

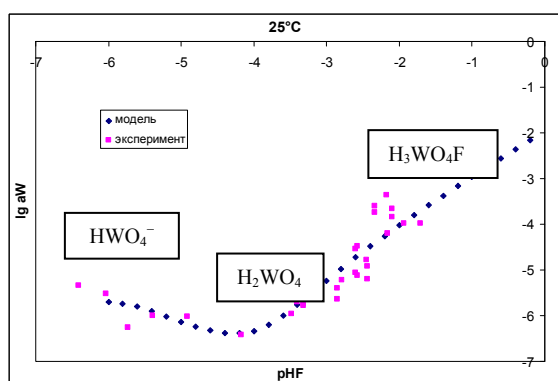
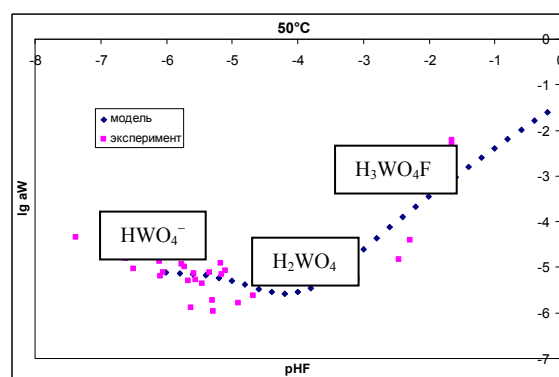
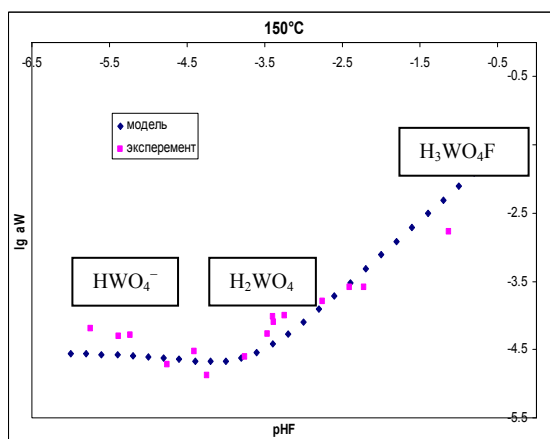
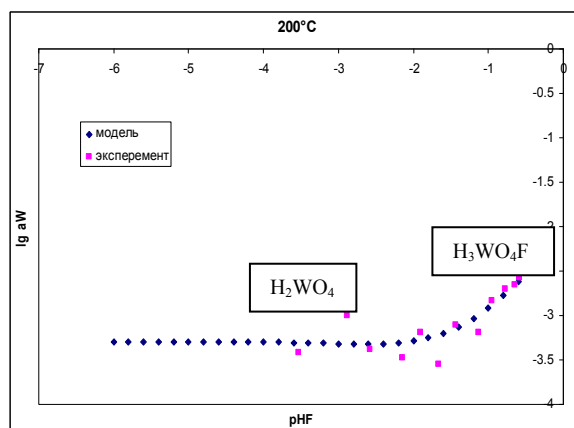
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ HF В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 25-200°C

Сысоев И.А., Бычков А.Ю. (геол. ф-т МГУ)

bychkov@geol.msu.ru; тел.: (495) 939 12 39

Ключевые слова: *вольфрам, формы переноса, комплексообразование*

Проведено экспериментальное исследование растворимости вольфрамовой кислоты в водных растворах фтористого водорода при 25, 50, 150 и 200°C. Опыты при 25 и 50°C проводились в полипропиленовых флаконах, в которые помещали навеску H_2WO_4 и раствор плавиковой кислоты с концентрацией 10^{-6} - 10^{-1} моль/кг. Для 150 и 200°C использовались автоклавы с тефлоновыми вкладышами в которые также помещали навеску WO_3 и раствор HF различной концентрации. Установление равновесия определялось кинетической серией и для 25 и 50°C составило 40 суток, а для 150 и 200°C - 7 и 4 суток соответственно. После завершения опыта растворы фильтровались через 22 μ м мембранный фильтр, в них определялись pH и активность F^- с помощью ионоселективных электродов (для 25 и 50°C) или термодинамического расчета по условиям загрузки опыта (для 150 и 200°C). Концентрации вольфрама в растворах определялись колориметрическим методом по окраске роданидного комплекса в солянокислой среде. По активности фторид-иона и pH раствора была рассчитана активность частицы HF(aq). Результаты опытов вместе с результатами моделирования сведены в рис.1-4. Моделирование производилось с помощью программного комплекса HCh с использованием модуля Optima [3].

**Рис.1.** Растворимость вольфрамовой кислоты в растворах HF при 25°C**Рис.2.** Растворимость вольфрамовой кислоты в растворах HF при 50°C**Рис.3.** Растворимость вольфрамовой кислоты в растворах HF при 150°C**Рис.4.** Растворимость вольфрамовой кислоты в растворах HF при 200°C

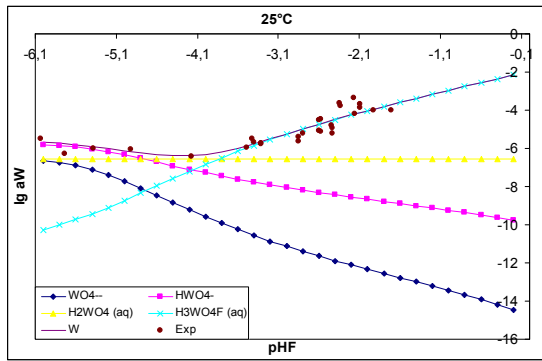


Рис.5. Формы вольфрамовой кислоты в растворах HF при 25°C

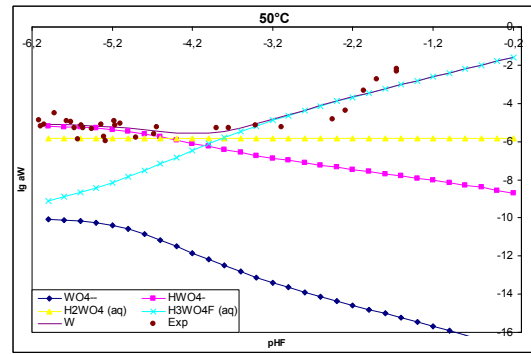


Рис.6. Формы вольфрамовой кислоты в растворах HF при 50°

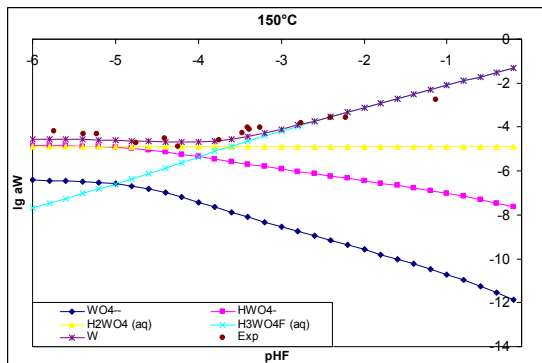


Рис.7. Формы вольфрамовой кислоты в растворах HF при 150°C

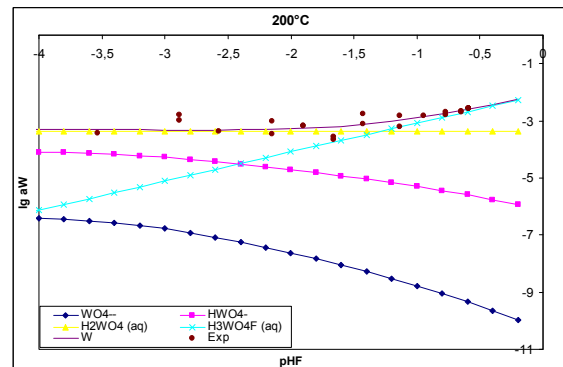


Рис.8. Формы вольфрамовой кислоты в растворах HF при 200°C

Как показано на рисунках, при низких значениях рНF растворимость вольфрамовой кислоты задается в различной степени диссоциации: H_2WO_4 , HWO_4^- и WO_4^{2-} . Причем, HWO_4^- и WO_4^{2-} отвечают за образование “полочки”, а H_2WO_4 за образование “ямы”. С повышением концентрации кислоты преобладающей формой становится фтор-вольфрамовый комплекс – $\text{H}_3\text{WO}_4\text{F}$.

Для 25°C растворимость вольфрамовой кислоты при $\text{pHF} < -3,5$ хорошо совпадает с данными по растворимости в чистой воде и соляной кислоте [1]. При $\text{pHF} > -3,5$ наблюдается резкое увеличение растворимости при добавлении HF. Предполагаемая форма переноса: $\text{HWO}_3\text{F}(\text{aq})$. Поскольку термодинамические свойства вольфрамовой кислоты надежно не известны, рассчитаем константу реакции:



В работе [2] для реакции (1) кинетическим методом были получены значения $\lg K_1 (298 \text{ K}) = 3,1; 3,04; 2,86$ для нескольких значений рН и ионной силы 0,2. Наши данные близки к этим результатам.

При 50°C наблюдаемая картина аналогична 25°C, разве что область преобладания $\text{H}_3\text{WO}_4\text{F}$ покрыта не несколькими, а всего одной серией опытов. По этим данным также определена константа равновесия для реакции (1): $\lg K_1 (323 \text{ K}) = 2,9 \pm 0,14$.

Для температур 150 и 200°C мы не могли контролировать активность $\text{HF}(\text{aq})$ и рН, поэтому величины были получены расчетным путем с использованием программы NCh (автор Ю.В.Шваров) [3] по общей концентрации плавиковой кислоты в растворе. Результаты показали зависимость растворимости вольфрамовой кислоты сходную с низкотемпературными опытами (рис.3,4). Также как и для них наблюдается две принципиальные области: первая – при малых значениях рНF где растворимость мало изменяется с увеличением концентрации HF, это область преобладания вольфрамовой кислоты в разной степени диссоциации и вторая область на которой растворимость линейно растет при добавлении HF - это область преобладания $\text{H}_3\text{WO}_4\text{F}$. Для этих температур также оценена константа равновесия для реакции (1): $\lg K_1 (423$

$K) = 3,9 \pm 0,38$ и $\lg K_1 (473 \text{ K}) = 3,1 \pm 0,14$ и рассчитаны значения свободной энергии Гиббса (табл.1.).

Таблица 1

Свободные энергии образования форм вольфрама ($G_{T, p=\text{sat}}$ кДж/моль)

частица \ температура	298 К	323 К	423 К	473 К
$\text{H}_2\text{WO}_4(\text{aq})$	-963,7	-970,5	-983,6	-1002,3
$\text{HWO}_4^-(\text{aq})$	-936,5	-941,0	-948,7	-959,6
$\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})$	-900,1	-901,5	-893,3	-901,8
$\text{HWO}_3\text{F}(\text{aq})$	-1290,2	-1299,3	-1326,9	-1333,4

На прямую корреляцию содержаний вольфрама и фтора и концентрирование вольфрама во фторидной фазе расплава указали Е.Н.Граменицкий и др [4]. Для гидротермальных растворов наряду с натриевым комплексом важной является форма $\text{HWO}_3\text{F}(\text{aq})$, которая имеет подчиненное значение для Акчатау [5] и может доминировать в условиях грейзенового процесса на других месторождениях, например, таких как Иультин.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 06-05-65156, 07-05-00432

Литература

1. Бычков А.Ю., Зуйков В.В. Растворимость вольфрамовой кислоты и формы переноса вольфрама в хлоридно-натровых растворах при 25°C // Доклады Академии наук. 2005. Т. 400. № 1. С. 69.
2. Яцмирский К.Б., Прик К.Е. Комплексообразование W с некоторыми неорганическими лигандами в разбавленных растворах. // Ж. неорг. химии. 1964. т. 9. вып. 8.
3. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling. User's Guide // Australian Geol. Surv. Organization. Canberra. 1999. 56с.
4. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование) // Москва. ГЕОС. 2005.
5. Бычков А.Ю., Матвеева С.С. Термодинамическая модель формирования рудных тел жильно-грейзенного месторождения (W) Акчатау // Геохимия. 2008. № 9. С. 934-954.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-29.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна