}$ )  
 в)  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ; г) продукты термоллиза  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  (2 часа;  $500^\circ\text{C}$ ); д)  $\text{CaWO}_4$  (JCPDS № 41-1431); е)  $\text{WO}_3$  (JCPDS № 20-1323)

При помощи РФА установлено, что продуктами термоллиза паравольфраматов кальция являются ортовольфрамат кальция (JCPDS № 41-1431) и оксид вольфрама (VI) (JCPDS № 20-1323) (рис. 5).

### Выводы

Из подкисленных водных растворов  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  при  $Z = 1,29$  выделены путем добавления  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и изучены паравольфраматы кальция: паравольфрамат А —  $\text{Ca}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  и паравольфрамат Б —  $\text{Ca}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ .

Принадлежности анионов в синтезированных солях к типу паравольфраматов установлена методом ИК-спектроскопии.

Методом ДТА показано, что кристаллогидратная вода в синтезированных паравольфраматах кальция имеет адсорбированную, кристаллизационную и структурную природу.

Методом РФА установлено, что полный термоллиз выделенных солей протекает с кристаллизацией фаз  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{WO}_3$ .

### Литература

1. **Pope M.T.** Heteropoly and Isopoly Oxometallates.— Springer-Verlag. — Berlin. — 1983.
2. **Haufe P.** Raman-spectrophotometric determination of the tungstate anion and its isopolyanions in aqueous systems // Fresenius Z. Anal. Chem., 1982. — V. 310. — № 5. — С. 388–391.

3. Maksimovskaya R.I., Burtseva K.G.  $^{17}\text{O}$  and  $^{183}\text{W}$  NMR studies of the paratungstate anions in aqueous solutions. // Polyhedron, 1985. — V. 4. — № 9. — С. 1559–1562.
4. Hastings J.J., Howarth O.W. A  $^{183}\text{W}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{17}\text{O}$  nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates // J.Chem. Soc. Dalton Trans., 1992. — С. 209–215.
5. Петруньков П.П., Бурцева К.Г., Семченко Д.П. О новом типе паравольфрамата натрия // Журн. неорг. химии, 1976. — Т. 21. — № 9. — С. 2380–2383.
6. Сазонова О.И., Розанцев Г.М., Холин Ю.В. Некоторые уточнения состояния ионов вольфрама (VI) в водном растворе // Журн. неорг. химии, 1998. — Т. 43. — № 11. — С. 1894–1899.
7. Cruywagen J.J., Merve F.I. Van der Tungsten (VI) equilibria: A Potentiometric and calorimetric investigation // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1987. — № 7. — С. 1701–1705.
8. Иванов И.М. Химия и термодинамика анионообменной экстракции полиядерных вольфраматов // Журн. неорг. химии, 2002. — Т. 47. — № 10. — С. 1732–1739.
9. Толкачева Е.О., Сергиенко В.С., Илюхин А.Б., Мешков С.В. Взаимодействие анионов  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  с 1-оксиэтилидендифосфоновой кислотой по данным спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  и рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая структура  $\text{Na}_8[\text{W}_6\text{O}_{17}(\text{L}^*)_2]\cdot 26\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  // Журн. неорг. химии, 1997. — Т. 42. — № 5. — С. 752–764.
10. Бурцева К.Г., Кочубей Л.А., Воропанова Л.А., Горбаткова Б.Х. Некоторые методы получения гептавольфраматов и идентификация их аниона // Журн. неорг. химии, 1981. — Т. 26. — № 8. — С. 2121–2123.
11. Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A. Polyoxometallates in Medicine // Chem. Rev., 1998. — V. 98. — № 1. — С. 327–357.
12. Kozhevnikov I.V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions // Chem. Rev., 1998. — V. 98. — № 1. — С. 171–198.
13. Guo Y., Li D., Hu C. et al. Photocatalytic degradation of aqueous organocholoring pesticide on the layered double hydroxide pillared by Paratungstate A ion,  $\text{Mg}_{12}\text{Al}_6(\text{OH})_{36}(\text{W}_7\text{O}_{24})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // Appl. Cat. B: Environmental, 2001. — V. 30. — С. 337–349.
14. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — Л.: Химия, 1965. — С. 597–602.
15. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука, 1964. — С. 227–230.
16. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — С. 161–177.
17. George V.L., Aruldas G., Botto I.L. Vibrational spectra of sodium paratungstate 26 hydrate,  $\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\cdot 26\text{H}_2\text{O}$  // J. Mater. Sci. Let., 1992. — V. 11. — № 21. — С. 1421–1423.

© Розанцев Г.М., Радио С.В., Загальская Е.Ю., 2008

УДК 546:66.011.001.57:817:611.49

Гороховский А.Н. (ДонНТУ)

### БАЛАНСОВАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЁТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СРВ

*Предложена балансовая термодинамическая модель для расчёта основных технологических параметров самораспространяющегося взаимодействия (СРВ)  $\frac{3}{4}$  тепловыделения, адиабатической температуры, степени превращения и ожидаемого фазового состава продуктов синтеза, с учётом термодинамических свойств заданного или оптимально подобранного соотношения исходных реагентов и начальной температуры системы. Для модельных расчётов выбрана система  $\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{PbF}_2$ .*

Как известно [1, 2], применение самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) позволяет существенно сократить время технологического процесса и снизить требования к его аппаратурному оформлению, однако, в этом случае,