

**ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ  $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$  И РАЗРАБОТКА  
НА ЕЕ ОСНОВЕ РАЦИОНАЛЬНОГО СПОСОБА СИНТЕЗА  
ВОЛЬФРАМАТА КОБАЛЬТА**

© Г. К. Шурдумов, З. А. Абазова, А. А. Зихова, М. М. Тлихураева, 2013

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова,  
Нальчик, Россия, kyl.85@mail.ru

Вольфрамат кобальта (II) находит применение в качестве пигмента для фарфора, стекла и эмалей, катализатора гидрогенизации, окисления и десульфирования в органическом синтезе, в производстве двойных вольфраматов щелочных металлов, полупроводников, жаропрочных композиций (углетермическое восстановление), интерметаллидов и др. [1]. Однако известные способы синтеза этого соединения, основанные на его осаждении из водных растворов или на твердофазном процессе взаимодействия смесей оксидов кобальта (II) и вольфрама (VI) обладают рядом недостатков, связанных с гидролитическими процессами в растворах [2]; высокой температурой (1100–1150 °С) и длительностью реакции между твердыми оксидами [3]. Поэтому разработка рационального способа получения  $\text{CoWO}_4$ , представляет научный и практический интерес. В основу решения проблемы положена система  $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ , обменные процессы в которой, как это нетрудно заметить, приводят к возникновению в ней термически нестабильной промежуточной фазы – карбоната кобальта – донора высокодефектного  $\text{CoO}$ , вступающего в момент его формирования с термически активированным  $\text{WO}_3$  с образованием  $\text{CoWO}_4$ .

Таблица 1

Изобарные потенциалы  $\Delta rG_T^\circ$  и константы равновесия реакций  
в системе  $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$

Реакции	Уравнение $\Delta rG_T^\circ = \varphi(T)$	$\Delta rG_T^\circ$ , кДж/моль и $K_p$ при температуре ,К			
		298	823	873	923
1. $\text{CoSO}_4 + \text{WO}_3 = \text{CoWO}_4 + \text{SO}_3$	$\Delta rG_T^\circ = 167,52 - 0,1846 T$	117,59	15,59	6,36	-2,87
		$3,48 \cdot 10^{-21}$	0,1020	0,4160	0,6880
2. $\text{CoSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CoCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\Delta rG_T^\circ = -111,25 + 0,01447 T$	-106,9	-99,34	-98,62	-97,89
		$2,03 \cdot 10^{18}$	$2,03 \cdot 10^6$	$7,99 \cdot 10^5$	$3,48 \cdot 10^5$
3. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta rG_T^\circ = 31,54 - 0,20308 T$	-16,16	-100,18	-108,19	-116,19
		$6,81 \cdot 10^2$	$2,29 \cdot 10^6$	$2,99 \cdot 10^6$	$3,78 \cdot 10^6$
4. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{WO}_3 = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SO}_3$	$\Delta rG_T^\circ = 288,79 - 0,19223 T$	231,51	130,58	120,97	111,36
		$2,60 \cdot 10^{-41}$	$5,10 \cdot 10^{-9}$	$5,70 \cdot 10^{-8}$	$4,49 \cdot 10^{-7}$
5. $\text{CoSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 = \text{CoWO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta rG_T^\circ = -113,55 - 0,15181 T$	-115,98	-238,49	-246,08	-253,67
		$6,96 \cdot 10^{27}$	$139 \cdot 10^{15}$	$5,36 \cdot 10^{14}$	$2,94 \cdot 10^{14}$

В табл. 1 представлены данные по расчету изобарных потенциалов и констант равновесия всех допустимых, с точки зрения физико-химического анализа, реакций в системе  $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ .

Как следует из сравнения  $\Delta_r G_T^\circ$  реакций (1) и (5) в интервале 298÷923, введение в систему  $\text{CoSO}_4\text{--WO}_3$  карбоната натрия существенно меняет энергетику процесса и многократно увеличивает вероятность протекания реакции образования вольфрамата кобальта. Однако, как известно, для реального протекания реакции необходимо не только, чтобы  $\Delta_r G_T^\circ < 0$ , но и чтобы ее скорость была заметной. В связи с этим нами, наряду с анализом термодинамического аспекта процессов, изучена также кинетика реакций (1–4,5) (степень превращения, константы скорости и энергии активации) при температурах 550, 600 и 650 °С и установлена полная корреляция между термодинамическими и кинетическими данными. На основании этих данных разработан высокопроизводительный способ синтеза  $\text{CoWO}_4$ , который реализуется в течение 1 ч при 600 °С с выходом основного вещества 99,29 % от теоретического.

Его идентификация проводилась методами химического и рентгенофазового анализов (табл. 2), из которых следует, что содержание основного вещества в синтезированном препарате  $\text{CoWO}_4$  составляет 99,29 %, а мольное отношение оксидов равно  $n(\text{CoO}):n(\text{WO}_3) = 1:1,0010$ .

Таблица 2

Расчет рентгенограммы порошка вольфрамата кобальта, синтезированного в системе  $\text{CoSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--WO}_3$  при 600 °С

№ линии	Синтезированный препарат		Эталон		№ линии	Синтезированный препарат		Эталон	
	I	d	I	d		I	d	I	d
1	1	5,68	2	5,69	11	1	2,04	3	2,04
2	3	4,67	2	4,67	12	1	1,98	1	1,98
3	3	3,73	1	3,73	13	1	1,86	2	1,86
4	3	3,61	2	3,61	14	1	1,80	3	1,80
5	10	2,92	10	2,92	15	2	1,69	2	1,69
6	1	2,84	1	2,84	16	1	1,50	1	1,50
7	2	2,47	1	2,47	17	1	1,43	1	1,43
8	1	2,42	2	2,42	18	1	1,43	3	1,43
9	1	2,33	1	2,33	19	1	1,31	1	1,31
10	1	2,18	1	2,18	–	–	–	–	–

### Список литературы

1. Шурдумов Г. К., Тлимахова Е. Х., Шурдумов Б. К. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1568.
2. Мохосоев М. В, Заяц М. Н., Лошкарева Н. И. // Журн. неорган. химии. 1973. Т.18, № 7. С. 1829.
3. Симонов Ю. П., Резухина Т. Н., Морозова Т. А., Герасимов Я. И. // Журн. физ. химии. 1951. Т. 75, № 3. С. 357.