

三氧化钨与二氯化钙的固相反应机理

杨水金 胡希定 张克立 孙聚堂* 秦子斌

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

关键词: 三氧化钨 二氯化钙 固相反应

关于 CaO 与 WO_3 及 MoO_3 的固相反应机理已有文献报道^[1,2]。Flor 等^[1]认为该反应受高价态钨离子和 O^{2-} 离子扩散所支配。Jac 等^[3]为了获得金属钨, 在 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 将 WO_3 溶解于 CaO 和 CaCl_2 中, 采用石墨电极进行熔融电解时, 发现有 WO_2Cl_2 生成。但有关 CaCl_2 与 WO_3 及 MoO_3 的固相反应未见报道。本工作用热分析法研究了 CaCl_2 与 WO_3 固相反应过程, 用粉末 X 射线衍射对反应产物进行了表征, 探讨了该固相反应机理。

实 验

按等摩尔比称取一定量的 WO_3 与无水 CaCl_2 , 在干燥箱内研磨均匀, 装入磁舟, 在室温下放入设置于管式炉中的反应管内, 先以 100ml/min 的氮气驱除反应管中的空气, 然后在控温仪的控制下缓慢升温至 800°C , 恒温 1.5 小时, 收集反应气相沉积物及固相残留物。固相残留物用蒸馏水洗净、烘干, 得到白色固体生成物。

用 Shimadzu DT-40 型热分析仪分别测定 WO_3 与 CaCl_2 反应的 TG 和 DTA 曲线: 在热天平上称取 20mg 等摩尔比的 WO_3 和 CaCl_2 的均匀混合物样品, 于 40ml/min 的氮气中, 以 20°C/min 的升温速率从室温升至 900°C 。

在 Rigaku D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪上用 Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射测定反应产物的结构。测定条件为: 管压 40kV, 管电流为 50mA。

结 果 与 讨 论

在 540°C 以上, WO_3 与无水氯化钙反应有大量的白色烟雾生成, 沉积物为浅黄色粉末。粉末 X 射线衍射数据表明气相沉积物属正交晶系的 WO_2Cl_2 。粉末衍射数据列于表 1。计算的晶格参数为 $a = 0.3888$, $b = 1.3885$, $c = 0.3853\text{ nm}$, 衍射条件为 oko , $k = 2n$; hko , $h+k = 2n$; okl , $k+l = 2n$; hol , $h+l = 2n$; hkl , $h+k+l = 2n$, 属 I 空间群, 与 PDF 卡片 23-

1450 结晶学数据一致。白色固体生成物为四方晶系 CaWO_4 ，晶格参数 $a = 0.5254$ ， $c = 1.1386\text{nm}$ ，属 $I4_1/a$ 空间群，结果与 PDF 卡片 6—210 结晶学数据一致。由此确定该固相反应的产物为 CaWO_4 和 WO_2Cl_2 。

表 1 WO_2Cl_2 的 X 射线粉末衍射数据

Table 1 X-Ray Powder Diffraction Data of WO_2Cl_2								
$d_{\text{exp.}}$ (nm)	I/I_1	$d_{\text{calc.}}$ (nm)	h	k	l	$d_{\text{exp.}}$ (nm)	I/I_1	$d_{\text{calc.}}$ (nm)
0.6964	100	0.69425	0	2	0			
0.3744	1	0.37438	1	1	0	0.17360	12	0.17356
0.3714	1	0.37129	0	1	1			0.13385
0.3474	48	0.34713	0	4	0	0.13886	3	0.13385
0.27395	<1	0.27368	1	0	1	0.12003	<1	0.12006
0.23143	43	0.23142	0	6	0	0.11567	3	0.11571
0.22607	1	0.22597	1	5	0	0.09915	1	0.09918
		0.17671	1	6	1			
0.17672	1	0.17669	1	7	0			

WO_3 和 CaCl_2 反应的 TG 和 DTA 曲线由图 1 和图 2 示出。由 TG 曲线看出，从 543℃ 开始急剧失重，在 756℃ 以后重量基本恒定，失重率为 42.0%。差热分析结果表明各反应过程均为吸热反应。在 DTA 曲线上于 540℃ (弱) 和 605℃ (较强) 处有两个较宽的吸热峰，前者相应于 WO_3 的离子化和离子扩散过程，后者相应于 WO_2Cl_2 的升华过程，在 763℃ 处有一锐而强的吸热峰，对应于过量 CaCl_2 的熔化过程。 CaCl_2 的熔化位于 WO_2Cl_2 生成反应结束之后，可见该反应纯属固相反应。

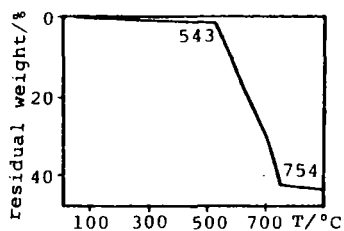
图 1 WO_3 与 CaCl_2 反应的 TG 曲线

Fig.1 TG curve for the reaction of WO_3 with CaCl_2

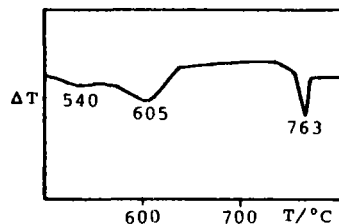
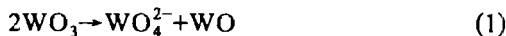
图 2 WO_3 与 CaCl_2 反应的 DTA 曲线

Fig.2 DTA curve for the reaction of WO_3 with CaCl_2

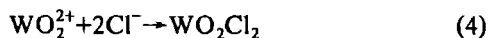
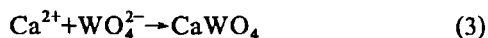
根据以上结果，推测 WO_3 与 CaCl_2 的反应机理如下：在 WO_3 晶体中，W 与六个氧原子配位，W—O 键有三对不等的键长，其值分别为 0.172~0.185，0.185~0.192 和 0.201~0.216nm^[4]。在较高的温度下， WO_3 吸收能量后，键长较长的 W—O 键断裂，形成 WO_4^{2-} 和 WO_2^{2+} 离子：



与此同时， CaCl_2 以 Ca^{2+} 和 Cl^- 形式在反应体系中扩散^[5]。



这样, Ca^{2+} 离子就与体系中的 WO_4^{2-} 离子结合生成稳定的 CaWO_4 , 而 Cl^- 离子则与体系中的 WO_2^{2+} 结合生成易挥发的 WO_2Cl_2 :



综上所述, WO_3 与 CaCl_2 固相反应的总反应为



由于 WO_2Cl_2 以气体形式逸出而离开反应相, 使反应很容易进行到底。

参 考 文 献

- [1] Flor, G. et al., *Z.Naturforsch.*, **32A**(2), 160(1977).
- [2] Flor, G. et al., *Z.Naturforsch.*, **34A**(3), 394(1979).
- [3] Jae Won Kim, et al., *Daehan Hwahak Hwojee*, **10**(1), 32(1966).
- [4] Loopstra, B.O., Boldrini, P., *Acta Crystallogr.*, **21**, 158(1966).
- [5] 日本化学会编, 董万堂、董绍俊译, 无机固态反应, 科学出版社, p.86(1985).

STUDY ON THE SOLID STATE REACTION OF TUNGSTEN TRIOXIDE AND CALCIUM CHLORIDE

Yang Shuijin Hu Xiding Zhang Keli Sun Jutang Qin Zibin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

The solid state reaction of WO_3 with CaCl_2 has been studied by the method of thermal analysis. The chemical behavior of reaction process was indicated by TG and DTA curves. The reaction is governed by the diffusion of Ca^{2+} , Cl^- , WO_4^{2-} , WO_2^{2+} ions, CaWO_4 and WO_2Cl_2 are formed. The reaction products were characterized by powder X-ray diffraction method.

Keywords: tungsten trioxide calcium chloride solid state reaction