

*А.Т. ШОИНБАЕВ, Н.Г. ЛОХОВА, А.Ж. КОШКУНОВА, Э.А. ПИРМАТОВ, Л.Б. ЕРЖАНОВА*

## **ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ**

Электродиализ растворов вольфрамата натрия рассматривается нами как один из возможных этапов на пути получения соединений вольфрама повышенной чистоты. Для применения этого метода важным условием является исследование сложных промышленных растворов вольфрамата натрия и изучение их электрических свойств.

Определение удельной электропроводности относится к числу наиболее чувствительных методов физико-химического исследования, с помощью которого можно выяснить природу растворов и процессы, протекающие в них.

В работе использовали растворы, полученные после щелочного выщелачивания вольфрамитового концентрата и раствор водного выщелачивания спека вольфрамитового концентрата с кар-

бонатом натрия. Модельным служил водный раствор вольфрамата натрия марки «хх».

Исследование вольфрамосодержащих растворов проводили методом ИК-спектроскопического анализа и измерением электропроводности. Состав исследуемых растворов приведен в таблице.

Техника ИК-измерений: спектры растворов получены на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370 CS!» в спектральном диапазоне 4000-250  $\text{cm}^{-1}$  от капиллярных слоев растворов в окнах KRS-5. Приставка для эксперимента: Transmission E.S.P.

Проба №1. В интегральном спектре (рис. 1) наблюдаются полосы поглощения валентных  $\nu(\text{OH}) - 3412 \text{ cm}^{-1}$ , деформационных  $\delta(\text{OH}) - 1648 \text{ cm}^{-1}$  и либрационных  $\nu_{\text{L}} \text{H}_2\text{O}$  с максимумом при волновом числе  $682 \text{ cm}^{-1}$  колебаний молекуларной воды [1]. На фоне широкой полосы либ-

**Состав вольфрамсодержащих растворов**

№ пробы	Растворы вольфрамата натрия	Содержание компонентов, моль/дм <sup>3</sup>			
		W	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Si
1.	Модельный	0,80	0,75	–	–
2.	Содо-щелочной	0,60	0,81	0,43	–
3.	Щелочной	0,95	1,90	0,06	0,07
4.	Щелочной	0,44	8,25	0,06	0,06

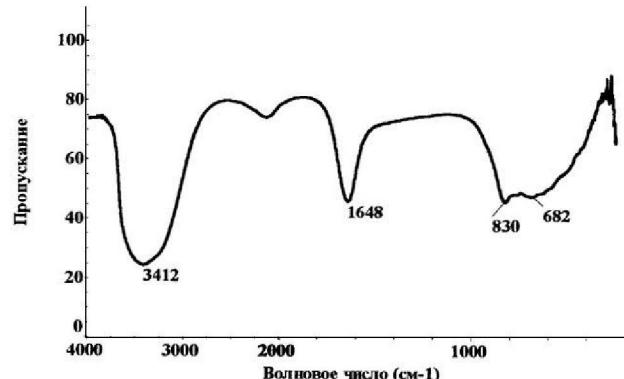


Рис. 1. Инфракрасный спектр пробы 1

рационных колебаний молекулярной воды при волновом числе 830 см<sup>-1</sup> зафиксирована полоса валентных колебаний  $\nu_3(F_2)$  иона  $[WO_4]^{2-}$ .

Проба №2. В интегральном спектре (рисунок 2) наблюдаются полосы поглощения валентных  $\nu(OH)$  – 3416 см<sup>-1</sup>, деформационных  $\delta OH$  – 1651 см<sup>-1</sup> и либрационных  $\nu_L H_2O$  с максимумом при волновом числе 685 см<sup>-1</sup> колебаний молекулярной воды [1]. Отмечается присутствие в растворе карбонат-иона  $\nu_3 CO_3^{2-}$  – 1398 см<sup>-1</sup> и силикат-иона  $\nu_{as} SiO_4$  – 1102 см<sup>-1</sup> [2]. На фоне широкой полосы либрационных колебаний молекулярной воды при волновом числе 830 см<sup>-1</sup> зафиксирована полоса валентных колебаний иона  $\nu_3(F_2)$  иона  $[WO_4]^{2-}$  [1].

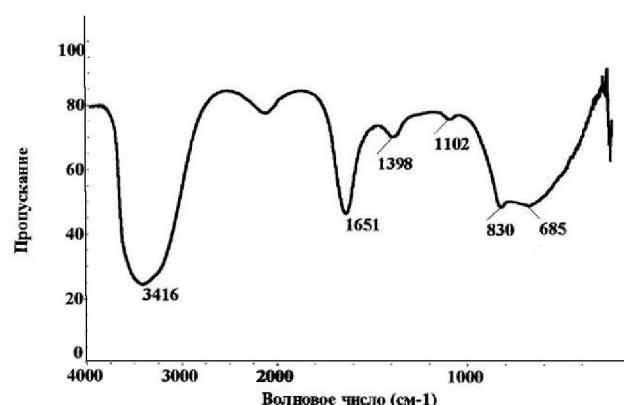


Рис. 2. Инфракрасный спектр пробы 2

Проба №3. В интегральном спектре (рис. 3) наблюдаются полосы поглощения валентных  $\nu(OH)$  – 3414 см<sup>-1</sup>, деформационных  $\delta OH$  – 1655 см<sup>-1</sup> и либрационных  $\nu_L H_2O$  с максимумом при волновом числе 681 см<sup>-1</sup> колебаний молекулярной воды. Отмечается присутствие в растворе карбонат-иона  $\nu_3 CO_3^{2-}$  – 1397 см<sup>-1</sup> и силикат-иона  $\nu_{as} SiO_4$  – 1101 см<sup>-1</sup>. На фоне широкой полосы либрационных колебаний молекулярной воды при волновом числе 831 см<sup>-1</sup> зафиксирована полоса валентных колебаний иона  $\nu_3(F_2)$  иона  $[WO_4]^{2-}$ .

Проба №4. В спектре на рисунке 4 зафиксированы полосы поглощения валентных  $\nu(OH)$  – 3339, 2937 см<sup>-1</sup>, деформационных  $\delta OH$  – 1655 см<sup>-1</sup> и либрационных  $\nu_L H_2O$  с максимумом при вол-

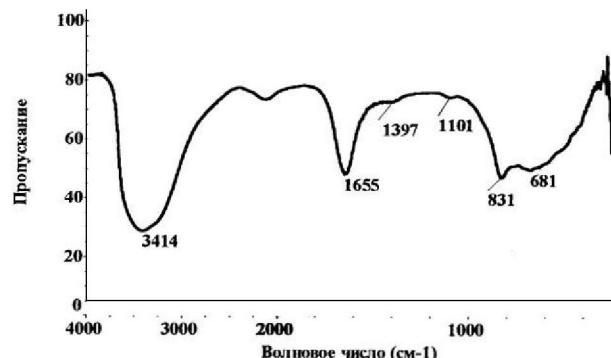


Рис. 3. Инфракрасный спектр пробы 3

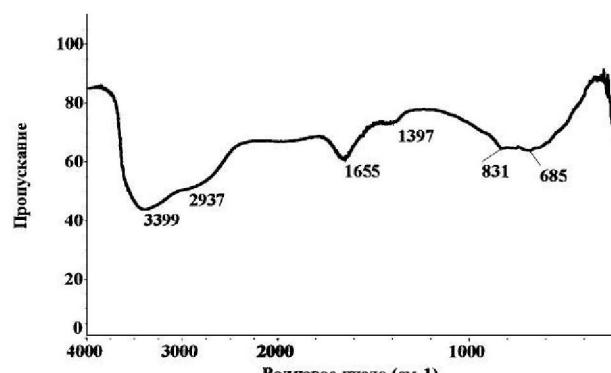


Рис. 4. Инфракрасный спектр пробы 4

новом числе  $685 \text{ см}^{-1}$  колебаний молекулярной воды. В отличие от проб №№1-3 в спектре пробы №4 присутствует плечо на контуре полосы поглощения валентных колебаний OH при волновом числе  $2937 \text{ см}^{-1}$ , которое относится к моногидрату гидроксида натрия  $\text{HO}-\text{HOH} (\text{H}_3\text{O}_2^-)$  поглощение в этом диапазоне характерно для растворов NaOH [3]. ИК-спектр пробы №4 отличается от приведенных спектров проб №№ 1-3 интенсивностью полос, уменьшается интенсивность полос валентных, деформационных и либрационных колебаний воды и валентных колебаний  $v_3(\text{F}_2)$  иона  $[\text{WO}_4]^{2-}$  с максимумом при волновом числе  $831 \text{ см}^{-1}$ . В спектре обнаруживается полоса поглощения иона  $[\text{CO}_3]^{2-} - 1397 \text{ см}^{-1}$ .

Электропроводность растворов электролитов весьма чувствительна к качественным изменениям структуры раствора. На рисунке 5 представлена зависимость  $\lg \alpha$  от  $1/T$  для растворов таблицы.

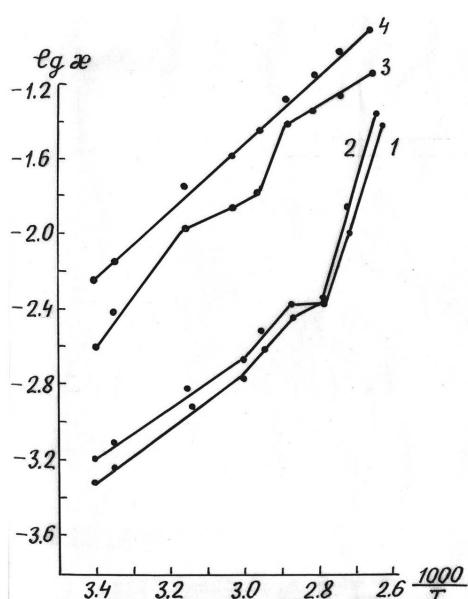
На кривых 1-3 заметен перелом, отвечающий температурам  $45-55^\circ\text{C}$ . Известно [4], что изменение электропроводности водных растворов в интервале  $40-50^\circ\text{C}$  связано с изменением структуры воды, а именно, разрушением ее квазикристаллической тетраэдрической структуры и образованием структуры с плотной упаковкой.

В водном растворе вольфрамата натрия существуют сложные комплексные ионы – аква-поливольфраматы [5]. Изменение электропроводности с ростом температуры при  $55-75^\circ\text{C}$ , вероятно, зависит от межмолекулярного и ионного взаимодействия, что связано с частичной дегидратацией вольфрамат-ионов, а на участке  $85-105^\circ\text{C}$  – дегидратацией гидроксид-ионов, что приводит к резкому повышению электропроводности растворов (рис. 5, кр. 1-2).

В щелочном растворе №3 (таблица) возможно одновременное присутствие паравольфрамата  $[\text{W}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$  и гетерополианионов  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ .

В интервале температур  $45-75^\circ\text{C}$  происходят стадийные изменения структурных единиц раствора.

При нагревании паравольфраматы образуют нормальные вольфраматы, а гетерополианионы превращаются в анионы ненасыщенного ряда. Изменение электропроводности отражает тенденцию к разрушению полимеров, дегидратацию ионов, и, как следствие, ее увеличению (рис. 5, кр. 3).



1-4 соответствует растворам 1-4 таблицы.

Рис. 5. Зависимость  $\lg \alpha$  от  $1/T$

Электропроводность растворов представляет собой направленный активированный переход ионов среди молекул растворителя. Согласно теории абсолютных скоростей, скорость диффузии или миграции ионов определяется структурой ближнего порядка [6].

Гидроксида натрия в растворе 4 (таблица) содержится почти в 20 раз больше, чем вольфрама и, поэтому он определяет величину электропроводности раствора, кроме того, в концентрированных растворах едкого натра ионы разрушающие действуют на квазикристаллическую структуру воды, что обусловило отсутствие изломов на кривой зависимости  $\lg \alpha$  от температуры (рисунок 5, кр. 4).

Таким образом, наблюдаемые различия в электропроводности растворов вольфрама натрия в значительной степени зависят от солевого фона раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1996. 340 с.
2. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., 1968. 347 с.
3. Копылова Е.А., Ни Л.П. Инфракрасная спетрофотометрия в исследованиях процессов глиноземного производства. Алма-Ата: НАука, 1987. 264 с.
4. Памфилов А.В., Долгая О.М. Электропроводность водных растворов электролитов в зависимости от темпе-

туры и ее связь со структурой воды //Журнал физической химии. 1963. Т. 3, вып. 8. С. 1800-1804.

5. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976. 240 с.

6. Глесстон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Иностранная литература, 1948. 496 с.

### **Резюме**

Вольфрам концентраты, сілті, натрий карбонаты, қолданған компонент температурасының, натрий вольфраматы ерітіндісінің электроөткізгіштігіне және құрылымына әсер етуі анықталды.

### **Summary**

Sodium tungsten solutions electroconductivity is one of critical physiochemical characteristics. Studies of specific conductance of sodium tungsten solutions acidified up to different pH values with hydroxonium ions in the membrane electrolyzer have enabled to identify limits of specified electroconductivity variations, which correspond to degrees of sodium substitution with hydrogen and control formation of different tungsten acid salts and tungsten isopolyacids.

*Поступила 3.12.2007 г.*