

3. Костин Л.П., Ваньков Б.П. Термодинамические свойства некоторых конденсированных фосфатов // Научн. тр. Пермского политехн. ин-та. — 1974. — № 154. — С. 45–50.
4. Кузубекова 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 As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂, Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇ В СИСТЕМЕ As₂O₅ – MgO

As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂ және Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇ жүйелерінде түзілетін магний арсенаттарының ыдырау қысымдары зерттелді. Термодинамиканың үшінші заңы бойынша арсенаттардың термодинамикалық қасиеттері қарастырылды. Жоғарыда көрсетілген жүйелер құрамдарының ыдырау температураларының эксперименттік нәтижелерінің негізінде As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂, Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇ 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 As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂ and Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇. 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 As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂ and Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇ 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 As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂, Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇ [1, 2].

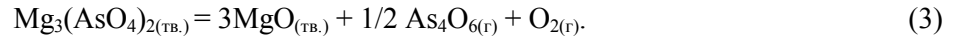
Динамическим методом исследовано давление диссоциации Mg₃(AsO₄)₂ в интервале 1274–1353 °С. Продуктами диссоциации являются MgO_(тв.), As₄O_{6(г)} и O_{2(г)}. Константа равновесия этой реакции имеет вид:

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

Также измерено давление пара As_4O_6 над $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$. Найденная зависимость $\lg P \sim f(1/T)$ описывается уравнением (P , Па):

$$\lg P_{\text{As}_4\text{O}_6} = -8728/T + 5,721. \quad (2)$$

Рассмотрим, как согласуется K_p , вычисленная по (2) с данными уравнения (1). Представляя схему диссоциации в виде:

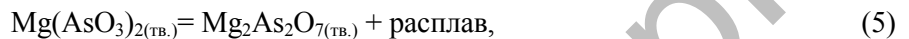


и с учетом перевода кПа в атм получаем:

$$\lg K_p = 1,5(-8728/T) + 1,5(5,721 - 2,0057) + 0,3010 = -13092/T + 5,874. \quad (4)$$

Для получения новых термодинамических констант, а также для выяснения причины противоречивости вышеотмеченных термодинамических характеристик термической диссоциации арсенатов, нами равновесным методом «точки росы» исследованы давления диссоциации мета- и пироарсенатов магния и кальция [3–6].

Из диаграмм состояния системы As_2O_5 – MgO видно, что $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ инконгруэнтно распадается по схеме:



где расплав в основном состоит из As_2O_5 , который, в свою очередь, распадается на As_4O_6 (газ) и O_2 (газ). Исходя из изложенного и с учетом данных [3] схему термической диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ можно представить следующим образом:



Для получения зависимостей $\lg P \sim f(1/T)$ использовали уравнения давления пара арсенолита и клаудетита [3, 4] (мм рт. ст.):

$$\lg P_{\text{As}_4\text{O}_6} (\text{арсенолит}) = -(6067 \pm 125)/T + 12,786 \pm 0,319 \text{ (до 475 K)}, \quad (7)$$

$$\lg P_{\text{As}_4\text{O}_6} (\text{арсенолит}) = -5452/T + 11,47, \quad (8)$$

$$\lg P_{\text{As}_4\text{O}_6} (\text{клаудетит}) = -5282/T + 10,908. \quad (9)$$

На основании экспериментальных данных установлено, что зависимость давления пара As_4O_6 от температуры над $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ описывается соотношением (мм рт. ст.)

$$\lg P = -(17274 \pm 181)/T + 18,50 \pm 0,54,$$

откуда вычислена $T_{\text{дисс}} \text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$, равная 1073 К. Это значение находится в удовлетворительном согласии с данными T - x фазовой диаграммы (1053 К).

Константу равновесия реакции диссоциации находили по уравнениям [2]:

$$K_p = P_{\text{As}_4\text{O}_6}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}; \quad P_{\text{O}_2} = 2 P_{\text{As}_4\text{O}_6}; \quad K_p = P_{\text{As}_4\text{O}_6}^{1/2} \cdot 2 P_{\text{As}_4\text{O}_6} = 2 P_{\text{As}_4\text{O}_6}^{3/2}, \quad (11)$$

логарифмирование дает:

$$\lg K_p = \lg 2 + 3/2 \lg P_{\text{As}_4\text{O}_6}. \quad (12)$$

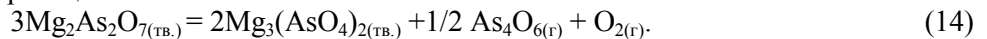
С учетом (10–12) K_p диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ имеет вид:

$$\lg K_p = -(25911 \pm 272)/T + 23,74 \pm 0,81, \quad (13)$$

из которого вычислены $\Delta H_{\text{дисс}}$ и $\Delta S_{\text{дисс}}^0 \text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ при $T_{\text{дисс}}$, равные соответственно $248,1 \pm 2,6$ кДж/моль и $227,2 \pm 7,7$ Дж/(моль·К). Полученные результаты позволили вычислить по III закону термодинамики термохимические характеристики термической диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ (табл. 1). Необходимые данные для расчета термодинамических характеристик, участвующих в реакции (6) веществ, заимствованы из [7–11].

Таким образом, вычисленное значение $\Delta_f H^0(298,15) \text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ с учетом вышеприведенных данных равно $-1734,3 \pm 8,0$ (табл. 1).

На основании T - x фазовой диаграммы состояния системы As_2O_5 – MgO и данных работы [2] $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ разлагается по реакции:



Для получения зависимости $\lg P \sim f(1/T)$ использованы уравнения давления пара арсенолита, клаудетита [7] и расплавленного оксида мышьяка (III) [11] (мм рт. ст.):

$$\lg P = -2929/T + 6,875. \quad (15)$$

На основании математической обработки экспериментальных данных найдена зависимость $\lg P \sim f(1/T)$, которая описывается уравнением (рис., P — мм рт. ст.):

$$\lg P = -(23517 \pm 289)/T + 21,89 \pm 0,23, \quad (16)$$

решением которого определена $T_{\text{дисс}} \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, равная 1244 К. Вычисленная $T_{\text{дисс}} \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ на основании тензиметрических данных находится в хорошем согласии с его температурой инконгруэнтного плавления по T - x фазовой диаграмме, равной 1253 К.

Константа равновесия реакции диссоциации пироарсената магния имеет вид:

$$\lg K_p = -(35276 \pm 433)/T + 27,61 \pm 0,35, \quad (17)$$

решением которого вычислены $\Delta H_{\text{дисс}}^0$ и $\Delta S_{\text{дисс}}^0 \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ при $T_{\text{дисс}}$, равные соответственно $225,1 \pm 2,8$ кДж/моль и $135,9 \pm 2,3$ Дж/(моль·К). Аналогично $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ по III закону термодинамики вычислены стандартные энтальпии диссоциации и стандартная энтальпия образования $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

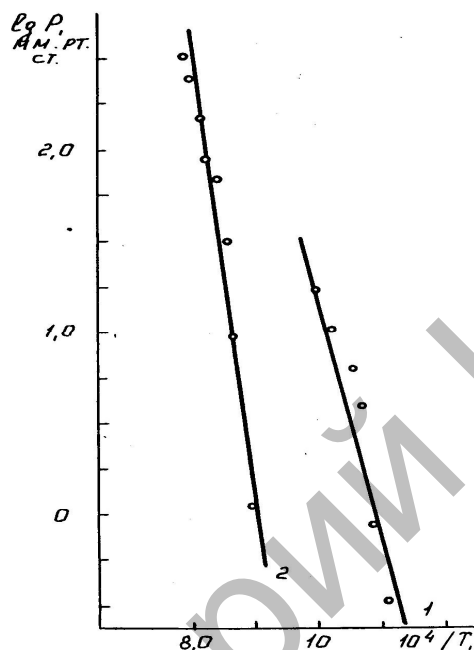


Рис. Зависимость давления пара As_4O_6 над арсенатами магния: 1 — $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$; 2 — $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$

Т а б л и ц а 1

Термодинамические характеристики термической диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ (I) и $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ (II)

$T_{\text{соли}}$, К	$T_{\text{росы}}$, К	$\lg P_{\text{опытн.}}$, мм рт. ст.	$\Delta_r \Phi^{xx}(T)$, Дж/(моль·К)	$\Delta_r H^0(298,15)$, кДж/моль	$-\Delta_r H^0(298,15)$, кДж/моль
I					
903	459	-0,419	221,2	285,5	1719,0
913	473	-0,067	197,3	261,3	1731,0
933	505	0,590	192,9	252,1	1735,7
947	522	0,783	175,4	231,8	1745,9
977	535	1,029	185,0	232,9	1745,3
1018	545	1,222	228,3	265,9	1718,8
Среднее				254,9±3,1734	1734,3±8,0
II					
1128	477	0,054	298,5	415,8	2384,1
1153	532	0,973	300,0	411,8	2385,4
1173	562	1,504	301,4	400,4	2389,2
1188	582	1,837	302,3	406,6	2387,2
1218	597	1,969	294,6	390,4	2392,6
1233	623	2,174	304,3	398,8	2389,8
1248	653	2,392	305,1	396,4	2390,6
1263	670	2,501	305,8	394,0	2391,4
Среднее				401,8±7,2	2388,8±2,4

Для вычисления $T_{\text{дисс.}}$ и термодинамических свойств диссоциации составов выше $T_{\text{лик.}}$ использованы экспериментально определенные нами зависимости $\lg P \sim f(1/T)$ и $\lg K_p \sim f(1/T)$ диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ и $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ [1, 2], а также аналогичные зависимости для As_2O_5 [3, 4].

Экспериментально найденные зависимости $\lg P \sim f(1/T)$ для диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ и $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ соответственно имеют следующие соотношения:

$$\lg P \text{ мм рт.ст. } \text{As}_4\text{O}_6[\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2] = -17274 \pm 181/T + 18,50 \pm 0,34, \quad (18)$$

$$\lg P \text{ мм рт.ст. } \text{As}_4\text{O}_6[\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7] = -23517 \pm 289/T + 21,29 \pm 0,23, \quad (19)$$

а аналогичные соотношения для $\lg K_p \sim f(1/T)$ описываются следующими уравнениями:

$$\lg K_p[\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2] = -25911 \pm 272/T + 23,74 \pm 0,81, \quad (20)$$

$$\lg K_p[\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7] = -35276 \pm 433/T + 27,61 \pm 0,35. \quad (21)$$

Используя вышеуказанные данные, нами вычислены $T_{\text{дисс.}}$, $\Delta H^\circ_{\text{дисс.}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{дисс.}}$ составов выше $T_{\text{лик.}}$, которые представлены впервые в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Зависимости $\lg P \sim f(1/T)$ и термодинамические характеристики термической диссоциации
разрезов $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ (I) $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2 - \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ (II) системы $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$**

Мол. % As_2O_5	Коэффициенты уравнения $\lg P \text{ мм рт. ст. } \text{As}_4\text{O}_6 = -A/T + B$		$T_{\text{дисс.}}, \text{ К}$	$\Delta H^\circ_{\text{дисс.}},$ кДж/моль	$\Delta S^\circ_{\text{дисс.}},$ Дж/(моль К)
	A	B			
I					
0	17274	18,50	1073	248,1	227,2
10	16559	17,90	1069	252,3	232,7
20	15844	17,30	1063	256,7	238,2
30	15129	14,30	1058	260,9	243,7
40	14415	16,10	1054	265,2	249,2
50	13701	15,50	1046	269,5	254,7
60	12986	14,90	1039	273,8	260,1
70	12271	14,30	1031	278,1	265,6
80	11556	13,70	1023	282,3	271,1
90	10839	13,10	1013	286,6	276,6
100	10127	12,50	1003	290,9	282,1
II					
мол. % $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$					
0	17274	18,50	1073	248,1	227,2
10	17898	18,78	1093	245,7	218,5
20	18523	19,06	1112	243,5	215,7
30	19147	19,34	1130	241,2	201,0
40	19771	19,62	1149	238,9	192,3
50	20396	19,90	1166	236,6	183,5
60	21020	20,17	1183	234,3	174,8
70	21644	20,45	1199	232,0	166,1
80	22268	20,73	1215	229,7	157,4
90	22890	21,01	1230	227,4	148,6
100	23517	21,29	1244	225,1	139,9

Таким образом, впервые в достаточно полном объеме исследованы P - T и P - X фазовые диаграммы системы As_2O_5 - MgO .

Список литературы

1. Касенов Б.К., Ашляева И.В. Теплофизические характеристики термической диссоциации метаарсената магния // Изв. вузов СССР. Сер. физ. — 1991. — № 5. — С. 120–121.
2. Ашляева И.В., Касенов Б.К., Бухарицын В.О. Термодинамика термической диссоциации пироарсената магния // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. — 1991. — Т. 23. — № 3. — С. 122–123.
3. 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.

4. *Ашляева И.В., Касенов Б.К., Бухарицын В.О.* Термодинамика термической диссоциации пироарсената магния // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. — 1991. — Т. 23. — № 3. — С. 122–123.
5. *Касенов Б.К., Ашляева И.В.* Оценка термодинамических констант реакций термической диссоциации метаарсенатов щелочноземельных металлов // Журн. прикл. химии. — 1990. — Т. 63. — № 2. — С. 424–426.
6. *Касенов Б.К., Ашляева И.В.* Термодинамические характеристики термической диссоциации некоторых арсенатов щелочноземельных металлов // Термодинамика и кинетика технологических процессов. — Караганда: Изд-во КарГУ, 1992. — С. 24–26.
7. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко. — М.: Наука, 1979. — Вып. IX. — 576 с.
8. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко. — М.: Наука, 1968. — Вып. III. — 221 с.
9. *Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10^5 Paskals) Pressure and Higher Temperatyres. — Washington, 1987. — 456 p.
10. *Karuts J., Stranski J.N.* Über die Verdampfung von Arsenolith und claudetit // Z. anorgan. allgem. Chem. — 1957. — Bd. 292. — № 5–6. — S. 330.
11. *Казенас Е.К., Чижиков Д.М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. — М.: Наука, 1976. — 342 с.