

**ОБ ЭФФЕКТЕ МАССООБМЕНА СИСТЕМ  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И НЕОБХОДИМОСТИ ЕГО УЧЕТА ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ d-ЭЛЕМЕНТОВ Mn, Fe, Co НА ОСНОВЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

**Г.К. Шурдумов, З.А. Черкесов, Л.И. Мокаева**

Газали Касботович Шурдумов, Заур Анатольевич Черкесов\*, Лаура Иссаевна Мокаева

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская респ., Российская Федерация, 360004

E-mail: cherkesovz@mail.ru\*

*В работе приводятся экспериментальные и расчетные данные по изучению обменных реакций в системах  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  методами термодинамики, термогравиметрии, кинетики топочимических реакций и стехиометрии, анализ и обобщение которых привели к выявлению эффекта массообмена между указанными системами и окружающей средой – явление, характерное для молибдатов (вольфрамов) поливалентных d-элементов (Mn, Fe, Co) в отличие аналогичных производных от постоянновалентных d-элементов (Ni, Zn, Cd, Ag). В ней выявлены генезис и механизм проявления этого явления, которое, как показывают теоретический анализ вопроса и экспериментальные данные, связано с поливалентностью Mn (Fe, Co) и, следовательно, возможностью протекания в системах  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  реакций обмена  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4+Na_2CO_3 \rightarrow Mn(Fe,Co)CO_3+Na_2Mo(W)O_4$ , диссоциации  $Mn(Fe,Co)CO_3=Mn(Fe,Co)O+CO_2$  и окислительно-восстановительных  $xMn(Fe,Co)O+1/2O_2 \rightarrow Mn_x(Fe_x,Co_x)O_y$ , где  $y=x+1/2O_2$ , приводящих к потере  $CO_2$  и преобразованию  $Mn(Fe,Co)O$  – продуктов разложения  $Mn(Fe,Co)CO_3$  за счет кислорода окружающей среды в оксиды типа  $Mn_x(Fe_x,Co_x)O_y$ , состав которых определяется температурой процесса. Установлено, что приведенные реакции составляют основу обнаруженного впервые, на взгляд авторов, уникального явления в химии твердого тела молибдатов (вольфрамов) поливалентных d-элементов. Это явление связано с протеканием в системах  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  процессов при их термической обработке. Показано, что последовательные реакции термической диссоциации  $Mn(Fe,Co)CO_3$  приводят к потере ими  $CO_2$  (уменьшение масс) и окислению образовавшихся  $Mn(Fe,Co)O$  кислородом воздуха до  $Mn_x(Fe_x,Co_x)O_{y=x+1/2O_2}$  (рост масс): системы – доноры  $CO_2$  и акцепторы  $O_2$ , а среда (воздух) – донор  $O_2$  и акцептор  $CO_2$ . Предложена методология обоснованного выбора той реакции из серии ожидаемых, протекание которой абсолютно достоверно в данных физико-химических условиях.*

**Ключевые слова:** молибдаты и вольфраматы d-элементов, реакций обмена, одновременный обмен систем и окружающей среды двумя разными веществами –  $CO_2$  и  $O_2$

**EFFECT OF MASS TRANSFER OF SYSTEMS  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  AND ENVIRONMENT AND NEED FOR HIS ACCOUNT WHEN IDENTIFYING MOLYBDATES AND TUNGSTATES OF MULTIVALENT d-ELEMENTS, Mn, Fe, Co, ON BASIS OF THERMOGRAVIMETRIC DATA**

**G.K. Shurdumov, Z.A. Cherkesov, L.I. Mokaeva**

Gazali K. Shurdumov, Zaur A. Cherkesov\*, Laura I. Mokaeva

H. M. Berbekov Kabardino-Balkar State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, Kabardino-Balkar Rep., 360004, Russia

E-mail: cherkesovz@mail.ru\*

*The paper presents the experimental and calculated data for study of exchange reactions in the systems  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  with methods of thermodynamics, thermogravimetry, kinetics topochemically reactions and stoichiometry, analysis and synthesis which led to the identification of the effect of mass transfer between the system and the environment – a phenomenon characteristic of molybdates (tungstates) polyvalent d-elements (Mn,Fe,Co) in contrast to similar derivatives of d-elements (Ni, Zn, Cd, Ag) with constant valency. It identified the genesis and the mechanism of manifestation of this phenomenon, which, as shown by theoretical analysis and experimental data, due to polyvalent Mn (Fe,Co) and hence the possibility of occurrence in the systems  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  exchange reactions of  $Mn(Fe, Co)Mo(W)O_4+Na_2CO_3 \rightarrow Mn(Fe,Co)CO_3+Na_2Mo(W)O_4$ , dissociation of  $Mn(Fe,Co)CO_3=Mn(Fe,Co)O+CO_2$  and redox  $Mn(Fe,Co)O+1/2O_2 \rightarrow Mn_x(Fe_x,Co_x)O_y$  where  $y=x+1/2O_2$ , leading to the loss of  $CO_2$  and the conversion of  $Mn(Fe,Co)O$  – degradation products of  $Mn(Fe,Co)CO_3$  at the expense of the oxygen of environment to the oxide type- $Mn_x(Fe_x,Co_x)O_y$ , the composition of which is determined by the process temperature. It is established that the above reactions form the basis of the unique phenomenon in solid state chemistry of molybdates (wolframates) of polyvalent d-elements discovered for the first time, in the opinion of the authors. This phenomenon is associated with the proceeding of  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  processes in their heat treatment. It is shown that successive thermal dissociation reactions of  $Mn(Fe,Co)CO_3$  lead to their loss of  $CO_2$  (mass reduction) and oxidation of the formed  $Mn(Fe,Co)O$  by air oxygen to  $Mn_x(Fe_x,Co_x)O_{y=x+1/2O_2}$  (mass growth):  $CO_2$  donor systems and  $O_2$  acceptors, and the medium (air) –  $O_2$  donor and  $CO_2$  acceptor. The proposed methodology is a reasonable choice of the reaction from the expected, the occurrence of which is absolutely reliable in given physicochemical conditions.*

**Key words:** molybdates and tungstates of d-elements, exchange reactions, simultaneous exchange systems and the environment two different substances –  $CO_2$  and  $O_2$

**Для цитирования:**

Шурдумов Г.К., Черкесов З.А., Мокаева Л.И. Об эффекте массообмена систем  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  и окружающей среды и необходимости его учета при идентификации молибдатов и вольфраматов поливалентных d-элементов Mn, Fe, Co на основе термогравиметрических данных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 4. С. 111–120

**For citation:**

Shurdumov G.K., Cherkesov Z.A., Mokaeva L.I. Effect of mass transfer of systems  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  and environment and need for his account when identifying molybdates and tungstates of multivalent d-elements, Mn, Fe, Co, on basis of thermogravimetric data. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 4. P. 111–120

ВВЕДЕНИЕ

Обменные реакции молибдатов и вольфраматов d-элементов с карбонатом натрия в отсутствие растворителя, насколько известно нам, малоисследованная область химии, о чем свидетельствует, например, тот факт, что в литературе как правило, приводятся сведения только по двум системам  $MnWO_4-Na_2CO_3$  и  $FeWO_4-WO_3$ , данные по энергиям Гиббса и константам равновесия процессов, которые широко используются в технологии переработки вольфрамитовых концентратов [1].

В то же время авторами настоящей работы за последние годы в связи с выполняемой ими НИР по разработке оптимизированных способов синтеза молибдатов (вольфраматов) d-элементов и аналитических методов их идентификации изучены термодинамика и кинетика серии систем типа

$MeMo(W)O_4-Na_2CO_3$  (Me - d-элемент) [2-7], обладающих рядом характеристик, представляющих научный и практический интерес. Одна из особенностей – протекание в них обменных реакций с высокими отрицательными энергиями Гиббса, ведущих к образованию хорошо растворимого в воде  $Na_2Mo(W)O_4$  и термически нестабильных карбонатов типа  $MeCO_3$ . Эти вещества диссоциируют при невысоких температурах на практически нерастворимые в воде оксиды d-элементов состава  $Me_xO_y$  и сильное антиоснование  $CO_2$ , уходящее из сферы реакции. Ниже в табл. 1 и 2 приводятся данные по термодинамическим характеристикам указанных реакций, рассчитанных по методу Темкина-Шварцмана во втором его приближении, и уравнению изотермы химических реакций Вант-Гоффа [8].

Таблица 1

Изобарно-изотермические потенциалы  $\Delta_r G^\circ_T$  и константы равновесия  $K^\circ_p$  обменных реакций в системах  $MeMo(W)O_4 - Na_2CO_3$  (Me-элемент d-семейства)

Table 1. Isobaric-isothermal potential  $\Delta_r G^\circ_T$  and equilibrium constants  $K^\circ_p$  of exchange reactions in the systems  $MeMo(W)O_4 - Na_2CO_3$  (Me-element of d-family)

Система	$\Delta_r G^\circ_T$ кДж/моль и $K^\circ_p$ при температурах, К			Система	$\Delta_r G^\circ_T$ кДж/моль и $K^\circ_p$ при температурах, К		
	873	973	1073		873	973	1073
1. Cr(MoO <sub>4</sub> )-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-280,25 5,83·10 <sup>16</sup>	-329,12 4,63·10 <sup>17</sup>	-378,22 2,57·10 <sup>18</sup>	-	-	-	-
2. MnMoO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-68,73 1,29·10 <sup>4</sup>	-85,83 4,05·10 <sup>4</sup>	-102,04 9,26·10 <sup>4</sup>	9. MnWO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-35,79 1,38·10 <sup>2</sup>	-53,28 7,24·10 <sup>2</sup>	-70,86 2,81·10 <sup>3</sup>
3. FeMoO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-68,03 1,18·10 <sup>4</sup>	-85,88 4,07·10 <sup>4</sup>	-102,82 1,01·10 <sup>5</sup>	10. FeWO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-35,32 1,30·10 <sup>2</sup>	-50,93 5,42·10 <sup>2</sup>	-68,21 2,09·10 <sup>3</sup>
4. CoMoO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-63,50 6,29·10 <sup>3</sup>	-77,04 1,40·10 <sup>4</sup>	-91,46 2,83·10 <sup>4</sup>	11. CoWO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-46,06 5,70·10 <sup>2</sup>	-62,86 2,37·10 <sup>3</sup>	-79,70 7,59·10 <sup>3</sup>
5. NiMoO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-56,46 2,39·10 <sup>3</sup>	-72,77 8,05·10 <sup>3</sup>	-89,14 2,18·10 <sup>4</sup>	12. NiWO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-82,06 8,11·10 <sup>4</sup>	-102,32 3,11·10 <sup>5</sup>	-122,75 9,44·10 <sup>5</sup>
6. CuMoO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-112,46 5,34·10 <sup>6</sup>	-128,04 7,46·10 <sup>6</sup>	-143,70 9,87·10 <sup>6</sup>	13. CuWO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-81,05 7,06·10 <sup>4</sup>	-97,22 1,65·10 <sup>5</sup>	-113,51 3,35·10 <sup>5</sup>
7. ZnMoO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-96,98 5,80·10 <sup>6</sup>	-113,03 1,17·10 <sup>6</sup>	-129,21 1,95·10 <sup>6</sup>	14. ZnWO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-72,97 2,32·10 <sup>4</sup>	-89,99 6,77·10 <sup>4</sup>	-108,54 1,92·10 <sup>5</sup>
8. CdMoO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-4,80 1,94	-17,62 8,83	-30,53 30,62	15. CdWO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-5,41 2,11	-19,55 11,20	-34,12 45,77

Таблица 2

Температуры и изобарно-изотермические потенциалы  $\Delta_r G^\circ_T$  реакции термического разложения карбонатов d-элементов

Table 2. Temperature and isobaric-isothermal potential  $\Delta_r G^\circ_T$  of reaction of thermal decomposition of carbonates of d-element

Карбонат	$t_{разл}$ , °C	$\Delta_r G^\circ_T$ кДж/моль	Карбонат	$t_{разл}$ , °C	$\Delta_r G^\circ_T$ кДж/моль
MnCO <sub>3</sub>	392	-7,08	CuCO <sub>3</sub>	30	-10,33
FeCO <sub>3</sub>	490	-56,79	ZnCO <sub>3</sub>	318	-33,80
CoCO <sub>3</sub>	415	-32,21	CdCO <sub>3</sub>	400	-13,50
NiCO <sub>3</sub>	317	-52,35	AgCO <sub>3</sub>	280	-10,86

Наряду с термодинамическими характеристиками приведенных реакций (табл. 2), ниже в табл. 3 даются их кинетические параметры на примере системы NiMoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при температурах 650-700 °C. Как следует из сравнения данных табл. 1, 2 и 3, как термодинамические ( $\Delta_r G^\circ_T$ ), так и кинетические (скорость процесса  $v$ ) критерии реакционной способности реагирующих веществ благоприятствуют протеканию реакций в системах MeMoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в оптимальном режиме.

Таблица 3

Степень превращения  $\alpha$ , % реагентов в системе NiMoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в функции от времени  $\tau$ , мин в изотермических условиях

Table 3. The degree of conversion  $\alpha$ , % of the reagents in the systems of NiMoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a function of time  $\tau$ , min under isothermal conditions

NiMoO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Температура, 650 °C				NiMoO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Температура, 700 °C			
	$\tau$ , мин	$\alpha$ , %	$\tau$ , мин	$\alpha$ , %		$\tau$ , мин	$\alpha$ , %	$\tau$ , мин	$\alpha$ , %
	5	41,11	80	98,28		5	92,70	80	99,22
	15	79,78	110	98,28		15	97,87	110	99,55
	30	84,90	150	98,28		30	98,60	150	99,55
	50	93,99	-	-		50	99,02	-	-

Остановимся еще на одной примечательной особенности обменных процессов в системах MeMo(W)O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, выявленной авторами настоящей работы при изучении их кинетики методом термогравиметрии [9, 10]. Она заключается в различии характера взаимодействия реагентов в системах Ni(Zn, Cd, Ag)Mo(W)O<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Mn(Fe,

Co)Mo(W)O<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – признак, по которому молибдат(вольфрамат)образующие d-элементы с заметной долей вероятности можно распределить по группам: I – Ni, Zn, Cd, Ag и II – Mn, Fe, Co и, отчасти, Cu. Первая группа включает практически постоянновалентные, а вторая – переменн(поли)валентные d-элементы.

Этот факт объясняется в работах по электронным структурам атомов и катионов названных d-элементов [11, 12]. Другими словами, наличие у элементов второй группы, в отличие от элементов первой группы, широкой возможности участия в образовании химической связи обеспечивает им большое разнообразие степеней окисления и ярко выраженную склонность к окислительно-восстановительным реакциям, даже в таких системах как  $Mn(Fe, Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$ .

Экспериментально этот факт проявляется в том, что при термической обработке систем  $Me'/Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  ( $Me'$  - Ni, Zn, Cd, Ag) имеет место совпадение теоретической и экспериментальной потерь масс  $CO_2$  в пределах погрешностей измерений. А также корреляция с ожидаемыми массами  $Na_2Mo(W)O_4$  и оксидов типа  $MeO$ .

Напротив, в случае термической обработки систем  $Me''/Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  ( $Me''$  - Mn, Fe, Co) масса максимальной экспериментально обнаруженной потери  $CO_2$  меньше ее теоретического значения. Эти величины различны, но постоянны для каждой оксидной фазы данного поливалентного d-элемента при температурах их устойчивого существования.

Здесь же, имея в виду практическую значимость вопроса, отметим, что данное явление обуславливает параллельный перенос графиков кинетических функций  $\alpha, \% = \varphi(\tau)$  и  $\Delta m = \varphi(\tau)$  ( $\alpha$  и  $\Delta m$  – экспериментальные потери  $CO_2$  в % и гр. за время  $\tau$  мин) по ординате на плоскости декартовой системы координат: они занимают заниженные, по сравнению с теоретическим, положения. Как видно из изложенного, обменные реакции в системах  $Me'(Me'')Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  по совокупности их параметров могут быть положены в качестве основы при анализе молибдатов и вольфраматов d-элементов с тем, однако, условием, что проблема «эффекта уменьшения массы потери  $CO_2$ » и путей его учета при идентификации молибдатов и вольфраматов поливалентных d-элементов будет решена рационально.

Таким образом, цель настоящей работы – установление генезиса «эффекта уменьшения массы экспериментальной потери  $CO_2$ », механизма его проявления и путей его учета при идентификации молибдатов и вольфраматов поливалентных d-элементов при их обменных реакциях с карбонатом натрия.

Таблица 4

Изобарно-изотемические потенциалы  $\Delta_r G^\circ_T$  и константы равновесия  $K^\circ_p$  реакций превращения и образования оксидов марганца, железа и кобальта в зависимости от температуры

Table 4. Isobaric-izothermal potentials  $\Delta_r G^\circ_T$  and equilibrium constants  $K^\circ_p$  of conversion reactions and the formation of oxides of manganese, iron and cobalt depending on temperature

Реакции	Уравнения $\Delta_r G^\circ_T = \varphi(T)$	$\Delta_r G^\circ_T$ кДж/моль и $K^\circ_p$ при температурах, К			
		573	923	1023	1073
1. $MnO + \frac{1}{2}O_2 = MnO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -136,39 + 0,111088T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-73,33	-36,04	-25,52	-20,27
		$4,83 \cdot 10^6$	$1,10 \cdot 10^2$	20,08	9,70
2. $6MnO_2 = 3Mn_2O_3 + \frac{3}{2}O_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -255,778 + 0,3201T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	76,59	-19,13	-48,92	-62,27
		$1,04 \cdot 10^{-7}$	12,09	$2,50 \cdot 10^2$	$1,07 \cdot 10^3$
3. $2MnO + \frac{1}{2}O_2 = Mn_2O_3$	$\Delta_r G^\circ_T = -187,52 + 0,11506T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-121,13	-79,40	-72,28	-61,30
		$1,10 \cdot 10^{11}$	$3,11 \cdot 10^4$	$4,10 \cdot 10^3$	$9,63 \cdot 10^2$
4. $3Mn_2O_3 = 2Mn_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -97,96 - 0,08166T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	35,26	-54,72	-71,27	-85,34
		$6,11 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^3$	$4,35 \cdot 10^3$	$1,42 \cdot 10^4$
5. $3MnO + \frac{1}{2}O_2 = Mn_3O_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -232,30 - 0,02969T + \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-215,18	-204,44	-201,34	-199,79
		$4,10 \cdot 10^{19}$	$3,70 \cdot 10^{11}$	$1,90 \cdot 10^{10}$	$5,30 \cdot 10^9$
6. $2FeO + \frac{1}{2}O_2 = Fe_2O_3$	$\Delta_r G^\circ_T = -292,46 + 0,0758T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-249,03	-225,01	-218,57	-216,35
		$4,99 \cdot 10^{22}$	$5,39 \cdot 10^{12}$	$1,44 \cdot 10^{11}$	$3,39 \cdot 10^{10}$
7. $3FeO + \frac{1}{2}O_2 = Fe_3O_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -262,58 - 0,2411T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-125,79	-45,74	-23,27	-12,03
		$2,92 \cdot 10^{11}$	$3,87 \cdot 10^2$	15,41	3,85
8. $2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 = 3Fe_2O_3$	$\Delta_r G^\circ_T = -232,22 + 0,13249T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-156,77	-112,01	-99,35	-93,05
		$1,95 \cdot 10^{14}$	$3,78 \cdot 10^6$	$1,18 \cdot 10^5$	$3,38 \cdot 10^4$
9. $2CoO + \frac{1}{2}O_2 = Co_2O_3$	$\Delta_r G^\circ_T = -98,40 - 0,01098T + \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-101,06	-94,96	-92,21	-90,72
		$1,62 \cdot 10^9$	$2,36 \cdot 10^5$	$5,10 \cdot 10^4$	$2,61 \cdot 10^4$
10. $3Co_2O_3 = 2Co_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -27,00 - 0,10550T + \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-87,66	-125,45	-136,08	-141,49
		$9,77 \cdot 10^7$	$1,25 \cdot 10^7$	$8,86 \cdot 10^6$	$7,71 \cdot 10^6$
11. $3CoO + \frac{1}{2}O_2 = Co_3O_4$	$\Delta_r G^\circ_T = -161,10 - 0,01796T + \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-173,43	-186,18	-190,45	-192,63
		$6,42 \cdot 10^{15}$	$3,43 \cdot 10^{10}$	$5,28 \cdot 10^9$	$2,38 \cdot 10^9$

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Как можно заметить из материала введения, поливалентность  $Mn, Fe, Co(Mo)WO_4$  – причина проявления ими целого ряда уникальных свойств, главное из которых их способность вступать в окислительно-восстановительные реакции [13].

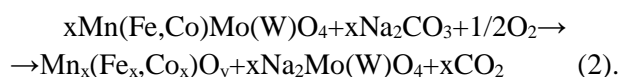
Ниже приводятся схемы и термодинамические параметры этих превращений применительно к оксидным соединениям  $Mn, Fe, Co$ , (табл. 4), рассчитанные по [8].

Как можно заметить, из данных табл. 4 следует ряд фактов, в числе которых термодинамическая разрешенность и высокие отрицательные значения энергии Гиббса реакций (1)-(11). Они являются признаком проявления поливалентности d-элементов второй группы и, как будет показано ниже, причиной эффекта кажущегося уменьшения массы предельной экспериментальной потери  $CO_2$  при обменных процессах в системах  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$ , а также соответствие определенной температуре только одной оксидной фазы. При этом особого внимания заслуживает эффект максимальной термодинамической вероятности процессов прямого превращения монооксидных фаз ( $MnO, FeO, CoO$ ) в оксиды с более высокими степенями окисления металлов ( $Mn_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4, Fe_2O_3, Fe_3O_4, Co_2O_3, Co_3O_4$ ) – явление, находящееся в согласии с данными по технологии получения фаз типа  $MeO$  (вакуум, в атмосфере  $N_2$ , термическое разложение соответствующих карбонатов и оксалатов). Отсюда, исходя из изложенного по анализу данных табл. 4, с учетом термодинамической теории и теории поляризации ионов [13], запрещающих образования фаз  $Mn_2(Fe,Co)_2(CO_3)_3$ , и термической нестабильности карбонатов двухвалентных  $Mn, Fe$  и  $Co$  (табл. 2) можно сделать вывод о трехстадийности реакций молибдатов (вольфраматов) поливалентных d-элементов с  $Na_2CO_3$ . При этом, очевидно, первая стадия будет сводиться к реакциям обмена реагентов своими составными частями с образованием  $Na_2Mo(W)O_4$  и  $MeCO_3$ , вторая – к термической диссоциации образовавшихся карбонатов  $Mn, Fe, Co$  с выделением, в соответствии с правилом ступеней Оствальда [8], высокодефектных и высокорекреационноспособных оксидов  $MeO$ , интенсивно взаимодействующих с кислородом воздуха с превращением в оксиды более

высокого порядка  $Me_xO_y$  ( $x, y > 1$ ). Основу же третьей стадии взаимодействия реагентов в системах  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$ , естественно, составят окислительно-восстановительные реакции типа



где  $x$  – стехиометрический коэффициент при  $MeO$ , а  $x$  и  $y$  – числа ионов металла и кислорода в молекулах  $Mn_x(Fe_x,Co_x)O_y$ . Таким образом, как следует из изложенного, реакций в системах  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$ , с учетом их многостадийности можно выразить общим (суммарным) уравнением:



Уравнение (2) описывает сложный процесс преобразования смесей  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4$  и карбоната натрия (реакции обмена, диссоциации, окислительно-восстановительные) в одинаковые или различные по количественному составу оксидные фазы типа  $Mn_x(Fe_x,Co_x)O_y$  в зависимости от температуры, а также  $Na_2Mo(W)O_4$  и  $CO_2$ .

Как нетрудно догадаться, здесь возникает проблема преобразования (2) в частные уравнения любых реально осуществимых превращений исходных смесей реагентов  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  в конечные продукты, имеющие принципиальное значение для химии поливалентных d-элементов и в достижении цели настоящей работы. Один из вариантов ее решения основывается на постоянстве числа оксидных фаз типа  $Mn_x(Fe_x,Co_x)O_y$  данного поливалентного d-элемента, обусловленном ограниченностью его валентных возможностей и их привязанностью к строго определенной температуре. Действительно, если, как известно из литературы [8], у  $Mn$  четыре оксидные фазы:  $MnO, Mn_2O_3, MnO_2$  и  $Mn_3O_4$ ; у  $Fe$  – две:  $FeO$  и  $Fe_2O_3$ , а у  $Co$  три:  $Co, Co_2O_3$  и  $Co_3O_4$ , то число частных уравнений равно соответственно 4, 2, 3; общее же число равно 9. Другими словами, число частных уравнений типа (2) для данного элемента равно числу вариантов уравнения (1), определяемому его валентными состояниями. При этом с учетом того, что указанным трем элементам соответствуют два ряда веществ –  $Mn(Fe,Co)MoO_4$  и  $Mn(Fe,Co)WO_4$ , в итоге для них получаем всего 18 частных уравнений типа (2), которые вместе с данными по  $\Delta G^\circ_T = \varphi(\tau)$  и  $K_p = \varphi(\tau)$  представлены в табл. 5.

Изобарно-изотермические потенциалы  $\Delta_r G^\circ_T$  и константы равновесия  $K_p$  реакции твердофазного взаимодействия молибдатов (вольфраматов) марганца, железа и кобальта с карбонатом натрия  
 Table 5. Isobaric-isothermal potential  $\Delta_r G^\circ_T$  and the equilibrium constants  $K_p$  for reaction of solid-phase interaction of molybdates (tungstates) of manganese, iron and cobalt with sodium carbonate

Реакции	Уравнения $\Delta_r G^\circ_T = \varphi(T)$	$\Delta_r G^\circ_T$ , кДж/моль и $K_p$ при температурах, К			
		573	923	1023	1073
1. $MnMoO_4 + Na_2CO_3 = MnO + Na_2MoO_4 + CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 75,21 - 0,16397T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-18,96	-77,05	-93,70	-102,04
		53,47	$2,29 \cdot 10^4$	$6,08 \cdot 10^4$	$9,26 \cdot 10^4$
2. $MnMoO_4 + Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = MnO_2 + Na_2MoO_4 + CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -60,18 - 0,05309T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-92,81	-118,46	-126,42	-130,48
		$2,88 \cdot 10^8$	$5,25 \cdot 10^6$	$2,85 \cdot 10^6$	$2,24 \cdot 10^6$
3. $2MnMoO_4 + 2Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = Mn_2O_3 + 2Na_2MoO_4 + 2CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -38,31 - 0,21256T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-160,96	-238,76	-261,28	-272,58
		$4,69 \cdot 10^{14}$	$3,24 \cdot 10^{13}$	$2,18 \cdot 10^{13}$	$1,85 \cdot 10^{13}$
4. $3MnMoO_4 + 3Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = Mn_3O_4 + 3Na_2MoO_4 + 3CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -6,67 - 0,3597T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-214,93	-347,72	-386,25	-392,63
		$3,90 \cdot 10^{19}$	$4,73 \cdot 10^{19}$	$5,24 \cdot 10^{19}$	$1,29 \cdot 10^{19}$
5. $MnWO_4 + Na_2CO_3 = MnO + Na_2MoO_4 + CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 109,93 - 0,16234T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	15,81	-44,52	-62,06	-70,86
		$1,58 \cdot 10^{-2}$	$3,31 \cdot 10^2$	$1,47 \cdot 10^3$	$2,81 \cdot 10^3$
6. $MnWO_4 + Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = MnO_2 + Na_2WO_4 + CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -26,46 - 0,05146T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-62,90	-103,14	-116,55	-123,49
		$5,41 \cdot 10^5$	$6,85 \cdot 10^5$	$8,92 \cdot 10^5$	$1,03 \cdot 10^6$
7. $2MnWO_4 + 2Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = Mn_2O_3 + 2Na_2WO_4 + 2CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 32,34 - 0,20962T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-89,51	-168,42	-191,45	-203,09
		$1,44 \cdot 10^8$	$9,39 \cdot 10^9$	$5,94 \cdot 10^9$	$7,61 \cdot 10^9$
8. $3MnWO_4 + 3Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = Mn_3O_4 + 3Na_2WO_4 + 3CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 97,49 - 0,35481T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-109,00	-243,35	-282,63	-302,37
		$8,62 \cdot 10^6$	$5,88 \cdot 10^{13}$	$2,68 \cdot 10^{14}$	$5,22 \cdot 10^{14}$
9. $FeMoO_4 + Na_2CO_3 = FeO + Na_2MoO_4 + CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 79,16 - 0,16572T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-16,49	-76,71	-94,10	-102,82
		31,84	$2,19 \cdot 10^4$	$6,37 \cdot 10^4$	$1,01 \cdot 10^5$
10. $2FeMoO_4 + 2Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 2Na_2MoO_4 + 2CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 121,58 - 0,16489T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-248,26	-324,32	-346,72	-358,01
		$4,24 \cdot 10^{22}$	$2,25 \cdot 10^{18}$	$5,02 \cdot 10^{17}$	$5,22 \cdot 10^{17}$
11. $FeWO_4 + Na_2CO_3 = FeO + Na_2WO_4 + CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -112,58 - 0,16489T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	17,46	-42,33	-59,56	-68,21
		$2,56 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^2$	$1,10 \cdot 10^3$	$2,09 \cdot 10^3$
12. $2FeWO_4 + 2Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 2Na_2WO_4 + 2CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -67,30 - 0,19321T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-187,37	-255,52	-274,64	-288,78
		$2,76 \cdot 10^{16}$	$2,87 \cdot 10^{14}$	$1,49 \cdot 10^{14}$	$1,14 \cdot 10^{14}$
13. $CoMoO_4 + Na_2CO_3 = CoO + Na_2MoO_4 + CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 61,21 - 0,14427T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-20,39	-70,23	-84,48	-91,46
		72,19	$9,42 \cdot 10^3$	$2,06 \cdot 10^4$	$2,83 \cdot 10^4$
14. $2CoMoO_4 + 2Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = Co_2O_3 + 2Na_2MoO_4 + 2CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -85,58 - 0,16262T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-180,67	-243,69	-262,22	-271,55
		$2,93 \cdot 10^{16}$	$6,15 \cdot 10^{13}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	$1,65 \cdot 10^{13}$
15. $3CoMoO_4 + 3Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = Co_3O_4 + 3Na_2MoO_4 + 3CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = -3,46 - 0,30110T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-180,77	-301,44	-337,24	-355,30
		$2,99 \cdot 10^{16}$	$1,14 \cdot 10^{17}$	$1,64 \cdot 10^{17}$	$1,97 \cdot 10^{17}$
16. $CoWO_4 + Na_2CO_3 = CoO + Na_2WO_4 + CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 97,03 - 0,16262T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	3,97	-54,45	-71,27	-79,70
		0,44	$1,21 \cdot 10^3$	$4,35 \cdot 10^3$	$7,59 \cdot 10^3$
17. $2CoWO_4 + 2Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = Co_2O_3 + 2Na_2WO_4 + 2CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 199,38 - 0,23374T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	63,64	-23,95	-49,47	-62,29
		$1,58 \cdot 10^{-16}$	22,64	$3,35 \cdot 10^2$	$1,08 \cdot 10^3$
18. $3CoWO_4 + 3Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 = Co_3O_4 + 3Na_2WO_4 + 3CO_2$	$\Delta_r G^\circ_T = 131,79 - 0,40336T - \Delta_r C^\circ_p M_0 T$	-101,26	-248,58	-291,19	312,56
		$1,69 \cdot 10^9$	$1,16 \cdot 10^{14}$	$7,34 \cdot 10^{14}$	$1,63 \cdot 10^{15}$

Как видно, все они термодинамически разрешены и характеризуются высокими отрицательными значениями энергии Гиббса, причем, как следовало ожидать, процессы, связанные с окислением монооксидов Mn(Fe,Co), отличаются максимальной термодинамической вероятностью – следствие высокой химической активности Mn(Fe,Co) в момент их образования. Другая особенность этих реакций состоит в том, что независимо от стехиометрических отношений реагирующих Mn(Fe,Co) Mo(W)O<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> количество вещества вступающего в реакцию кислорода остается постоянным.

И самая главная, очевидно, особенность рассматриваемых реакций (табл. 5) – все они как трехстадийные последовательные твердофазные процессы первого порядка могут быть представлены единым общим суммарным уравнением (2). Наряду с указанными выше особенностями, в пространстве взаимодействия Mn(Fe,Co)Mo(W)O<sub>4</sub> с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> складывается сложная химическая обстановка, связанная с диссоциацией карбонатов Mn, Fe и Co с одной стороны, и окислительно-восстановительными реакциями оксидов Mn(Fe,Co)O с кислородом - с другой. В результате в реагирующих системах Mn(Fe,Co)Mo(W)O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> реализуются два взаимосвязанных и противоположно направленных процесса – рост их масс за счет поглощения ими кислорода из внешней среды (воздуха) и их уменьшение из-за потери ими CO<sub>2</sub>. Иначе говоря, происходит взаимный обмен систем Mn(Fe,Co)Mo(W)O<sub>4</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и окружающей среды массами двух различных веществ – CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Это связано с уникальным эффектом в химии твердого тела, без учета которого невозможны рациональная обработка данных термогравиметрии по системам из молибдатов (вольфраматов) Mn(Fe,Co) и карбоната натрия и правильное ведение связанных с ними аналитических расчетов. При этом может показаться, что величины кажущихся снижений теоретических потерь CO<sub>2</sub> системами Mn(Fe,Co) Mo(W)O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при их термической обработке связаны с массами поглощенного ими кислорода, и они могут быть определены легко.

Однако, задача решается несколько иначе. Вопрос в том, чему равны эти величины, т.е. по какому из приведенных в табл. 5 уравнений реализуются обменные процессы в системах Mn(Fe,Co) Mo(W)O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при данном температурном режиме ведения реакции.

*Обоснование и выбор уравнений протекания обменных реакций в системах Mn(Fe,Co) Mo(W)O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и расчеты содержания молибдатов (вольфраматов) Mn, Fe, Co в синтезированных препаратах.*

Проблема решается на основе данных измерений кажущихся предельных экспериментальных потерь CO<sub>2</sub> методом термогравиметрии. Проиллюстрируем решение вопроса на приведенных ниже в табл. 6 экспериментальных кинетических (термогравиметрических) материалах по системам MnMoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и CoWO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в координатах  $\alpha, \% = \tau$ , мин.

Таблица 6

**Данные по кажущимся предельным экспериментальным потерям CO<sub>2</sub> в % при термической обработке систем MnMoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и CoWO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**  
**Table 6. Data on the apparent limit experimental losses of CO<sub>2</sub> in % during heat treatment of systems MnMoO<sub>4</sub>- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CoWO<sub>4</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

Система MnMoO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> t = 650 °C		Система CoWO <sub>4</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> t = 600 °C	
$\tau$ , мин	$\alpha$ , %	$\tau$ , мин	$\alpha$ , %
5	39,89	5	45,85
10	56,83	15	83,79
15	67,96	30	87,59
20	75,85	60	87,62
25	81,70	100	87,74
30	81,80	160	87,78
35	81,76	-	

Как видно из данных табл. 6, на 25-30 мин после начала реакции системы достигают термически равновесное состояние, их переход к которому можно описать равенством

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} (\Delta m)_{\text{CO}_2, \text{эксп}} = 81,75\%, \text{ Mn (87,71\%, Co)} \quad (4)$$

Другими словами, кажущиеся экспериментальные предельные потери CO<sub>2</sub> по системам MnMoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и CoWO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> соответственно равны 81,75 и 87,71% от их теоретических значений и не меняются во времени. Исходя из изложенного выше о том, что кажущиеся снижения теоретических потерь CO<sub>2</sub> при обменных реакциях в системах Mn(Co)Mo(W)O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> определяются величинами масс поглощенного ими кислорода, попробуем найти те из реакций в табл. 5, которые дадут для  $(\Delta m)_{\text{CO}_2, \text{эксп}}$  значения, равные или близкие к 81,75 и 87,71%. Результаты соответствующих расчетов по уравнениям (1-4) и (16-18) (табл.5) приводятся в табл. 7.

Данные по расчету кажущихся предельных теоретических потерь CO<sub>2</sub> при термической обработке систем Mn(Co)Mo(W)O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> по уравнениям реакции (1-4) и (16-18) (Табл. 5)

Table 7. Data on the calculation of the apparent theoretical limit CO<sub>2</sub> loss during heat treatment of systems Mn(Co)Mo(W)O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> according to the reaction equations (1-4) and (16-18) (Table 5)

Уравнения реакций	Масса кислоты поглощенной системой, г	Теоретич. теряемая системой масса CO <sub>2</sub> , г	Кажущаяся предельная теор. потеря CO <sub>2</sub> системой, г	Кажущаяся предельная теор. потеря CO <sub>2</sub> системой, %
1. MnMoO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =MnO+Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub>	0	44	44	$\frac{44-0}{44} \cdot 100=100$
2. MnMoO <sub>4</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> =MnO <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub>	16	44	28	$\frac{44-16}{44} \cdot 100=63,64$
3. 2MnMoO <sub>4</sub> + 2Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> =Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> +2 CO <sub>2</sub>	16	88	72	$\frac{88-16}{88} \cdot 100=81,82$
4. 3MnMoO <sub>4</sub> + 3Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> =Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 3Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> +3 CO <sub>2</sub>	16	132	116	$\frac{132-16}{132} \cdot 100=87,88$
16. CoWO <sub>4</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = CoO+ Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub>	0	44	44	$\frac{44-0}{44} \cdot 100=100$
17. 2CoWO <sub>4</sub> +2 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> =Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + 2CO <sub>2</sub>	16	88	72	$\frac{88-16}{88} \cdot 100=81,82$
18. 3CoWO <sub>4</sub> +3Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> =Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +3Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + 3CO <sub>2</sub>	16	132	116	$\frac{132-16}{132} \cdot 100=87,88$

Цифры в табл. 7 – 44 г (100%), 28 г (63,64%), 72 г (81,82%) и 116 г (87,88%) константы для различных типов реакций преобразования смеси Mn(Fe,Co)Mo(W)O<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> заданного количественного и качественного состава в разные продукты процессов. Приведенные выше цифры (Δm)<sub>CO<sub>2</sub>эксп</sub> находятся в строгой зависимости от температур и характеризуют их теоретически возможные значения. Отсюда следует, что указанные цифры из табл. 7 – универсальные константы термogravиметрического метода анализа молибдатов и вольфраматов поливалентных d-элементов Mn, Fe, Co на основе данных по обменным реакциям в системах Mn(Fe,Co)Mo(W)O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Они – мера химического качества этих соединений. Действительно, из изложенных соображений нетрудно вывести следующую формулу для вычисления содержания искомого вещества – молибдата или вольфрамата Mn(Fe,Co) в синтезированном его препарате

$$\eta, \% = \frac{\Delta m(\text{CO}_2)_{\text{каж.пред.эксп.потеря}}}{\Delta m(\text{CO}_2)_{\text{каж.пред.теор.потеря}}} \cdot 100\% \quad (5).$$

Ниже приводятся результаты проверки формулы (17) для CoWO<sub>4</sub> по его данным, взятым из табл. 6 и 7:

$$\eta, \% (\text{CoWO}_4) = \frac{0,8175}{0,8182} \cdot 100 = 99,91\%, \quad (6)$$

тогда как химический анализ дает содержание CoWO<sub>4</sub> в препарате 99,31%. Как видно, согласие данных удовлетворительное.

Более детально схема анализа молибдата (вольфрамата) d-элемента сводится к их термическому разложению карбонатом натрия и установлению с помощью выявленного эффекта (абсолютно точно) природы образующегося при t<sub>разл</sub> Mn(Fe,Co)Mo(W)O<sub>4</sub> карбонатом натрия оксида Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, его выщелачивание и определение весовым методом; Mo(W) определяется по разработанному в [15, 16] методу обратного осаждения из фильтрата от Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> в весовых формах PbMo(W)O<sub>4</sub>.

#### ВЫВОДЫ

Настоящая работа вызвана к жизни потребностью практики – необходимостью оптимизации химических методов идентификации молибдатов и вольфраматов d-элементов, синтезом которых занимаются сотрудники лаборатории «Физическая химия ионных расплавов и физико-химические основы синтеза соединений молибдена и вольфрама в конденсированных средах» Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова. Отсюда и то внимание, которое уделяется в ней проблемам аналитического определения Mo и W. При решении этой задачи на основе систем Mn(Fe,Co)Mo(W)O<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> методом термogravиметрии был выявлен эффект массообмена между указанными системами и средой – явление, установление генезиса, механизма его проявления



и путей учета при идентификации молибдатов и вольфраматов поливалентных d-элементов явилось целью настоящего исследования. Ее достижение основано на законах термодинамики, кинетики топочимических реакций, стехиометрии с привлечением данных высокотемпературной химии соединений Mo и W и представлений теории поляризации ионов. В частности, в ней в рамках теоретических представлений термодинамики и стехиометрии дано полное энергетико-химическое описание обменных процессов в системах  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4-Na_2CO_3$  как химических превращений, к которым, несомненно, приложим принципы и идеи теории кинетики топочимических реакций. На основе этих представлений разработана методология обоснованного выбора той реакции из серии ожидаемых при термическом разложении  $Mn(Fe,Co)Mo(W)O_4$  карбонатом натрия при данной темпера-

туре процесса, протекание которой абсолютно достоверно в данных физико-химических условиях: эта та, у которой кажущиеся предельные экспериментальная и теоретическая потери  $CO_2$  совпадают. Предложены весьма простые соотношения обработки теоретического и экспериментального материала, а также идентификации молибдатов и вольфраматов поливалентных d-элементов.

Наряду с изложенным, насколько известно нам, описание особенностей реакций молибдатов и вольфраматов поливалентных d-элементов с карбонатом натрия в том виде и объеме, каком оно дано в настоящей работе, в научной литературе отсутствует. В этом отношении представленный в настоящей работе материал, на наш взгляд, отличается новизной. Кроме того, материал работы может составить научную основу обоснования механизма процесса вскрытия вольфрамитовых концентратов спеканием с содой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. *Металлургия редких металлов*. М.: Metallurgiya. 1991. 432 с.
2. Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л., Шурдумов Б.К. Твердофазный синтез молибдата меди (II) на основе системы  $CuSO_4 - Na_2CO_3 - MoO_3$ . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 8. С. 30-38.
3. Шурдумов Г.К., Унежева З.Х., Карданова Ю.Л. Разработка рационального способа синтеза вольфрамата цинка в расплавах системы  $(K_2WO_4-KCl)_{эвт.}-ZnSO_4 (K,Zn/Cl,SO_4,WO_4)$ . *Расплавы*. 2015. № 2. С. 101-112.
4. Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л., Буздов К.А. Твердофазный синтез вольфрамата меди (II) на основе системы  $CuSO_4 - Na_2CO_3 - WO_3$ . *Химия в интересах устойчив. развития*. 2015. Т. 23. С. 291-298.
5. Шурдумов Г.К., Тлихураева М.М., Карданова Ю.Л., Шурдумов Б.К. Твердофазный синтез молибдата хрома (II) на основе системы  $Cr_2(SO_4)_3 - Na_2CO_3 - MoO_3$ . *Химия в интересах устойчив. развития*. 2016. Т. 24. С. 805-810.
6. Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л. Химическая эволюция систем типа  $MeSO_4-Na_2CO_3-Mo(W)O_3$  при их термической обработке и разработка на их основе обобщенного оптимизированного способа синтеза молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства (Me-d-элемент). *Изв. Каб.-Балк. гос. ун-та*. 2016. Т. 6. № 2. С. 63-71.
7. Shurdumov G.K., Cherkesov Z.A., Bgenikova F.I., Useeva S.M. Solid phase synthesis of nanocrystalline molybdate iron (III) from the system  $Fe_2(SO_4)_3-Na_2CO_3-MoO_3$ . *Danich Sci. J.* 2018. N 10. P. 10-17.
8. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. *Физическая химия*. М.: Высш. шк. 2006. 528 с.
9. Болдырев В.В. *Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ*. Томск: Изд-во Томск. ун-та. 1958. 332 с.
10. Шостак Я. *Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ*. М.: Мир. 1987. 456 с.
11. *Неорганическая химия*. Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т.1. *Физико-химические основы неорганической химии*. М.: Издательский центр «Академия». 2004. 340 с.

## REFERENCES

1. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgy of rare metals*. M.: Metallurgiya. 1991. 432 p. (in Russian).
2. Shurdumov G.K., Kardanova Yu.L. Shurdumov B.K. Solid phase synthesis of copper molybdate (II) on the basis of the system  $CuSO_4 - Na_2CO_3 - MoO_3$ . *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 8. P. 30-38 (in Russian).
3. Shurdumov G.K., Unezheva Z.H., Kardanova Yu.L. Development of a rational method for the synthesis of zinc tungstate in melts of the system  $(K_2WO_4-KCl)_{эвт.}-ZnSO_4 (K,Zn/Cl,SO_4,WO_4)$ . *Raspilavy*. 2015. N 2. P. 101-112 (in Russian).
4. Shurdumov G.K., Kardanova Yu.L., Buzdov K.A. Solid-phase synthesis of tungstate of copper (II) based on the system of  $CuSO_4 - Na_2CO_3 - WO_3$ . *Khim. Interesakh Ust. Razv.* 2015. V. 23. P. 291-298 (in Russian).
5. Shurdumov G.K., Tlikhuraeva M.M., Kardanova Yu.L., Shurdumov B.K. Solid-phase synthesis of molybdate of chromium (II) on the basis of  $Cr_2(SO_4)_3 - Na_2CO_3 - MoO_3$ . *Khim. Interesakh Ust. Razv.* 2016. V. 24. P. 805-810 (in Russian).
6. Shurdumov G.K., Kardanova Yu.L. Chemical evolution of systems such as  $MeSO_4-Na_2CO_3-Mo(W)O_3$  with their heat treatment and development on their basis of the generalized optimized method for the synthesis of molybdates and tungstates of the d-family (M-d-element). *Izv. Kab.-Balk. Gos. Un-ta*. 2016. V. 6. N 2. P. 63-71 (in Russian).
7. Shurdumov G.K., Cherkesov Z.A., Bgenikova F.I., Useeva S.M. Solid phase synthesis of nanocrystalline molybdate iron (III) from the system  $Fe_2(SO_4)_3-Na_2CO_3-MoO_3$ . *Danich Sci. J.* 2018. N 10. P. 10-17.
8. Stromberg A.G., Semchenko D.P. *Physical chemistry*. M.: Vyssh. Shk. 2006. 528 p. (in Russian).
9. Boldyrev V.V. *The methods of studying the kinetics of thermal decomposition of solids*. Tomsk.: Izd-vo Tomsk. Un-ta 1958. 332 p. (in Russian).
10. Shostak J. *Theory of thermal analysis. Physical and chemical properties of solid inorganic substances*. M.: Mir. 1987. 456 p. (in Russian).

12. Хьюй Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия. 1987. 696 с.
13. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия. 1973. 688 с.
14. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир. 1972. 871 с.
15. Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х. Синтез в расплавах системы  $(K_2WO_4-KCl)_{эвт} - NiSO_4 (K,Ni/Cl,SO_4,WO_4)$  вольфрамата никеля в высокодисперсном состоянии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 11-15.
16. Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х., Шурдумов Б.К. Синтез вольфрамата кобальта в расплавах системы  $(K_2MoO_4-KCl)_{эвт} - CoSO_4$ . *Журн. неорг. химии*. 2010. Т. 55. № 9. С. 1568-1572.
11. Inorganic chemistry. Ed. by Yu. D. Tretyakov. V. 1. Physico-chemical bases of inorganic chemistry. M.: Academiya. 2004. 340 p. (in Russian).
12. Hugh J. Inorganic chemistry. The structure of matter and reactivity. M.: Khimiya. 1987. 696 p. (in Russian).
13. Nekrasov B.V. Principles of general chemistry. V. 2. M.: Khimiya. 1973. 688 p. (in Russian).
14. Ripan R., Chetyanu I. Inorganic chemistry. V. 1. M.: Mir. 1972. 871 p. (in Russian).
15. Shurdumov G.K., Tlimakhova E.H. Synthesis in the melts of the system  $(K_2WO_4-KCl)_{эвт} - NiSO_4 (K,Ni/Cl,SO_4,WO_4)$  the tungstate of nickel in a highly dispersed state. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 11. P. 11-15 (in Russian).
16. Shurdumov G.K., Tlimakhova E.H., Shurdumov B.K. Synthesis of cobalt in tungstate melts  $(K_2MoO_4-KCl)_{эвт} - CoSO_4$ . *Zurn. Neorg. Khim.* 2010. V. 55. N 9. P. 1568-1572 (in Russian).

*Поступила в редакцию 14.02.2018  
Принята к опубликованию 06.11.2018*

*Received 14.02.2018  
Accepted 06.11.2018*