

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ CrO_3 , MoO_3 И WO_3 В РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧЕЙ

Методом изотермического насыщения изучена растворимость оксидов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) в щелочных расплавах в температурном интервале 673—873 К. Рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия указанных оксидов с расплавами гидроксидов щелочных металлов. Установлено, что с ростом температуры расплава растворимость изученных оксидов увеличивается. Показано существование взаимосвязи между величинами растворимости и температурой плавления растворенного вещества.

Ионные расплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Среди этого класса жидкостей особое место занимают расплавы гидроксидов щелочных металлов, что обусловлено их невысокими температурами плавления, низкой вязкостью, плотностью и высокой химической активностью [1]. Расплавы МОН (где $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$) и низкоплавкие смеси на их основе с солями находят широкое применение в металлургии (рафинирование свинца, олова, индия и др.), очистке литья от керамики, термохимической обработке поверхностей. Хром, молибден и вольфрам входят в состав коррозионно-стойких конструкционных сталей, которые используют в промышленных установках, контактирующих со щелочными расплавами. Поэтому изучение поведения этих металлов и их оксидов в таких средах, а также взаимодействие со щелочью имеет не только научный, но и практический интерес. Химия и электрохимия взаимодействия Cr , Mo , W со щелочами изучены достаточно подробно и описаны в ряде обзорных работ [1, 2]. Отмечено, что данные металлы в процессе коррозии покрываются пленкой оксидов. Однако поведение оксидов в этих электролитах, а также их растворимость в литературе не описаны.

В данной работе представлены результаты исследования растворимости оксидов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) в расплавах гидроксидов лития, натрия и калия.

Растворимость оксидов CrO_3 , MoO_3 , WO_3 изучена в расплавах LiOH , NaOH , KOH в температурном интервале 673—873 К. опыты проводили методом изотермического насыщения по методике, описанной ранее в работе [3]. Для экспериментов использовали щелочи квалификации ч.д.а., предварительно обезвоженные при температуре 700—750 К. В подготовленных таким образом щелочах, по данным термогравиметрического анализа (дериватограф Q-1500D системы Паулик-Паулик-Эрдей), концентрация остаточной воды составляет 0.02, 0.08 и 0.02 % для NaOH , KOH

и LiOH соответственно. По результатам титриметрического анализа, содержание карбонатов составляет 0.95, 0.97, 0.90 % соответственно в гидроксиде натрия, калия и лития. Концентрацию оксидов хрома, молибдена и вольфрама в расплаве определяли по содержанию в них металлов методами фотоколориметрии и атомно-абсорбционной спектрометрии [4—6]. Расхождение в результатах параллельных экспериментов составляло не более 2.5—3.0 %. Экспериментальные данные по растворимости оксидов представлены на рис. 1.

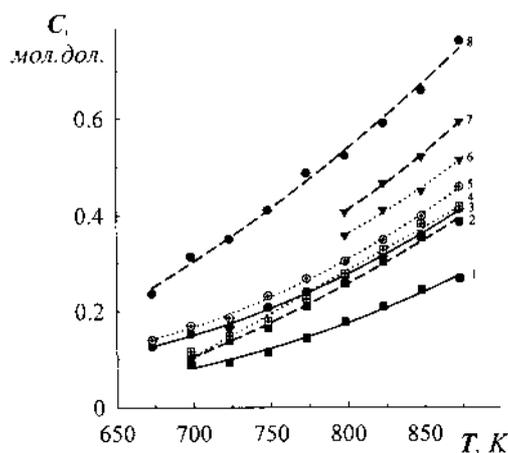


Рис. 1. Растворимость оксидов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) в расплавленных щелочах: 1 – $\text{KOH}-\text{CrO}_3$; 2 – $\text{KOH}-\text{MoO}_3$; 3 – $\text{NaOH}-\text{CrO}_3$; 4 – $\text{KOH}-\text{WO}_3$; 5 – $\text{NaOH}-\text{MoO}_3$; 6 – $\text{LiOH}-\text{MoO}_3$; 7 – $\text{LiOH}-\text{WO}_3$; 8 – $\text{NaOH}-\text{WO}_3$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что растворимость оксидов CrO_3 , MoO_3 и WO_3 с ростом температуры возрастает. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются линейной зависимостью $\ln C = A - B/T$ (C – концентрация MO_3 , мол.дол.) (табл. 1).

Известно, что в случае идеального раствора зависимость растворимости вещества в расплавах при различных температурах описывается урав-

Т а б л и ц а 1

Температурная зависимость растворимости оксидов CrO_3 , MoO_3 , WO_3 в расплавах щелочей

| Система | Уравнение | Система | Уравнение |
|---------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|
| NaOH—CrO_3 | $\ln C = 3.05 - 3459.6/T$ | KOH—MoO_3 | $\ln C = 4.33 - 4573.1/T$ |
| KOH—CrO_3 | $\ln C = 3.53 - 4213.8/T$ | LiOH—WO_3 | $\ln C = 3.11 - 3305.7/T$ |
| LiOH—MoO_3 | $\ln C = 3.45 - 3477.5/T$ | NaOH—WO_3 | $\ln C = 3.15 - 3459.6/T$ |
| NaOH—MoO_3 | $\ln C = 3.42 - 4573.2/T$ | KOH—WO_3 | $\ln C = 4.41 - 4573.1/T$ |

нением Шредера–Ле-Шателье [7]:

$$\ln C = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

где C — концентрация растворенного вещества, мол.дол.; $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления растворенного вещества, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; $T_{\text{пл}}$ — температура его плавления, К.

Однако на практике наблюдается отклонение от зависимости (1), которое тем больше, чем сильнее раствор отклоняется от идеального поведения. С другой стороны, температура плавления вещества и его теплота плавления связаны эмпирическим уравнением [8]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = 25(\pm 4) \cdot T_{\text{пл}} \approx 3R \cdot T_{\text{пл}}, \quad (2)$$

которое, согласно [8], может быть применено ко “всем” неорганическим веществам. Причем отклонение от уравнения (2) для отдельных представителей не превышает 17% [8]. Тогда уравнение (1) с учетом (2) примет вид:

$$\ln C = 3T_{\text{пл}} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right) = 3 - 3 \frac{T_{\text{пл}}}{T}, \quad (3)$$

а его частные производные:

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T} \right)_{T_{\text{пл}}} = -3 \frac{T_{\text{пл}}}{T^2}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T_{\text{пл}}} \right)_T = -\frac{3}{T}. \quad (5)$$

Величина $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T} \right)_{T_{\text{пл}}}$ из уравнения (4) предсказывает возрастание растворимости оксида с повышением температуры расплава–раствора, что и наблюдается в наших экспериментах (см. рис. 1).

А величина $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T_{\text{пл}}} \right)_T$ из уравнения (5) показывает,

как должна изменяться растворимость с изменением температуры плавления растворенного вещества.

Известно, что оксиды хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) образуют соли со щелочами [9]. Анализируя эти данные, результаты термодинамических расчетов (табл. 2), а также данные рентгенофазового анализа насыщенных растворов–расплавов, можно сделать

вывод, что в случае избытка щелочи образуются соли вида $\text{M}_2\text{M}'\text{O}_4$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$, по схеме:



Кроме этого, ранее [3, 10] нами было показано, что в подобных системах щелочной расплава–оксид металла, обладающий кислотными свойствами, растворимость последнего определяется свойствами продукта взаимодействия. Поэтому растворимость оксидов хрома, молибдена и вольфрама определяется свойствами хроматов, молибдатов и вольфраматов, которые образуются в системе расплава–оксид.

Т а б л и ц а 2

Температурная зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала (ΔG_T^0) реакции (6)

| Система | ΔG_T^0 ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) при T , К | | | |
|---------------------|--|---------|---------|---------|
| | 298 | 600 | 700 | 800 |
| NaOH—CrO_3 | 200.935 | 237.148 | 244.035 | 251.236 |
| KOH—CrO_3 | 255.881 | 284.943 | 290.632 | 293.107 |
| NaOH—MoO_3 | 222.254 | 194.475 | 199.731 | 208.740 |
| NaOH—WO_3 | 143.389 | 174.750 | 182.379 | 189.419 |

Исходя из этого для построения зависимости растворимости от температуры плавления (T , К) были использованы данные для соответствующих солей [8]: Na_2CrO_4 — 1067, K_2CrO_4 — 1246, Li_2MoO_4 — 976, Na_2MoO_4 — 961, K_2MoO_4 — 1199, Na_2WO_4 — 1018, K_2WO_4 — 1196. Полученные зависимости представлены на рис. 2.

Значения $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T_{\text{пл}}} \right)_T$ для температур 723, 773, 873 К,

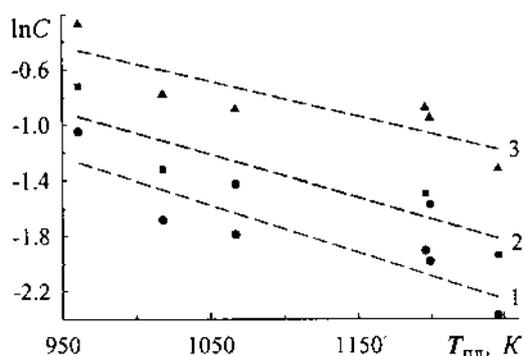


Рис. 2. Зависимость растворимости оксидов хрома, молибдена и вольфрама в расплавах щелочей от температуры плавления растворенного вещества: 1 – 723; 2 – 773; 3 – 873 К.

Т а б л и ц а 3

Значения $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T_{пл}}\right)_T$ для растворов CrO_3 , MoO_3 , WO_3 в щелочных расплавах

| T , К | Расчет по уравнению (5) | Эксперимент |
|---------|-------------------------|-------------|
| 723 | -0.0042 | -0.0037 |
| 773 | -0.0039 | -0.0033 |
| 873 | -0.0034 | -0.0029 |

рассчитанные по уравнению (5) и по экспериментальным данным растворимости изученных оксидов, представлены в табл. 3.

Как видно из приведенных данных, с ростом температуры плавления растворенного вещества его содержание в насыщенном расплаве–растворе снижается. Наблюдаемое отклонение расчетных и экспериментальных значений $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T_{пл}}\right)_T$ объясняется отклонением раствора от идеального.

Таким образом, установлено, что с ростом температуры раствора растворимость оксидов хро-

ма (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) в расплавленных щелочах возрастает. Показана взаимосвязь растворимости оксидов и температуры плавления растворенного вещества.

РЕЗЮМЕ. Методом изотермичного насыщения вивчено розчинність оксидів хрому (VI), молибдену (VI) та вольфраму (VI) в лужних розплавах в температурному інтервалі 673—873К. Розраховано термодинамічні параметри взаємодії вказаних оксидів з розплавами гідроксидів лужних металів. Встановлено, що із збільшенням температури розплаву розчинність вказаних оксидів зростає. Показано, що існує взаємозв'язок між значеннями розчинності та температурою топлення розчиненої речовини.

SUMMARY. Solubility of chromium (VI), molybdenum (VI) and tungsten (VI) oxides in molten alkali at temperature range 673—873 K has been investigated by method of isothermal saturation. Thermodynamic parameter of interaction of CrO_3 , MoO_3 and WO_3 with molten alkali hydroxides has been calculated. It was determined that temperature of melts are increased the solubility of oxides are growth. It was shown that the solubility data correlate with molten point of dissolved substance.

1. Зарубицкий О.Г. Очистка отливок в щелочных расплавах. -М.: Металлургия, 1981.
2. Зарубицкий О.Г., Дмитрук Б.Ф., Минец Л.А. // Электрохимия ионных расплавов. -К.: Наук. думка. 1979. -С. 39—63.
3. Скрипун И.Н., Зарубицкий О.Г., Бильченко М.Н. // Расплавы. -2001. -№ 2. -С. 67—74.
4. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. -М.: Наука, 1979.
5. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. -М.: Наука, 1962.
6. Бусев А.И., Иванов А.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. -М.: Наука, 1976.
7. Киреев А.В. Курс физической химии. -М.: Химия, 1975.
8. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1978.
9. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы, ч. 4. -Л.: Наука, 1988.
10. Скрипун И.Н., Зарубицкий О.Г. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 5. -С. 17—19.