

зуется отрицательный заряд  $-0,065e$ , на атоме углерода данной связи локализуется отрицательный заряд  $-0,143e$ . Расчет пространственного распределения потенциалов цепи полиэтилена, допированного бромом, показывает аналогичную картину при допировании йодом (рис.).

Таким образом, возрастание на несколько порядков электронной проводимости в радиационно-обработанном полиэтилене, допированном атомами йода или брома, по нашему мнению, возникает вследствие приближения границы зоны отталкивания отрицательных зарядов к электронным оболочкам атомов цепи полиэтилена, что приводит к образованию «полевых каналов».

Данный эффект возникает из-за значительного локального увеличения величин отрицательных зарядов, локализованных на атомах углерода, находящихся в химической связи с атомами йода или брома.

### Список литературы

1. Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. — М.: Наука, 1971. — 136 с.
2. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 192 с.
3. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений // Механизмы реакций. — М.: Химия, 1986. — 248 с.
4. Фельдман В.И., Борзов С.М., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Хим. физика. — 1987. — Т. 6. — № 4. — С. 477.
5. Киселев А.Г., Мокульский М.А., Лазуркин Ю.С. // Высокомолек. соед. — 1960. — Т. 2. — № 11. — С. 1678.
6. Антонова Е.Д., Ахведиади И.Г., Словохотова Н.А. // Высокомолек. соед. — 1976. — Т. Б18. — № 11. — С. 806.
7. Тарутина Л.И., Познякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. — Л.: Химия, 1986. — 248 с.
8. Еорисов А.Т., Сельдьюгаев О.Б. // Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан. — 2005. — № 1. — С. 79.

УДК 66.021+661,643

Е.С.Мустафин

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭНТРОПИИ АРСЕНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Эксперименттік және есептеу әдістерінің көмегімен сілтілік-жер металдарының арсенаттарының жылу сақтағыштықтарының және энтропияларының өзара ұқсас нәтижелері алынды. Есептеу арқылы алынған  $C_p^0(298,15)$ ,  $S^0(298,15)$  мәліметтері тәжірибелік нәтижелермен сәйкес келеді.*

*With the help of the experimental and calculating methods that gave almost coincidental data there were obtained the results on thermal capacity and entropy of alkaline-earth metals arsenates. Calculated values of  $C_p^0(298,15)$  and  $S^0(298,15)$  coincide with those obtained experimentally.*

Неорганические соединения мышьяка — один из малоисследованных разделов в неорганической химии и цветной металлургии. Возможность удаления мышьяксодержащих соединений из технологических процессов сдерживается отсутствием данных по их физико-химическим свойствам, в частности, по их термическим и термодинамическим константам. Исследование химических и физико-химических свойств оксоарсенатов имеет важное теоретическое и прикладное значение для восполнения пробелов в знании неорганической химии мышьяксодержащих соединений, для получения арсенатов, обладающих полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими и другими свойствами, для физико-химического обоснования процессов вывода мышьяка при производстве цветных металлов, для получения новых информационных массивов, которые служат исходными базовыми материалами для загрузки в банки данных фундаментальных термодинамических констант. В то

же время исследование физико-химических свойств соединений мышьяка представляет интерес с точки зрения теоретической химии.

Из конденсированных арсенатов щелочноземельных металлов только для  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  имеется рекомендованное оценочное значение  $S^0(298,15)$ , равное  $284,5 \pm 20,9$  Дж/(моль·К) [1]. Погрешность этой величины достигает 7,3 %. Одним из наиболее подходящих методов для расчета  $S^0(298,15)$  арсенатов является система энтропийных инкрементов Кумока [2]. В таблице 4 приведены результаты расчета  $S^0(298,15)$  арсенатов по системе Кумока. Кроме того, мы также попытались оценить стандартную энтропию арсенатов с использованием других методов. С применением инкрементов оксидов щелочноземельных металлов и оксида мышьяка (V) [3] вычислены стандартные энтропии арсенатов [4] (табл. 1). Сравнение результатов, вычисленных двумя методами, показывает, что, за исключением отдельных данных, они неплохо согласуются между собой.

Нами для расчета  $S^0(298,15)$  арсенатов также разработаны альтернативные энтропийные инкременты ионов  $\text{AsO}_3^-$  и  $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$  [43–45]. Инкременты  $S^i(298,15)$  мета- и пироарсенатов щелочных металлов [42] с использованием энтропийных инкрементов катионов щелочных металлов Латимера [46] вычислили  $S^i(298,15)$   $\text{AsO}_3^{3-}$  и  $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$  для однозарядного катиона, учитывая однотипность и изоструктурность арсенатных и фосфатных ионов по схеме (на примере  $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ ):

$$\frac{S^i(298,15)\text{P}_2\text{O}_7^{4-}(\text{заряд катиона} + 1)}{S^i(298,15)\text{P}_2\text{O}_7^{4-}(\text{заряд катиона} + 2)} = \frac{S^i(298,15)\text{As}_2\text{O}_7^{4-}(\text{заряд катиона} + 1)}{S^i(298,15)\text{As}_2\text{O}_7^{4-}(\text{заряд катиона} + 2)} \quad (1)$$

Из соотношения (1) вычислили  $S^i(298,15)$   $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$  для двухзарядного катиона, равную 147,16 Дж/(моль·К). Аналогичным образом рассчитана  $S^i(298,15)$   $\text{AsO}_3^-$ , равная 64,5 Дж/(моль·К). С использованием  $S^i(298,15)$   $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  [46] и рассчитанных  $S^i(298,15)$   $\text{AsO}_3^-$  и  $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$  вычислены стандартные энтропии мета-, пиро- и ортоарсенатов (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Стандартные энтропии арсенатов, вычисленных различными методами

Арсенат	$S^0(298,15)$ , Дж/(моль·К)		
	по [42, 43]	по [41]	по схеме (1) [44, 45]
$\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$	151,5	159,3	160,8
$\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$	165,6	174,8	167,9
$\text{Sr}(\text{AsO}_3)_2$	186,0	185,8	179,2
$\text{Ba}(\text{AsO}_3)_2$	201,1	196,4	186,3
$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	180,0	182,3	210,8
$\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$	208,3	213,3	225,0
$\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_7$	249,1	235,2	247,6
$\text{Ba}_2\text{As}_2\text{O}_7$	291,1	256,5	261,8
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	208,6	224,5	254,4
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	251,0	271,0	275,7
$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$	312,1	304,0	309,6
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	375,3	335,8	330,9

Как видно из таблицы 1, полученные результаты по схеме (1) находятся в очень хорошем согласии с данными, найденными по системе Кумока, что показывает одинаковую применимость обоих методов расчета в наших условиях.

Экспериментальные данные по теплоемкостям арсенатов щелочноземельных металлов, за исключением  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$  [5–7], в литературе отсутствуют. Опыты по определению теплоемкости арсенатов кальция проведены на серийном калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15–673 К. Предел допускаемой погрешности  $\pm 10,0$  %. Время запаздывания нагревания образца до необходимой температуры регистрировалось визуально. Калориметрические опыты при каждой температуре проводились трижды, и результаты усреднялись. Ниже на рисунке и в таблице 2 приведены результаты калориметрических исследований.

Математической обработкой экспериментальных данных установлено, что температурные зависимости мольной теплоемкости арсенатов кальция описываются следующими уравнениями [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^0(\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2) = 239,99 + 170,2 \cdot 10^{-3} T - 26,70 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (298-700 \text{ К}), \quad (2)$$

$$C_p^0(\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7) = 108,15 + 298,64 \cdot 10^{-3} T + 5,95 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (298-700 \text{ К}). \quad (3)$$

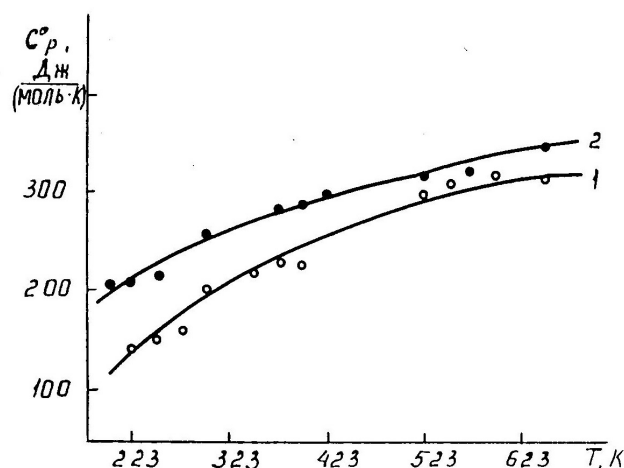


Рис. Теплоемкость арсенатов кальция: 1 —  $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ; 2 —  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные значения теплоемкости

$T, \text{K}$	$C_p(T)_{\text{уд.}}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$C_p^0(T)_{\text{мольн.}}, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	$T, \text{K}$	$C_p(T)_{\text{уд.}}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$C_p^0(T)_{\text{мольн.}}, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$
$\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$			$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$		
223	0,417	142,77	198	0,521	207,44
248	0,428	146,21	223	0,526	209,44
273	0,461	157,65	248	0,536	213,50
298,15	0,596	203,81	298,15	0,646	257,45
348	0,636	217,53	373	0,716	285,36
373	0,661	225,96	398	0,730	290,89
398	0,674	230,49	423	0,742	295,55
523	0,860	294,08	523	0,780	310,70
548	0,908	310,55	573	0,800	318,74
598	0,909	311,03	648	0,861	342,87
648	0,918	313,86	—	—	—

В связи с тем, что возможность прибора не позволяет вычислить  $S^0(298,15)$  арсенатов непосредственно из экспериментальных данных, их оценили с помощью надежных расчетных методов. Как было указано выше, наиболее приемлемой для нашего случая оказалась система термодинамических инкрементов энтропии и теплоемкости Кумока [2]. Например,  $C_p^0(298,15)$   $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  по инкрементам теплоемкости [2] равна 260,1 Дж/(моль·К), что отличается от наших экспериментальных данных всего на 1,0 %. Вычисленное значение  $S^0(298,15)$   $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  по энтропийным инкрементам Кумока равно 271,0 Дж/(моль·К) [8]. Достоверность этой расчетной величины подтверждается другими методами. Например, по методу Латимера [9] она равна 275,7 Дж/(моль·К) [9]. Учитывая максимальную погрешность, допускаемую прибором (~10,0 %), вычисленное значение  $S^0(298,15)$   $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  в данном случае вполне может служить в качестве опорного значения для расчета  $S^0(T)$  и  $\Phi^{\text{xx}}(T)$ . Аналогичным образом вычислена  $S^0(298,15)$   $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ , равная 213,3 Дж/(моль·К) [10]. В таблице 3 приведены температурные зависимости термодинамических функций  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  и  $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

Кроме того, при расчете  $C_p^0(298,15)$  арсенатов другими методами также получены результаты, практически совпадающие с экспериментальными. Так, взяв в качестве исходных данных наши результаты по  $S^0(298,15)$   $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ , справочное значение  $S^0(298,15)$   $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ , равное 284,5 Дж/(моль·К) [1] и  $T_{\text{пл}}$  арсенатов, найденных при исследовании системы  $\text{As}_2\text{O}_5\text{--CaO}$ , по методу Ландия вычислили  $C_p^0(298,15)$ , практически совпадающие с экспериментальными (табл. 4).

Термодинамические функции  $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 

$T, \text{K}$	$C_p^0(T),$ Дж/(моль·К)	$S^0(T),$ Дж/(моль·К)	$H^0(T)-H^0(298,15),$ Дж/моль	$\Phi^{\text{ex}}(T),$ Дж/(моль·К)
$\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$				
298,15	203,81	213,30	–	213,30
300	204,28	214,68	382	213,41
350	217,32	247,16	10952	215,87
400	231,32	277,11	22171	221,68
450	245,47	305,17	34090	229,41
500	255,87	331,78	46722	238,33
550	270,37	357,22	60077	247,99
600	284,98	381,72	74161	258,12
650	299,67	405,44	88977	268,55
700	314,41	428,48	104529	279,15
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$				
298,15	271,0	271,0	–	271,0
300	261,38	272,69	522	270,95
350	277,76	314,27	14020	274,22
400	291,38	352,28	28250	281,65
450	303,46	387,26	43130	291,42
500	314,41	419,86	58580	302,70
550	324,77	450,32	74560	314,76
600	334,69	479,01	91050	327,27
650	344,30	506,18	108020	339,99
700	353,68	532,04	125470	352,79

Т а б л и ц а 4

## Уравнения температурной зависимости теплоемкостей арсенатов кальция и магния

Арсенат	$C_p^0(298,15),$ Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + \epsilon - cT^{-2}, \text{ Дж/(моль·К)}$			$\Delta T, \text{ K}$
		$a$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
$\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$	165,97	164,21	67,97	19,56	298–1067
$\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$	208,70	236,30	49,81	37,68	298–1354
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	255,56	265,62	87,03	31,98	298–1728
$\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$	161,33	157,25	76,37	16,59	298–1073
$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	199,73	192,76	77,63	14,35	298–1244
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	236,99	312,38	21,34	72,60	298–1623

Данные таблицы 4 показывают, что вычисленные значения  $C_p^0(298,15)$   $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  и  $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$  практически совпадают с опытными. По методу Ландия с использованием инкрементов [2] и экспериментально найденных  $T_{\text{пл}}$  арсенатов магния вычислены уравнения температурной зависимости теплоемкостей арсенатов магния.

## Список литературы

1. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко. — М.: Наука, 1979. — Вып. IX. — 576 с.
2. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. — Новосибирск: Наука, 1987. — С. 108–123.

3. Костин Л.П., Ваньков Б.П. Термодинамические свойства некоторых конденсированных фосфатов // Научн. тр. Пермского политехн. ин-та. — 1974. — № 154. — С. 45–50.
4. Кузгубекова Х.М., Исабаев С.М., Касенов Б.К. Термодинамический анализ взаимодействия окислов щелочноземельных металлов с пятиокисью мышьяка // Химия и технология соединений мышьяка и сурьмы — Алма-Ата: Наука, 1980. — С. 115–120.
5. Шарипова З.М., Ашляева И.В., Касенов Б.К. Теплоемкость и термодинамические функции пироарсената кальция // Изв. вузов СССР. Цветная металлургия. — 1990. — № 5. — С. 113–114.
6. Касенов Б.К., Шарипова З.М., Ашляева И.В. Теплоемкость и термодинамические функции ортоарсената кальция // Теплофизика высоких температур. — 1991. — Т. 29. — № 2. — С. 389–390.
7. Касенов Б.К. Синтез и физико-химические свойства арсенатов s- и некоторых p-, d- и f-элементов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М.: МГУ, 1991. — 44 с.
8. Касенов Б.К., Махметов М.Ж., Бухарицын В.О. и др. Термодинамические свойства метаарсената цинка // Изв. АН КазССР. Сер. хим. — 1987. — № 6. — С. 8–11.
9. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. — М.: Атомиздат, 1971. — 240 с.
10. Касенов Б.К., Ашляева И.В. О термодинамических свойствах арсенатов щелочноземельных металлов // Физико-химические исследования строения и реакционной способности вещества. — Караганда. Изд-во КарГУ. — 1988. — С. 124–131.

УДК 66.021+661,643

Е.С.Мустафин

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

### ИССЛЕДОВАНИЕ P–X РАВНОВЕСИЙ РАЗРЕЗОВ As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> В СИСТЕМЕ As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – MgO

As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> және Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> жүйелерінде түзілетін магний арсенаттарының ыдырау қысымдары зерттелді. Термодинамиканың үшінші заңы бойынша арсенаттардың термодинамикалық қасиеттері қарастырылды. Жоғарыда көрсетілген жүйелер құрамдарының ыдырау температураларының эксперименттік нәтижелерінің негізінде As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> жүйелері күйлерінің фазалық диаграммаларының T–X құрамдарының lgP–f(1/T) тәуелділік теңдеулері шығарылды.

There were investigated the dissociation pressures of magnesium arsenates which are formed in the systems As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. The thermodynamic characteristics of arsenates were calculated in accordance with the third law of thermodynamics. On the basis of experimental data the dissociation temperatures of compositions of the systems pointed out above were established. The equations of dependencies lgP–f(1/T) of compositions of the T–X phase equilibrium diagrams of As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> systems were deduced.

Интенсивное развитие современной технологии производства цветных, редких и благородных металлов связано с вовлечением в переработку мышьяксодержащих материалов, что приводит к увеличению количества мышьяка в отходах и промпродуктах производства, ухудшает экологические показатели технологических процессов. Возможность удаления мышьяксодержащих соединений из технологических процессов сдерживается отсутствием данных по их физико-химическим свойствам, в частности, по их термическим и термодинамическим константам. В то же время исследование физико-химических свойств соединений мышьяка представляет определенный интерес с точки зрения теоретической химии. В связи этим в данной работе проведено исследование арсенатов магния в P–X координатах и расчет их термодинамических свойств.

Равновесным методом «точки росы» исследованы давления диссоциации арсенатов магния, образующихся в системах As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [1, 2].

Динамическим методом исследовано давление диссоциации Mg<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в интервале 1274–1353 °С. Продуктами диссоциации являются MgO<sub>(тв.)</sub>, As<sub>4</sub>O<sub>6(г.)</sub> и O<sub>2(г.)</sub>. Константа равновесия этой реакции имеет вид:

$$\lg K_p = -35,7072 \cdot 10^3 / T + 17,066. \quad (1)$$