

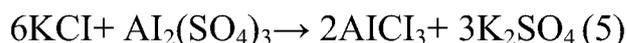
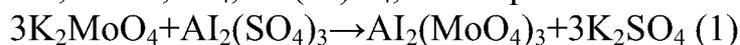
## ТЕРМОДИНАМИКА ОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМ $[K_2Mo(W)O_4-KCl]_{эвт}-Al_2(SO_4)_3$ И СИНТЕЗ НА ИХ ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА И МОЛИБДАТА АЛЮМИНИЯ

© Г. К. Шурдумов, З. А. Черкесов, З. М. Додохова, 2013

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

Соединения молибдена (вольфрама) и, прежде всего, молибдаты (вольфраматы) щелочных, щелочно-земельных металлов, магния, алюминия, свинца, висмута, а также *d*- и *f*-элементов, оксиды молибдена (вольфрама) (VI) представляют значительный научный и практический интерес [1, 2]. В частности, молибдат алюминия широко используется в качестве высокоактивного катализатора процессов дегидрирования, гидрокрекинга и ароматизации углеводородов, а на основе вольфрамата алюминия изготавливаются, например, катионнообменники. Поэтому разработка новых рациональных способов получения  $Al_2(MoO_4)_3$  и  $Al_2(WO_4)_3$ , лишенных недостатков растворного и твердофазного методов их синтеза [3], является актуальной задачей.

Для ее решения в работе использовалась расплавная технология, основанная на обменных процессах в системах  $[K_2Mo(W)O_4-KCl]_{эвт}-Al_2(SO_4)_3$ , представляющие собой плоские диагональные сечения четверных взаимных систем K, Al//Cl, SO<sub>4</sub>, Mo(W)O<sub>4</sub>, в которых возможны следующие реакции:



Поэтому, прежде чем приступить к синтетической части работы, нами рассчитана термодинамика реакций (1) – (5). Как следует из расчетов изобарных потенциалов и констант равновесия указанных процессов (табл. 1), целевые реакции  $3K_2Mo(W)O_4 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al_2(Mo(W)O_4)_3 + 3K_2SO_4$  и  $3K_2(Mo)WO_4 + 2AlCl_3 \rightarrow Al_2(Mo(W)O_4)_3 + 6KCl$  могут быть положены в основу синтеза молибдата и вольфрамата алюминия.

Из данных табл. 1 видно, что вероятность протекания реакции (1) – (4) велика в отличие от реакции (5), однако, являясь донором хлорида алюминия, реакция (5) с реакциями (3) и (4) образует цепь последовательных реакций, способствующих формированию молибдата и вольфрамата алюминия за счет реакции (1) и (2).

В работе также проведен термический анализ рабочих систем  $[K_2Mo(W)O_4-KCl]_{эвт}-Al_2(SO_4)_3$ , данные по которым позволили оптимизировать температурный и концентрационный режимы синтеза молибдата и вольфрамата алюминия в указанных системах.

Таблица 1

Изобарные потенциалы  $\Delta G$  и константы равновесия  $K_p$  обменных реакций в расплавах систем  $[K_2Mo(W)O_4-KCl]_{эвт.}-Al_2(SO_4)_3$

Реакции	Уравнения $\Delta_r G^\circ_T = \varphi(T)$	$\Delta_r G^\circ_T$ , кДж/моль и $K_p$ при температурах, К			
		823	873	923	973
1. $3K_2MoO_4 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2(MoO_4)_3 + 3K_2SO_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -476,72 - 0,130585T + M_0 \Delta_r C^\circ_p T$	-584,09	-590,62	-597,62	-603,68
		2,03315	1,96679	1,91049	1,85952
2. $3K_2WO_4 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2(WO_4)_3 + 3K_2SO_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -420,54 - 0,191113T + M_0 \Delta_r C^\circ_p T$	-577,83	-587,38	-596,94	-606,49
		2,01773	1,95954	1,90908	1,86489
3. $3K_2MoO_4 + 2AlCl_3 = Al_2(MoO_4)_3 + 6KCl$	$\Delta_r G^\circ_T = -812,5 - 0,119385T + M_0 \Delta_r C^\circ_p T$	-910,75	-916,72	-922,69	-928,66
		3,02352	2,85734	2,71687	2,59674
4. $3K_2WO_4 + 2AlCl_3 = Al_2(WO_4)_3 + 6KCl$	$\Delta_r G^\circ_T = -756,32 - 0,17991T + M_0 \Delta_r C^\circ_p T$	-904,39	-913,38	-922,38	-931,38
		3,00025	2,84643	2,71597	2,60401
5. $6KCl + Al_2(SO_4)_3 = 2AlCl_3 + 3K_2SO_4$	$\Delta_r G^\circ_T = 335,78 - 0,0112T - M_0 \Delta_r C^\circ_p T$	326,56	326,00	325,44	324,88
		0,67252	0,68841	0,70291	0,71617

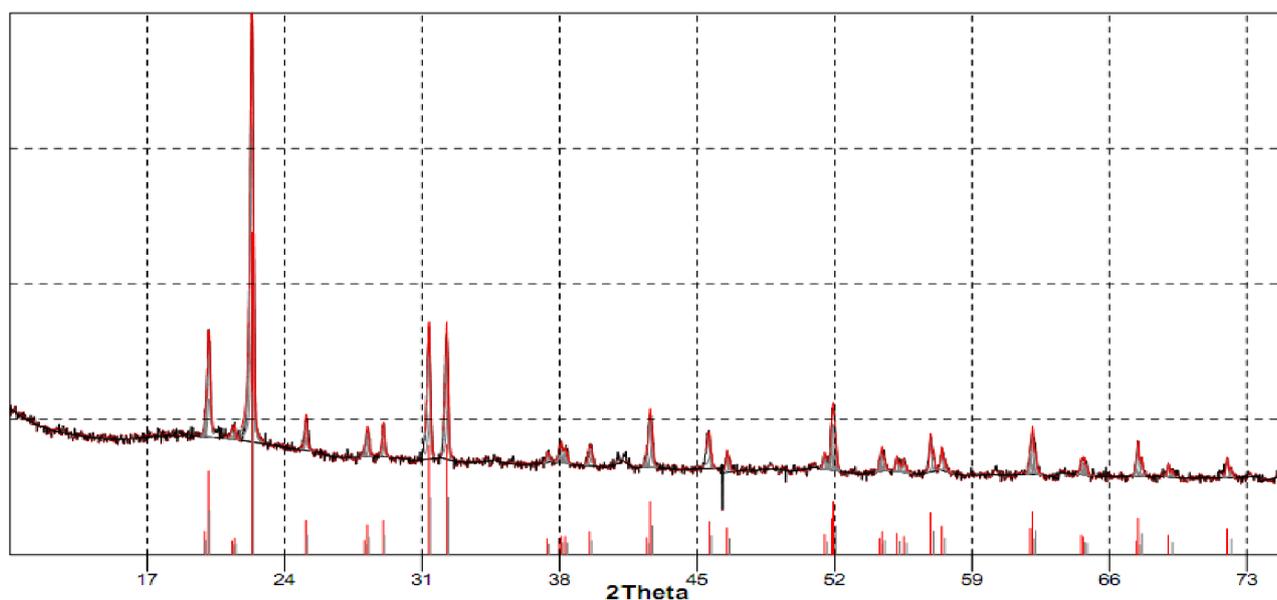
Таким образом, на основе термодинамических расчетов и данных термического анализа, в системах  $[K_2Mo(W)O_4-KCl]_{эвт.}-Al_2(SO_4)_3$  осуществлен синтез высокочистых молибдата и вольфрамата алюминия данные, по которым приведены в табл. 2.

Таблица 2

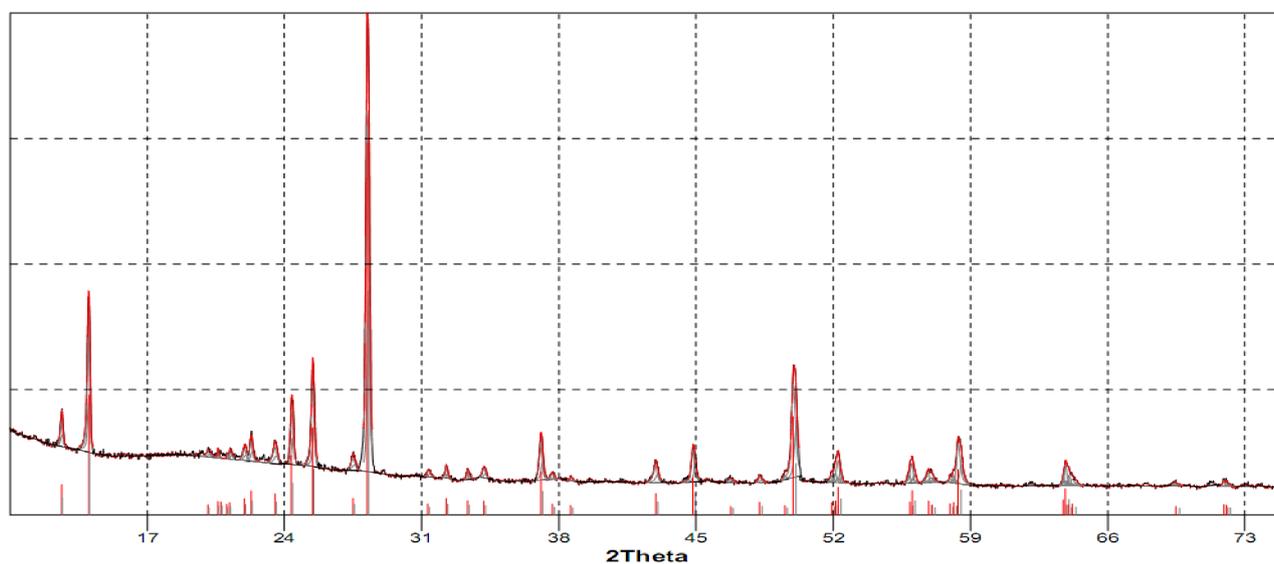
Состав исходных смесей реагентов, выход и результаты химического анализа молибдата и вольфрамата алюминия, синтезированных в расплавах систем  $[K_2Mo(W)O_4-KCl]_{эвт.}-Al_2(SO_4)_3$

Состав исходной смеси реагентов, гр.	Выход $Al_2(MoO_4)_3$ , %	Содержание, %		Содержание основного вещества в синтезированном препарате, %
		Al теор./эксп.	MoO <sub>3</sub> теор./эксп.	
$m(K_2MoO_4) = 40,10225$ $m(KCl) = 19,21348$ $m(Al_2(SO_4)_3) = 75,22139$	99,83	100/99,71	100/99,93	99,73
$m(K_2WO_4) = 48,02766$ $m(KCl) = 19,92766$ $m(Al_2(SO_4)_3) = 17,15254$	Выход $Al_2(WO_4)_3$ , % 99,68	Al теор./эксп. 100/99,81	WO <sub>3</sub> теор./эксп. 100/99,20	99,83

Результаты химического анализа подтверждены данными РФА (рис. 1).



*a*



*б*

Рис. 1. Рентгенограммы молибдата (*a*) и вольфрамата алюминия (*б*), синтезированных в расплавах систем  $[K_2 Mo(W)O_4-KCl]_{эвт}-Al_2(SO_4)_3$

### Список литературы

1. Мохосоев М. В. Химия редких элементов. Ч. 1: Молибдаты и вольфраматы. Донецк: 1971 81с.
2. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Молибден и вольфрам. М.: Наука, 1968. 140 с.
3. Zhecheva Ekaterina, Stoyanova Radostina, Ivanova Sonya, Nikolov Velin // Sci. 2010. V. 12, № 12. P. 2010.