

УДК 549.76;546.1.74; 541.452

Ф.Г.ПАЯН, Л.В.АДАМЯН

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ВОЛЬФРАМАТ КОБАЛЬТА — МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ — ВОДА

Труднорастворимые вольфраматы кобальта (II) и никеля (II) находят применение в квантовых генераторах оптического диапазона в качестве катализаторов, красящих пигментов и т.д. Представляет интерес изыскание новых путей синтеза данных вольфраматов и исследование их свойств, в частности, их взаимодействия с минеральными кислотами.

Цель данной работы изучить зависимость растворимости вольфрамата кобальта (II) в серной, соляной и азотной кислотах от концентрации кислоты, температуры процесса, исходного количества вольфрамата. Исследование велось с применением метода математического планирования эксперимента. Выбор метода математического планирования позволил максимально сократить число необходимых опытов и получить качественную информацию о процессе взаимодействия, недоступную при однофакторном эксперименте. Полученные в результате математической обработки формулы позволяют априорно рассчитать растворимость вольфрамата кобальта в вышеперечисленных кислотах в исследованных интервалах факторов.

Исследуемый вольфрамат кобальта (II) был синтезирован из водных растворов $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и $CoCl_2$ марки «х.ч.»

При постановке опытов был принят план 2^3 полного факторного эксперимента плюс один в центре плана, так как растворимость исследовалась в зависимости от трех факторов.

Связь между кодовым и натуральным выражением факторов задается уравнением

$$X_i = \frac{\bar{X} - X_0}{\delta}, \quad (1)$$

где \bar{X} — натуральное выражение фактора, X_0 — значение фактора в нулевом уровне, δ — интервал варьирования (табл.1).

Зависимость растворимости от указанных факторов по приведенной методике выражается уравнением

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (2)$$

в кодированных переменных и

$$P = B_0 + B_1 C + B_2 t + B_3 q + B_{12} Ct + B_{13} Cq + B_{23} tq + B_{123} C tq \quad (3)$$

в натуральных.

Опыты ставились по следующей методике. К соответствующему количеству вольфрамата кобальта добавлялось 20 мл определенной кислоты требуемой концентрации (табл.1). Для проверки воспроизводимости параллельно ставилась вторая серия опытов. Пробирки со смесью плотно закрывались и устанавливались в качалке, помещенной в термостат.

Температура в термостате регулировалась соответственно плану

опыта (табл.1). После 48-часового встряхивания проводился химический анализ жидкой фазы на содержание Co^{2+} . Анализ выполнялся комплекснометрическим методом с применением в качестве индикатора мурексид [3]. Принятая методика обеспечивает точность определения, равную 0,2%. Результаты опытов выражались в процентах от исходного количества металла (табл.3).

Уровни и интервалы варьирования факторов

Таблица 2

Интервал варьирования и уровень факторов	Обозначения уровней	факторы			
		$C, г - экв/моль$	$t^{\circ}C$	$q, г$	
		X_1	X_2	X_3	
			H_2SO_4	HCL, HNO_3	
нулевой уровень (в центре плана)	$X_0=0$	2,5	50	40	0,3
интервал варьирования	δ	2,0	30	20	0,2
нижний уровень	$X_i = -1$	0,5	20	20	0,1
верхний уровень	$X_i = +1$	4,5	80	60	0,5

Примечание. Опыты ставились согласно матрице плана эксперимента (табл.2) [1,2].

Матрица плана опытов

Таблица 2

№ пп	Факторы							
	X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$
1	+	-	-	-	+	+	-	-
2	+	+	-	-	-	-	+	+
3	+	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	-
7	+	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+
9	+	0	0	0	0	0	0	0

Проверка воспроизводимости по критерию Кохрана показала, что процессы воспроизводимы, после чего были рассчитаны коэффициенты регрессии (формула 1, табл.4).

Далее, с помощью критерия Стьюдента производилась оценка значимости коэффициентов регрессии. Исключив незначимые коэффициенты (табл.4), переходим от кодированных переменных к натуральным. Переходные формулы для факторов C, t, q имеют следующий вид:

$$X_1 = \frac{C - 2,5}{2},$$

$$X_2 = \frac{t - 50}{30} \quad \text{для } H_2SO_4,$$

$$X_2 = \frac{t - 40}{20} \quad \text{для } HCL \text{ и } HNO_3,$$

$$X_3 = \frac{q - 0,3}{0,2}.$$

Таблица 3
Результаты опытов по определению растворимости вольфрамата кобальта в минеральных кислотах

Кислоты	№опр.	Y_1	Y_2	\bar{y}_3	S_y^{-2}	\hat{y}	$/\hat{y}-\bar{y}/^2$
HCl	1	65,073	83,293	74,18	30,49	75,35	1,37
	2	85,90	93,70	89,80	30,49	82,58	52,19
	3	62,47	67,68	65,07	13,55	68,46	11,45
	4	57,26	59,87	58,57	3,39	61,23	7,11
	5	47,89	47,89	47,89	0,00	47,24	0,42
	6	62,47	57,23	59,87	13,71	54,47	29,16
	7	56,23	62,47	59,35	19,51	68,59	85,38
	8	68,72	60,39	65,55	34,69	61,36	10,17
	9	55,53	60,74	58,13	13,55		
H ₂ SO ₄	1	44,25	44,25	44,25	0,00	42,04	4,90
	2	57,26	46,85	52,06	108,39	42,04	100,42
	3	62,47	59,87	61,17	6,77	67,87	44,93
	4	62,47	48,93	55,70	183,20	67,87	148,08
	5	37,48	33,32	35,40	17,35	42,04	44,05
	6	37,48	35,40	36,44	4,33	42,04	31,31
	7	77,05	74,96	76,00	4,33	67,87	66,16
	8	79,13	78,09	78,61	1,08	67,87	115,28
	9	91,97	91,97	91,97	0,00		
HNO ₃	1	72,88	83,29	78,09	108,41	72,69	29,16
	2	70,30	78,09	74,18	60,95	72,69	2,24
	3	45,81	46,85	46,33	2,28	49,26	8,57
	4	46,86	44,25	45,55	6,79	49,26	13,74
	5	74,96	74,96	74,96	0,00	72,69	5,19
	6	64,55	62,47	63,51	4,33	72,69	84,18
	7	47,89	45,81	46,85	4,34	49,26	5,80
	8	56,23	60,39	58,30	17,35	49,26	81,81
	9	46,85	50,23	48,59	12,04		

Примечание. $\bar{y} = \frac{y_1 + y_2}{2}$ — среднее значение отклика, S_y^{-2} — дисперсия воспроизводимости (ошибка опыта); y — расчетное значение отклика.

Таблица 4
Значения коэффициентов уравнений регрессии в кодированных переменных

Кислоты	B_0	B_1	B_2	B_3	B_{12}	B_{13}	B_{23}	B_{123}
HCl	64,91	3,29	-3,03	-6,99	-3,61	1,01	7,06	1,92
H ₂ SO ₄	54,95	0,75	12,92	1,66	-1,46	0,16	7,78	1,85
HNO ₃	60,97	-0,58	-11,71	0,06	3,25	0,58	3,38	2,47

в натуральных переменных (значимые коэффициенты)

HCl	87,55	3,61	-0,30	-105,57	-0,09	—	1,76	—
H ₂ SO ₄	33,43	—	0,43	—	—	—	—	—
HNO ₃	84,80	—	-0,59	—	—	—	—	—

Для процессов растворения получены следующие формулы:
 $P = 87,55 + 3,61C - 0,3t - 105,57q - 0,09Ct + 1,76tq$ для HCl,
 $P = 33,43 + 0,43t$ для H₂SO₄,
 $P = 84,80 - 0,59t$ для HNO₃.

Полученные уравнения для HCl и HNO_3 носят линейный характер, а для H_2SO_4 — нелинейный.

Исследования показали, что наибольшая растворимость вольфрама кобальта установлена в соляной кислоте, наименьшая — в серной. Основным влияющим фактором на процесс растворения является температура.

Кафедра неорганической химии

Поступила 27.06.1988

ЛИТЕРАТУРА

1. **Винарский М.С., Лурье М.В.** Планирование эксперимента в технологических исследованиях. Киев: Техника, 1975.
2. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Оптимизация экспериментов в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978.
3. **Шварценбах Г., Пршибл Р.** Комплексометрия. М.: Гос. науч. — техн. изд-во хим. литературы, 1958.

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է լուծույթից սխաթեզված կոբալտի վոլֆրամատի փոխազդեցությունը աղաթթվի, ծծմբական և ազոտական թթուների հետ, մասնավորապես, վոլֆրամատի լուծելիությունը կախված թթվի խտությունից, ջերմաստիճանից և վոլֆրամատի ելային քանակությունից:

Ուսումնասիրության համար կիրառվել է փորձի մաթեմատիկական պլանավորման մեթոդը, վոլֆրամատ-թթու ամեն մի զույգի համար դուրս են բերված հավասարումներ, որոնք հնարավորություն են տալիս հաշվարկել կոբալտի վոլֆրամատի լուծելիությունը գործոնների հետազոտված սահմաններում:

SUMMARY

The interaction of CoWO_4 (synthesized from solution) with hydrochloric, sulphuric and nitric acids has been studied. The solubility of CoWO_4 depending on the acid concentration, the temperature and the initial quantity of CoWO_4 have been investigated. For this purpose the method of mathematical planning of the experiment has been used. Equations have been derived, enabling to calculate the solubility of CoWO_4 within the investigated intervals of factors for each pair of tungstate—acid.