

W.A. Hyatt

W.A. Hyatt
1992-1993

W.A. Hyatt
1992-1993



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Е.А. БӨКЕТОВ АТЫНДАҒЫ ҚАРАҒАНДЫ МЕМЛЕКЕТТІК УНИВЕРСИТЕТІ

Е.А. Бөкетов

Шығармалар жинағы

АЛТЫ ТОМДЫҚ

3 том

Қарағанды
2006

ББК 34
Б 90

Бөкетов Е.А.

Б 90 Шығармалар жинағы 6 томдық 3 том / Е А Бөкетов,
Е А Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті,
Ред кол Е Қ Көбеев (бас ред) және т б – Қарағанды, 2006, 328 б.

ISBN 9965-442-45-2 (Т3)

ISBN 9965-442-03-7

І А Бөкетов жинағының үшінші томында хронологиялық реттілігімен қара түсті және сирек металдар, аорганикалық заттар технологиясы, геология және физикалық химия саласында 1962-1986 жылдар арасындағы ғылыми еңбектері енгізілген

Кітап студенттерге, аспиранттарға, химия және металлургия аймағында жұмыс атқаратын ғылыми қызметкерлерге, инженерлерге арналған

ББК 34

Редакциялық коллегиясы:

**Е.Қ. Көбеев (бас редакторы),
С.М. Әдекенов, Н.С. Бектұрғанов, Қ.А. Бөкетов, М.Ж. Буркеев,
Р.М. Жұмашев, В.П. Малышев, А.С. Масалимов, М.М. Матаев,
З.М. Молдахметов, С.Ш. Тахан, М.Ж. Толымбеков.**

Кітап ҚРБҒМ «Химия-технологиялық зерттеулер орталығы» РМК демеушілік қолдауымен шығарылды

Б $\frac{2601000000}{00(05)-06}$

ISBN 9965-442-45-2 (Т3)

ISBN 9965-442-03-7

© ҚарМУ, 2006

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им Е.А. Букетова

Е.А. Букетов

Собрание сочинений

В шести томах

том 3

Караганда
2006

ББК 34
Б 90

Букетов Е.А.

Б 90 Собрание сочинений: в 6-ти томах. Т.3. / Е.А. Букетов;
Караганд. гос. университет им. Е.А. Букетова;
Ред. кол.: Е.К. Кубеев (гл. ред.) и др. – Караганда, 2006, 328 с.

ISBN 9965-442-45-2 (Т3)
ISBN 9965-442-03-7

В третьем томе сочинений Е.А. Букетова в хронологическом порядке представлены научные публикации в периодической печати с 1962 по 1986 годы, посвященные проблемам в области черных, цветных и редких металлов, технологии неорганических веществ, геологии и физической химии

Книга рекомендуется студентам, аспирантам, инженерам и научным сотрудникам, работающим в области химии и металлургии.

ББК 34

Редакционная коллегия:

Кубеев Е.К. (гл. редактор),
Адекенов С.М., Бектурганов Н.С., Букетов К.А., Буркеев М.Ж.,
Жумашев Р.М., Малышев В.П., Масалимов А.С., Матаев М.М.,
Молдахметов З.М., Тахан С.Ш., Толымбеков М.Ж.

Книга выпущена при спонсорской поддержке РГП «Центр химико-технологических исследований»

Б $\frac{2601000000}{00(05)-06}$

ISBN 9965-442-45-2 (Т3)
ISBN 9965-442-03-7

© КарГУ, 2006

Е. А. БУКЕТОВ, М. З. УГОРЕЦ

К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛЕНИИ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В ВОДНОЙ СРЕДЕ ОКИСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ

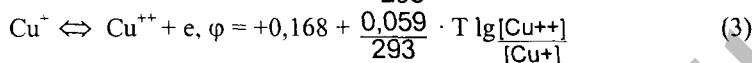
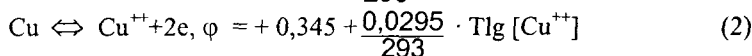
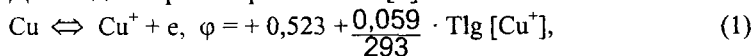
Гидрометаллургическое извлечение селена и теллура из полупродуктов цветной металлургии (в частности, анодных шламов электролиза меди и никеля) привлекает большое внимание исследователей благодаря известным преимуществам гидрометаллургических методов переработки перед пирометаллургическими [1, 2, 3, 4, 5]. Применение сильных окислителей в щелочной среде [1, 2, 4] приводит обычно к переводу в раствор селена в виде селенита и селената, а теллур остается в осадке в виде теллурата натрия. Применение более слабого окислителя - такого, как окись меди [3], привело к совместному переходу селена и теллура в раствор, но извлечение составило всего лишь 75-78% каждого.

Как следует из работ [3, 4], в некоторых полупродуктах, например - в обезмеженных шламах, значительная часть селена и теллура находится в элементарном состоянии.

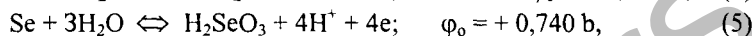
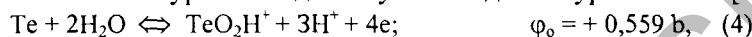
О взаимодействии между элементарными селеном и теллуrom и соединениями меди имеются весьма отрывочные данные. Так, Сендеренс [6] нашел, что теллур способен частично восстанавливать медь из раствора сульфата или ацетата меди. Паркман [6] установил, что теллур цементирует медь на холоду и при кипячении из раствора сульфата и ацетата меди с образованием сложных осадков. Однако Берцелиус [6] показал, что сама медь восстанавливает раствор теллуrowых солей до металла. Таким образом, данные об окислительных свойствах ее соединений довольно противоречивы.

Для выяснения термодинамической возможности окисления элементарных селена и теллура окисными соединениями меди в кислой и щелочной средах нами сделаны расчеты, приведенные ниже.

Для водных растворов имеем [7]:



Селен и теллур взаимодействуют с водой по уравнениям [8]:



Из уравнения Нернста $\varphi = \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln \frac{a_x}{a_{\text{ред}}} + \varphi_0$,

приняв активности приблизительно равными концентрациям, легко получим:

$$\varphi_{\text{TeO}_2\text{H}^+/\text{Te}} = +0,559 + \frac{0,01475}{293} \cdot \text{Tlg} [\text{TeO}_2\text{H}^+] - 0,0443 \text{ рН}, \quad (4')$$

$$\varphi_{\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}} = +0,740 + \frac{0,01475}{293} \cdot \text{Tlg} [\text{H}_2\text{SeO}_3] - 0,059 \text{ рН}, \quad (5')$$

В кислом растворе (H_2SO_4 , HCl) величина потенциала реакции (1) невелика, так как низка растворимость иона Cu^+ . Так, CuCl имеет растворимость в воде $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; следовательно, $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} + \approx 0,273$ в.

Зависимость потенциалов реакций (2) и (3) от концентрации иона Cu^{++} при концентрации иона Cu^+ , равной $4 \cdot 10^{-4}$ г•ион/л, и температуре 20°C представлена на рисунке 1, да котором видно, что при реальных концентрациях потенциал не превышает $+0,35$ в по реакции (2) и $+0,41$ в - по реакции (3).

Зависимость потенциалов реакций (4) и (5) от концентрации TeO_2H^+ и H_2SeO_3 при температуре 20°C и рН, равном нулю, иллюстрирует также рисунок 1, указывающий, что окисление селена и теллура окисными соединениями меди в кислой среде при нормальных условиях происходить не будет.

Были рассчитаны потенциалы реакций (3), (4), (5) при различных концентрациях ионов для температур 100 , 200 и 300°C . Из результатов (рис. 1) ясно, что окисление металлического теллура вполне возможно при температуре выше 200°C по реакции (3).

Окисление четырехвалентных селена и теллура [8] протека-

ет по следующим реакциям:

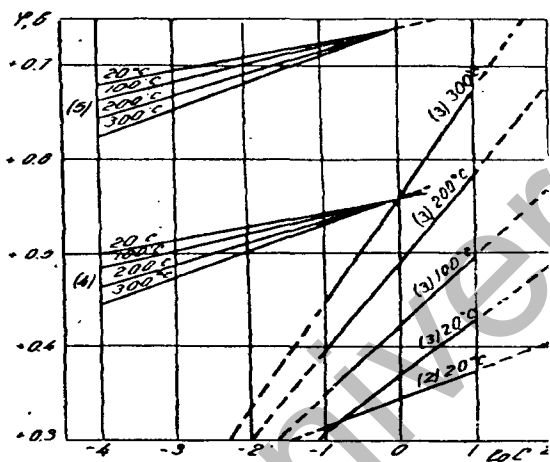
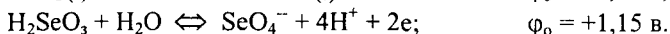
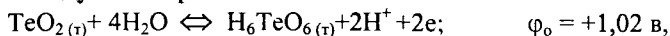
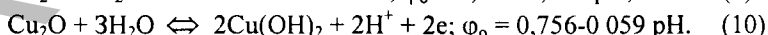
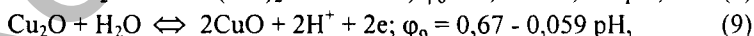
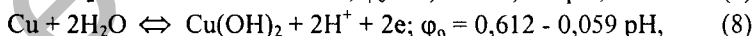
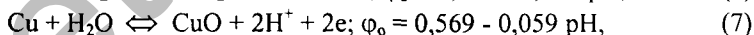
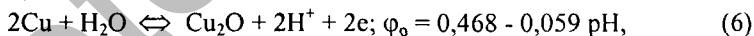


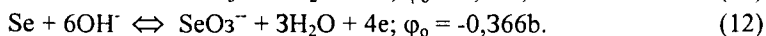
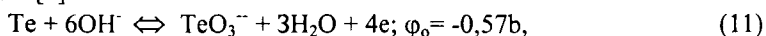
Рис. I. Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от концентраций ионов в кислой среде $\text{pH} \approx 0$: Cu^{2+}/Cu (2); $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (3); $\text{TeO}_2\text{H}^+/\text{Te}$ (4); $\text{H}^2\text{SeO}_3/\text{Se}$ (5).

Расчеты, показывают, что окисные соединения меди не могут окислить селен и теллур до шестивалентного состояния.

Выясним возможность окисления селена и теллура окисными соединениями меди в щелочной среде. Равновесия, возможные между медью и ее кислородными соединениями [7], следующие:



Имеем [9]:



По уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{TeO}_3^{2-}/\text{Te}} = -0,57 + \frac{0,01475}{293} \cdot T \lg [\text{TeO}_3^{2-}] + 0,0885(14 - \text{pH}), \quad (11')$$

$$\varphi_{\text{SeO}_3^{2-}/\text{Se}} = -0,366 + \frac{0,01475}{293} \cdot T \lg [\text{SeO}_3^{2-}] + 0,0885(14 - \text{pH}). \quad (12')$$

Потенциалы реакций (6 - 10) не будут зависеть от температуры, если принять, что в 1-2 N растворе щелочи растворение гидроокиси меди не происходит.

Результаты расчета потенциалов в зависимости от pH, концентрации ионов и температуры представлены на рисунках 2 и 3. Видно, что окисление металлических селена и теллура окисными соединениями меди в щелочной среде возможно по всем приведенным реакциям (6 - 10), однако наиболее вероятно оно по реакции (10), имеющей наивысший потенциал.

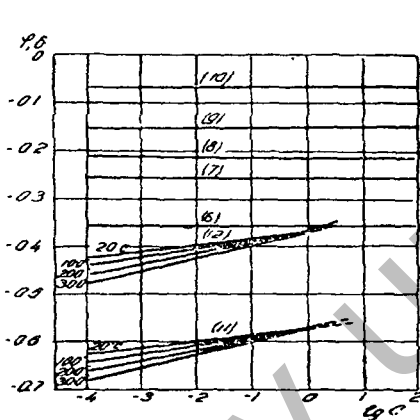


Рис.2 Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от концентрации ионов в щелочной среде (pH=14): $\text{Cu}_2\text{O}/2\text{Cu}$ (6); CuO/Cu (7); $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ (8); $2\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (9); $2\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (10); $\text{TeO}_3^{2-}/\text{Te}$ (11), $\text{SeO}_3^{2-}/\text{Se}$ (12).

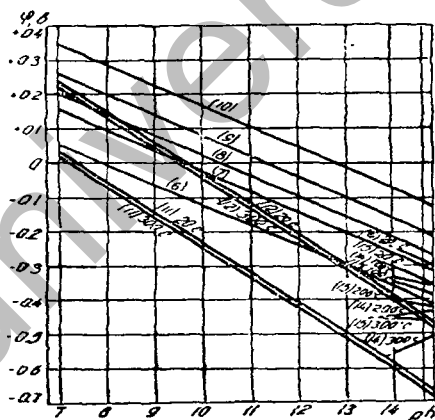
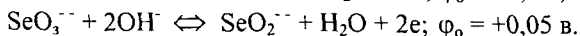
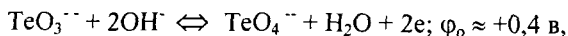


Рис.3 Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от pH раствора при концентрации ионов SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-} : $\text{Cu}_2\text{O}/2\text{Cu}$ (6); CuO/Cu (7); $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}$ (8); $2\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (9); $2\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (10); $\text{TeO}_3^{2-}/\text{Te}$ (11); $\text{SeO}_3^{2-}/\text{Se}$ (12), $2\text{CuO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (14), CuO_2/Cu (15).

Окисление четырехвалентных селена и теллура [9] идет по реакциям.



Как следует из расчетов, окисные соединения меди не могут окислять селен и теллур до шестивалентного состояния.

Выясним окислительную способность окисных соединений меди при высоких концентрациях щелочи, когда идет более интенсивное растворение гидроксида меди с образованием куприт-иона CuO_2^{2-}

Для реакции [7]

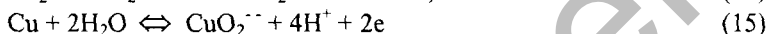
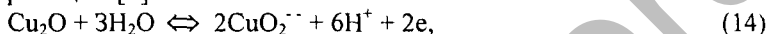


уравнение существования иона CuO_2^{2-} следующее:

$$\text{pH} = 16,8 + 0,51 \lg [\text{CuO}_2^{2-}]. \quad (13')$$

Значения pH раствора и концентрации CuO_2^{2-} для различных концентраций щелочи даны в таблице.

Для реакций [7]



NaOH, г-моль /л	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	14	14,3	14,48	14,6	14,7	14,78	14,84	14,9	14,95	15
CuO_2^{2-} , г ион/л	$10^{-5,6}$	10^{-5}	$10^{-4,6}$	$10^{-4,4}$	$10^{-4,2}$	10^{-4}	$10^{-3,9}$	$10^{-3,8}$	$10^{-3,7}$	$10^{-3,6}$

зависимость потенциалов от концентрации следующая:

$$\varphi_0 = +2,568 + \frac{0,0591}{293} \cdot T \lg [\text{CuO}_2^{2-}] - 0,1773 \text{ pH}, \quad (14')$$

$$\varphi_0 = +1,518 + \frac{0,0295}{293} \cdot T \lg [\text{CuO}_2^{2-}] - 0,1182 \text{ pH}. \quad (15')$$

Так как между концентрацией иона CuO_2^{2-} и pH раствора существует однозначная зависимость (13'), то для характеристики потенциалов достаточно привести кривую изменения потенциала, например от pH раствора. Результаты расчета изображены на рисунке 3. Ясно, что теоретически возможно лишь окисление теллура куприт-ионом по реакциям (14) и (15) в концентрированных растворах щелочи.

Окислительно-восстановительные потенциалы зависят в некоторой степени от присутствия других ионов, что мы не учитывали в наших расчетах, однако опытные данные подтверждают приведенные выводы для реакций в щелочной среде.

ВЫВОДЫ

1. В кислой среде теоретически возможно окисление металлического теллура до иона теллурита при температуре выше 200°C ионом Cu^{++} по реакции (3).

2. В щелочной среде возможно окисление теллура до иона теллурита всеми твердыми окисными соединениями меди и куприт-ионом, но наиболее вероятным является окисление твердыми CuO и Cu(OH)_2 по реакциям (9) и (10). Окисление селена до иона селенита возможно всеми твердыми окисными соединениями меди, но оно также скорее протекает по реакциям (9) и (10).

3. Окисление ионов селенита и теллурита до селената и теллурата окисными соединениями меди теоретически невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Извлечение селена, патент США, № 2835558.
2. Отделение селена от теллура, английский патент, № 814252.
3. Евлаш Ю. Н. Гидрометаллургический способ совместного извлечения селена и теллура из продуктов, содержащих селен и теллур в элементарном виде. Авт. свид. СССР, № 133467 от 25. I 1960.
4. Юхтанов Д. М. Производство селена и теллура. М., 1955.
5. Garay Laszlo, Demeny Antal. Kiserletek a szelen kinyeresere a csepeli rezelektrolizis is zapjabol. «Kohazs. lapok, 93, № 12, 529 - 535, 1960. [Цитир. по РЖ. Мер. 9Г143, 1961].
6. Meloz I. W. A. comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, vol X, XI, 1930.
7. Pourbaix M. I. Jhermodinamics of dilute aqueous solution. Arnold Co. Lond., 1949.
8. Справочник химика, т. III. Под общей редакцией Никольского Б. П. Л.-М., 1953.
9. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М., 1961.

РЕЗЮМЕ

Теоретикалык термодинамика есеп әдісімен селен және теллурдың мыстың тотықтырылған қосындыларымен тотықтану жағдайы көрсетілген.

*Е. А. БУКЕТОВ, Л. И. МЕКЛЕР, Е. Г. НАДИРОВ,
А. С. ПАШИНКИН, Л. Д. ТРОФИМОВА*

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ТЕЛЛУР– ДВУОКИСЬ ТЕЛЛУРА

В твердом состоянии известны два окисла теллура: трехокись и двуокись. Трехокись теллура при нагревании выше 400° разлагается с выделением кислорода и переходит в двуокись [1,2]. Двуокись теллура является устойчивым соединением, имеющим температуру плавления 733° [3, 4]. Имевшиеся в ранних работах сведения о существовании монооксида теллура [5, 6] были в более поздних работах опровергнуты [7, 8]. Моноокись теллура образуется только в газообразном состоянии при диссоциации паров двуокиси при температуре выше 1100° [9].

При получении и очистке теллура гидрометаллургическим путем в процессе сушки теллура происходит его частичное окисление. Поэтому теллур, полученный этим путем, всегда содержит некоторое количество двуокиси теллура (порядка нескольких процентов). Для удаления примеси двуокиси и других примесей окисного характера обычно используется переплавка теллура с последующим удалением шлака двуокиси теллура.

Для уточнения режима плавки и определения возможности пределов очистки теллура от двуокиси представляет интерес растворимость TeO_2 в Te .

Сведения о диаграмме плавкости $\text{Te}-\text{TeO}_2$ очень ограничены. Глезмер и Пошер [8] показали, что при нагревании смеси теллура и двуокиси (50 мол. % теллура, 50 мол. % двуокиси теллура) соответственно до 500 и 800° , смесь остается двухфазной, с явно выраженным расслаиванием двух жидких фаз при 800° . Нашей задачей явилось исследование диаграммы плавкости системы теллур-двуокись теллура во всем интервале концентраций методами термического и рентгенофазового анализов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Чистый теллур был получен в результате двукратной вакуумной возгонки теллура 1-го сорта (ГОСТ 9514-60). Далее теллур подвергался зонной плавке в токе водорода со скоростью перемещения зоны 1 мм/мин. (10 проходов зоны).

Чистая двуокись теллура была получена по следующей методике. Теллур 1-го сорта окислялся концентрированной азотной кислотой. Полученный осадок двуокиси был отфильтрован, тщательно промыт дистиллированной водой и растворен в концентрированной соляной кислоте. Для осаждения двуокиси солянокислый раствор нейтрализовался раствором аммиака (1:1) до устойчивого значения pH 3. Выделившаяся двуокись снова растворялась в соляной кислоте и повторно осаждалась. Тщательно отмытая двуокись теллура высушивалась при 200° до постоянного веса.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Термический анализ системы проводился на пирометре Курнакова типа ФПК-59. Рентгенофазовый анализ - по методу порошка. Излучение Fe - K α .

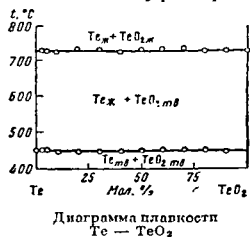
Кварцевые сосуды для термического анализа с карманом для термопары наполнялись тщательно перемешанной смесью веществ. Специальными опытами было показано, что характер наблюдаемых эффектов не меняется в зависимости от того, была ли смесь предварительно нагрета выше температуры плавления компонентов или производилась запись термограмм неплавленной смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграмма плавкости теллур - двуокись теллура, полученная по данным записи кривых нагревания, представлена на рисунке. Мы не смогли использовать кривые охлаждения для построения диаграммы плавкости из-за значительного переохлаждения как теллура, так и двуокиси теллура. Нагревание расплава выше 800° нами не проводилось, так как выше этой температуры уже наблюдается взаимодействие двуокиси теллура с кварцем. Наиболее подробно нами был исследован участок диаграммы от 0 до 10 мол. % TeO $_2$, представляющий наибольший интерес для

очистки теллура от двуокиси при переплавке.

Полученные результаты показывают, что теллур и двуокись теллура практически не смешиваются друг с другом ни в жидком (до 800°), ни в твердом состоянии, что практически исключает загрязнение двуокисью теллура при переплавке последнего.



Удельный вес твердого теллура $d_{\text{рентг}} = 6,27$, двуокись $d_{\text{рентг}} = 6,02$ расплаве удельный вес двуокиси теллура также остается меньше удельного веса теллура. Рентгенографические исследования были проведены выборочно для ряда составов систем. Рентгенограммы верхнего слоя идентичны по положению и относительной интенсивности линий рентгенограмме чистой двуокиси теллура; рентгенограммы нижнего слоя идентичны рентгенограмме чистого теллура.

Таким образом, в системе теллур - двуокись теллура практически отсутствует взаимная растворимость как в жидком, так и в твердом состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Staudenmaier. Z. anorg. Chem., 10, 195 (1895).
2. M. Party. Bull. Soc. Chim., 3, 847 (1936).
3. A. Simek, B. Stehlik. Coll. Szech. Chem. Comm., 2, 447 (1930).
4. J. R. Soulen, P. Sthapitononda, J. L. Margrave. J. Phys. Chem., 59, 132 (1955).
5. E. Divers, M. Shimose. Ber., 16, 1004 (1883).
6. J. J. Doolan, J. R. Partington. J. Chem. Soc., 125, 1402 (1924).
7. A. Damiens. Compt. rend., 179, 829 (1924).
8. O. Glemser, W. Poscher. Z. anorg. Chem., 256, 103 (1948).
9. J. Duchesne, B. Rosen. J. Chem Phys., 15, 631 (1947).

Поступила в редакцию 6 июня 1963 г.

Е. А. БУКЕТОВ, О. Ю. МОИСЕВИЧ и М. З. УГОРЕЦ

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧЕТЫРЕХ- И ШЕСТИВАЛЕНТНОГО СЕЛЕНА

Разработана методика раздельного определения селенатов и селенитов в растворах, основанная на осаждении Se^4 хлористым оловом в солянокислой среде и выделении Se^{6+} из фильтратов 20%-ной HCl при кипячении.

Известные методы раздельного определения селенатов и селенитов при их совместном присутствии в растворах могут быть разделены на три группы:

1) методы, основанные на реакциях окисления SeO^{2-}_3 до SeO^{2-}_4 . Сюда относятся все варианты манганометрического титрования [1, 2], броматный метод [3] и др.;

2) восстановление селенистой кислоты в условиях, исключаяющих восстановление селеновой: разделение Se^{4+} и Se^{6+} сернистым газом [4, 5], двуххлористым оловом [5]; титрование H_2SeO_3 тиосульфатом, который, восстанавливая H_2SeO_3 до $\text{H}_2\text{SeS}_4\text{O}_6$, не взаимодействует с селеновой кислотой;

3) разделение Se^{4+} и Se^{6+} соосаждением селенит-ионов с гидроокисями тяжелых металлов (преимущественно Pb^{2+} и Fe^{3+}); при определенных условиях (pH раствора, продолжительность и температура осаждения) можно добиться практически полного разделения ионов SeO^{2-}_3 и SeO^{2-}_4 [6].

Методы, основанные на непосредственном титровании селенистой кислоты в присутствии селеновой как восстановителями, так и окислителями, могут быть применены для титрования растворов, содержащих только смесь селеновой и селенистой кислот или их растворимых солей. Методы разделения Se^{4+} и Se^{6+} осаждением обычно применимы к любым растворам.

Соосаждение селена в виде Se^{2-}_3 с гидроокисями тяжелых металлов подробно изучено В. И. Плотниковым [6]. Вместе с ним в осадок переходят As, Sb, Te, Bi, Sn и другие металлы, по-

этому для выделения селена из этой смеси необходимо растворить осадок в кислоте и восстановить селен одним из обычных способов (например солями гидразина). Недостатком метода является неполнота осаждения (разделения) селена, обычно составляющая 86-93% [7,8].

Количественное разделение Se^{4+} и Se^{6+} может быть достигнуто восстановлением Se^{4+} из холодных соляно-кислых растворов сернистым газом [4, 5]. Так как в концентрированных солянокислых растворах восстановление селенита до селенита хлорид-ионами возможно и при низких температурах, то осаждение Se^{4+} следует вести при кислотности раствора ~ 3-4-н.

Эта методика [4], проверенная предварительно на чистых селенит - селенатных смесях, была применена нами для отдельного определения Se^{4+} и Se^{6+} в растворах после автоклавного выщелачивания медеэлектролитных шламов под давлением кислорода. При этом оказалось, что метод непригоден для анализа свежих автоклавных растворов, содержащих значительное количество растворенного кислорода.

В дальнейшем был применен метод отдельного осаждения Se^{4+} и Se^{6+} хлористым оловом. Для выяснения условий разделения исследовали осаждение селена хлористым оловом из растворов, содержащих селенит натрия, селенит или смесь их ($\text{Se}^{4+} : \text{Se}^{6+} = 1:1$) при различных условиях (кислотность среды, расход SnCl_2 , продолжительность и температура осаждения). Содержание селена в растворах во всех опытах составляло ~20 мг.

При осаждении селена из солянокислых растворов (5-20% объем. HCl, температура 20°C, расход SnCl_2 150-600% от теоретического, продолжительность 14-16 ч) из селенитного раствора восстанавливалось 99,25-100,00% Se, из селенатного 2,76 - 20,40% и из смеси $\text{Se}^{4+} \text{Se}^{6+}$ 103 -110% Se (от содержания Se^{4+}). При тех же условиях, но продолжительности 1-4 ч, осаждалось 98,5-99,75% из селенитных растворов, 99,75 - 101,5%. Se из смеси Se^{4+} и Se^{6+} (от содержания Se^{4+}) и практически не наблюдалось осаждение из селенатных растворов. При кипячении (10 мин.) осаждалось 25,6-100% селена из селенатного раствора в зависимости от кислотности раствора. На основании проведенных опытов нами предлагается следующая методика отдельно-

го осаждения Se^{4+} и Se^{6+} из технологических растворов.

Ход анализа

Аликвотную часть раствора (~5-10 мл) нейтрализуют соляной кислотой, приливают 50 - 100 мл 5%-ного (по объему) раствора HCl и 3 - 4 мл 20%-ного раствора SnCl_2 (температура всех растворов не выше 20°C). Через 2 ч отфильтровывают выделившийся осадок селена и тщательно промывают его разбавленной соляной кислотой.

Для выделения Se^{6+} , находящегося в фильтрате, добавляют соляную кислоту до концентрации - 20% (по объему) и кипятят раствор [9].

Селен, осажденный хлористым оловом, должен быть очищен от примесей. Для этого осадок вместе с фильтром переносят в колбу емкостью 250 мл, приливают 50 мл HCl (2:1) и ~1 мл HNO_3 , нагревают до полного растворения осадка и проводят восстановление селена солями гидразина с последующим растворением осадка и титрованием селенистой кислоты по обычной методике.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. T. Schrenk, B. L. Browning. *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 9, 2550 (1926).
2. J. M. Issa, S. A. Eid, R. M. Issa. *Anal. chim. Acta*, 11, 275 (1954).
3. D. E. Adams, L. J. Gilbertson. *Ind. Eng. Chem. Ed.*, 14, 926 (1942).
4. И. А. Суворовская, В. Н. Титов и др. Технический анализ в цветной металлургии, Металлургиздат (1957).
5. В. Р. Шеллер, А. Р. Поуэлл. Анализ минералов и руд редких элементов, Госгеолтехиздат (1962).
6. В. И. Плотников. Журнал неорганической химии, 3, 1731 (1958); «Методы анализа руд и продуктов цветной металлургии», сб. трудов ВНИИ Цветмет, № 5 (1959).
7. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов», Изд. АН СССР, стр. 584, М. (1961).
8. F. D. L. Noakes. *Analist*, 76, 542 (1951).
9. Сб. «Анализ минерального сырья», под ред. Ю. М. Книпович и Ю. В. Морачевского, Госхимиздат, Л. (1956).

*Е. А. БУКЕТОВ, А. С. ПАШИНКИН, М. З. УГОРЕЦ,
Р. А. МУЛДАГАЛИЕВА, Р. А. САПОЖНИКОВ*

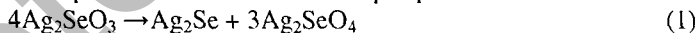
ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СЕЛЕНИТА СЕРЕБРА

Селенит серебра является одним из основных селеносодержащих продуктов, образующихся при окислительном обжиге медеэлектролитного шлама. А. И. Гаев [1] указывал, что в продуктах обжига селен задерживается только в виде селенита или селената серебра, от термической устойчивости которых зависит степень перехода селена в газовую фазу.

Термическая устойчивость селенита серебра изучалась рядом авторов. Еще Берцелиус показал, что селенит серебра плавится при температуре, близкой к точке плавления хлорида серебра (455°C) и разлагается с выделением серебра, паров двуокиси селена и кислорода при температуре красного каления [2].

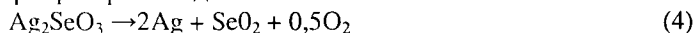
В работе [1] сообщается, что смесь селенита и селената серебра при 500°C разлагается на 50% в течение 1 часа. При 600°C в течение того же времени наступает полное разложение. Поэтому для быстрого окисления селенида серебра, содержащегося в шламе, рекомендуется проводить обжиг при температуре 650-700°C с повышением ее в конце процесса до 750-800°C.

Следует отметить, что в работе [1] дается следующая схема термического разложения селенита серебра



Однако расчет изобарного термодинамического потенциала, проведенный нами для реакции (1), показывает, что указанное направление реакции невозможно.

Согласно данным Исихара [6], термическое разложение селенита серебра происходит по схеме



Температура разложения селенита серебра, согласно [6], по термографическим данным 573°C, а по термогравиметрическим 730°C. Разложение селенита серебра исследовалось также и в работе [7] методом термогравиметрии. По этим данным, разложение селенита серебра протекает при 640-840°C. При 1000° С остается чистое серебро.

Нашей задачей явилось дальнейшее исследование и уточнение условий термического разложения селенита серебра. В качестве метода исследования нами были использованы термография, термогравиметрия, рентгенофазовый и химический анализы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Селенит серебра был получен, как это было описано в работах [8, 9], при сливании водных растворов азотнокислого серебра и селенистой кислоты. Выпавший белый осадок был отфильтрован, высушен при 110°C и проанализирован на содержание серебра и селена. Серебро определялось весовым и объемным методом; селен - либо весовым, либо йодометрическим.

Результаты анализа показали:

Найдено, % Ag - 62,6; Se - 22,4.

Для Ag_2SeO_3 вычислено, % Ag - 62,85; Se - 23,03.

Рентгенограмма селенита серебра идентична рентгенограмме описанной в [5].

Термографическое исследование селенита серебра. Кривые нагревания селенита серебра нами были сняты на пирометре Курнакова ФПК-59. Навеска селенита (1 г) помещалась в фарфоровый тигель. Термопара (Pt - Pt, Rh) защищалась тонкостенным кварцевым чехлом. Эталонное вещество - окись алюминия; скорость нагрева 8 - 9°/мин Точность измерения температуры ±5° Типичная термограмма представлена на рис 1.

С целью объяснения полученных эффектов нами было предпринято визуальное исследование процесса разложения селенита серебра. При нагревании селенит серебра постепенно меняет свои цвет, становится желтоватым, затем желто-коричневым,

начиная с 300 - 400°C замечен слабый дымок двуокиси селена. При 530°C происходит его плавление, а спустя 10-20° начинается интенсивное разложение с выделением черного осадка мелкодисперсного серебра. Количество расплава уменьшается, разложение его заканчивается при температуре 800-900° С. Образовавшееся серебро постепенно приобретает металлический блеск и плавится. Таким образом, селенит серебра начинает разлагаться интенсивно только после плавления. Эффект 530° С отвечает плавлению селенита серебра. Пик плавления на дифференциальной кривой затем раздвоен, что, по-видимому, обусловлено инконгруэнтным плавлением селенита серебра. Скорость разложения вещества вблизи плавления все еще невелика, так как расплавленный и тотчас охлажденной селенит имеет состав (Ag - 63,7%, Se - 22,4%), практически совпадающий с исходными. Затвердевает селенит серебра со значительным переохлаждением примерно на 60 - 70°, а нагретый вновь плавится при 530° С *.

Эффект 960° С на термограмме отвечает температуре плавления серебра.

Результаты термогравиметрического исследования в основном совпадают с результатами термографического и визуально - политермического исследования селенита серебра. Термогравиметрические кривые приведены на рис. 2. Количество селенита серебра, взятого для исследования, 0,2 - 0,3 г, скорость 2 - 3°/мин. Разложение селенита серебра начинается с незначительной скоростью при 400°C. Скорость разложения заметно возрастает при 500 - 600°C и становится максимальной при 800°C. Разложение практически заканчивается при 850 - 900° С. Потеря в весе образца соответствует его разложению по реакции (4).

* Хорошая воспроизводимость эффекта плавления селенита серебра (530°C) свидетельствует и о том, что расплав селенита практически не взаимодействует с материалом тигля.

Чтобы объяснить природу эффектов на термограммах в интервале 800 - 875°C, мы подвергали образцы нагреву до температур 550, 790, 810, 820°C с быстрым охлаждением. Полученные таким образом препараты анализировались рентгенографически (нагретые до 550 и 790°C) или химическим путем (нагретые до 810, 820, 850°C).

Для химического анализа препараты обрабатывались 1%-ным раствором аммиака [6]. В этом случае металлическое серебро не растворяется и переходит в раствор только селенит серебра. Полученный раствор анализировался на содержание селена и серебра.

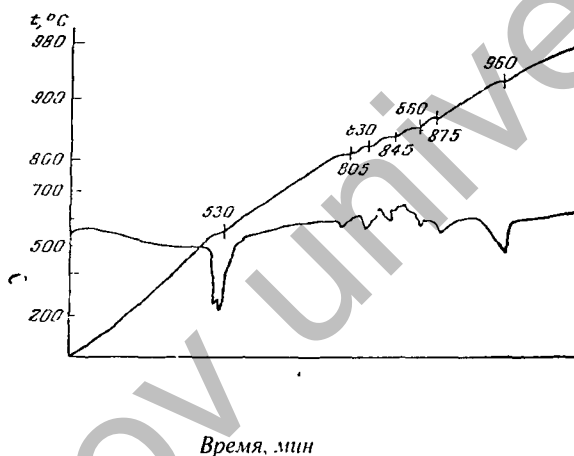


Рис 1 Термограмма разложения селенита серебра

Соотношение Ag : Se во всех растворах отвечало 2 : 1. Остаток после экстрагирования представлял собой практически чистое серебро (99,8%). Препарат, нагретый до 850° С, практически не содержал селенита серебра. Рентгенограммы препаратов, нагретых до 550 - 790°C, идентичны рентгенограмме селенита серебра. Отсутствие линий серебра, на этих рентгенограммах связано, по-видимому, с незначительным его присутствием в препаратах и коллоидным распылением серебра в массе препарата.

Указанные выше эффекты соответствуют, как показывает визуальное исследование, превращениям в расплаве. Данные же

химического анализа позволяют утверждать, что эти эффекты не связаны с образованием какого-либо промежуточного продукта основного характера типа $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot y\text{SeO}_3$, где $x > y$, последнее нами было подтверждено и тем, что при длительном нагревании селенита серебра при 600 - 700°C происходит его полное разложение в соответствии с реакцией (4). Существование оксиселенитов серебра тем более сомнительно, что окись серебра термодинамически неустойчива при температуре выше 180-190°C [10].

Одним из возможных объяснений эффектов 800 - 875°C является «выкипание» газообразных продуктов через пленку серебра. Уточнение природы этих эффектов требует дополнительного исследования расплавов селенита серебра.

Сопоставление температурных границ разложения селенита серебра работ [1, 5, 6] и нашей затруднительно, так как все результаты получены в условии отсутствия термодинамического равновесия. Можно отметить, что эти границы не противоречат друг другу.

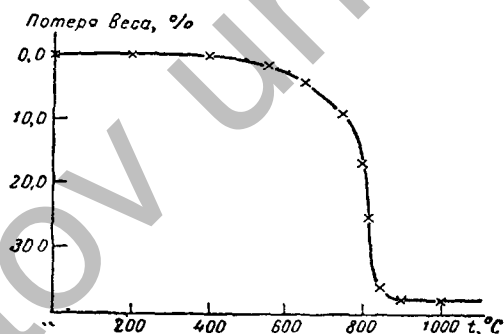


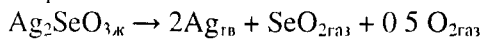
Рис.2. Термогравиметрическая кривая разложения селенита серебра.

ВЫВОДЫ

1. Определена температура плавления селенита серебра - $530 \pm 5^\circ\text{C}$.

2 Показано, что разложение селенита серебра ниже его температуры плавления протекает в незначительной степени.

3 Выше температуры плавления разложение селенита серебра протекает интенсивно по схеме



В заключение авторы выражают глубокую благодарность А. В Новоселовой за обсуждение результатов настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1 А И Гаев Извлечение благородных и редких элементов из шламов. Металлург-издаг, М 1940 стр 78

2 Gmelin - Krat's Handbuch der anorganischen Chemie, 7, anfe Bd 5, Abt, 2 S 85 (1914)

3 О Кубашевский, Э Эванс Термохимия в металлургии, М, ИЛ, 1954

4 Н М Селиванова, Г А Зубова, Е И Фенкельштейн Ж физ химии, 33, 2365 (1959)

5 Н М Селиванова, Э Л Лещинская, Г В Клущина Ж физ химии, 36, 1349 (1962)

6 I Ishara J Min Inst Kyushu, 28 519 (1960)

7 R Glaude Ann chim phys, 5, 999 (1960)

8 V Leuher J Amer Chem Soc, 20 555 (1896)

9 В I Чулапцев Ж неорган. химии, 1, 2300 (1956)

10 F G Keyes H Naia J Amer Chem Soc, 44, 479 (1922).

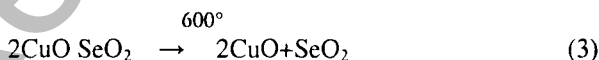
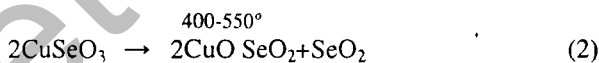
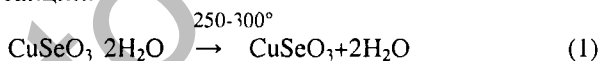
Поступила в редакцию 24 июля 1963 г.

Е. А. БУКЕТОВ, С. С. БАКЕЕВА, М. И. БАКЕЕВ, А. С.
ПАШИНКИН

О ДАВЛЕНИИ ДИССОЦИАЦИИ СЕЛЕНИТА МЕДИ

Одним из методов извлечения селенита из анодного шлама является окислительный обжиг шлама. При этом селен образует химические соединения с медью селениты и селенаты меди [1, 2], а также промежуточные селениты меди состава $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$ [3]. При обжиге шламов с возгонкой селена полнота извлечения последнего будет зависеть от упругости диссоциации этих селенитов.

Исихара [3], изучая термическое разложение дигидрата селенита меди с помощью термовесового анализа, установил, что при нагревании до 300° освобождаются 2 молекулы кристаллизационной воды и одновременно улетучивается небольшое количество двуокиси селена. При дальнейшем повышении температуры потеря веса продукта постепенно возрастает за счет испарения двуокиси селена. Начиная с 550° , двуокись селена испаряется интенсивно, а при температуре 600° продукт полностью переходит в окись меди. При этом протекают следующие химические реакции.

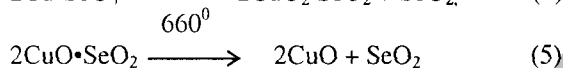
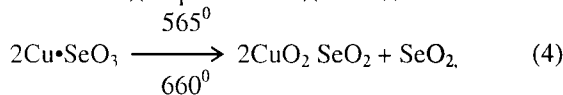


Рентгенофазовый анализ подтверждает образование соединений по реакциям (1),(2),(3).

А. И. Майер, И. И. Самплавская, Н. И. Селиванова [4] термографическим, рентгенофазовым и микрокристаллооптическим методами установили, что дигидрат селенита меди при температуре 265° теряет воду и переходит в микрокристаллический про-

дукт, выше 460° начинается разложение безводного селенита меди. При 565° последний переходит в промежуточный продукт состава $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$, который при температуре 660° разлагается полностью с выделением двуокиси селена.

Таким образом, по вышеприведенным данным, термическое разложение селенита меди протекает в две стадии:



В работе [4] не указаны продукты разложения селенита меди выше 460°. Судя по термограмме, можно предположить, что $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$ образуется одновременно с разложением селенита меди, и при температуре 565° этот процесс полностью заканчивается.

Данное предположение подтверждается в работе Исихара [3], который установил, что переход CuSeO_3 в $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$ наблюдается по мере разложения CuSeO_3 с улетучиванием двуокиси селена начиная с 400°. На рентгенограмме получены дифракционные линии двух кристаллов: CuSeO_3 и $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$.

При температуре 500° увеличивалось количество кристаллов $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$, интенсивность дифракционных линий которых возрастала. При температуре выше 500° испарение двуокиси селена протекало интенсивно, и большая часть образца приобретала кристаллическую структуру $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$.

Однако перечисленные работы, не дают достаточно точных значений давления диссоциации изучаемых соединений.

В настоящей статье изложены результаты изучения упругости диссоциации селенита меди.

Необходимые для исследования соединения ($\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) были получены сливанием на холоду 0,1 N растворов медного купороса и селенита натрия (в стехиометрическом соотношении) [4]. Выпавшие голубые кристаллы просушивались на воздухе в течение 18 часов. Основным селенит меди $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$ был получен по методу, описанному в статье [3]. Препарат анализировался химически и термографически. Давление диссоциации селенита и основного селенита меди изучалось методом

«точки росы» [5].

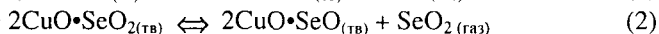
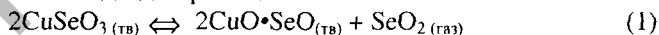
Для селенита меди опыты проводились в интервале температур 420—550°, а для основного селенита меди при 520 -650°С. При расчете давления диссоциации CuSeO_3 и $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$ нами использовались данные давления насыщенного пара двуокиси селена, полученные Е. В. Маргулисом, Л. С. Гецкиным и Н. С. Мильской [6]. Экспериментальные данные приведены в таблицах 1, 2 и на рисунке.

Таблица 1. Давление пара SeO_2 над $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$; Давление пара SeO_2 над CuSeO_3

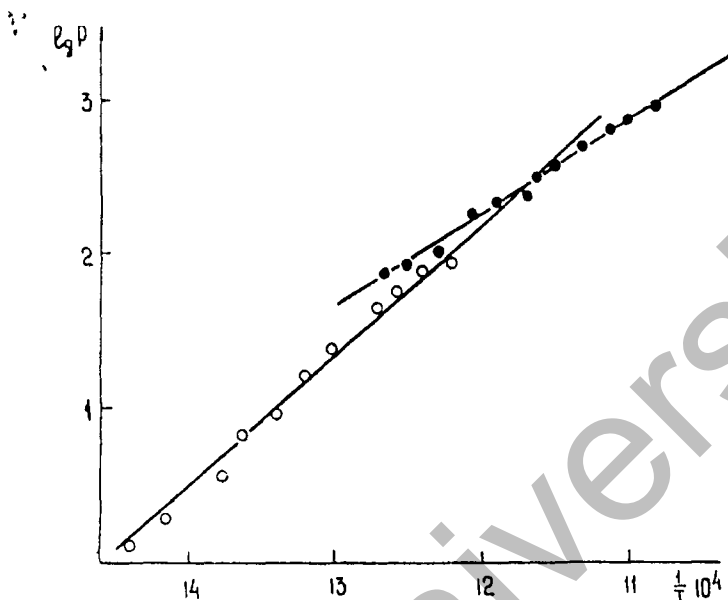
Температура, °С	lg P	P	1 / T x 10 ⁴
421.0	0.11	1.28	14.41
433.0	0.27	1.86	14.16
451.0	0.54	3.46	13.81
460.0	0.83	6.76	13.64
472.7	0.97	9.33	13.41
484.0	1.21	16.22	13.21
494.0	1.37	23.77	13.03
513.0	1.65	44.67	12.72
522.0	1.77	58.88	12.57
533.0	1.88	78.62	12.41
545.7	1.94	87.10	12.22

Температура, °С	lg P	P	1 / T x 10 ⁴
516.5	1.856	71.78	12.67
526.2	1.926	4.33	12.51
540.5	2.000	101.5	12.29
556.0	2.256	180.3	12.06
568.0	2.320	208.9	11.89
582.0	2.376	237.7	11.69
588.7	2.476	299.2	11.60
594.0	2.546	351.6	11.53
612.0	2.606	403.6	11.30
627.0	2.776	597.0	11.11
636.0	2.856	717.8	11.00
651.5	2.926	843.3	10.81

Как следует из рисунка, зависимость $\lg P$ от $1/T$ для селенита и основного селенита меди представляет две пересекающиеся прямые при $583 \pm 3^\circ$, т. е. температуре полного перехода селенита меди в основной селенит, что согласуется с данными [4]. По наклону прямой зависимости $\lg P$ от $1/T$ была рассчитана энтальпия термического разложения селенита меди и основного селенита меди для реакций:



и найдены уравнения, выражающие зависимость упругости диссоциации для реакций (1) и (2) от температуры, вычислены ΔH , ΔS и ΔZ процесса



Зависимость логарифма упругости диссоциации селенита и основного селенита меди от обратной температуры

Зависимость упругости диссоциации селенита меди от температуры для реакции (1) выражается уравнением:

$$\lg P = -8510 / T + 12,37.$$

$$\Delta H = 38933 \text{ кал/моль}; \Delta S = 43,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

$$\Delta Z = 38933 - 43,4 \cdot T.$$

Аналогично для реакции (2)

$$\lg P = -6035 / T + 9,4778.$$

$$\Delta H = 27610 \text{ кал/моль}, \Delta S = 30,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$\Delta Z = 27610 - 30,1 \cdot T.$$

Температура полного разложения $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2 = 640 \pm 3^\circ\text{C}$.

Температура полного разложения $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$, определенная по упругости диссоциации, равна 640°C , что на 20° ниже величины, найденной в работе [4] термографическим методом, и выше 40° , установленной Исихара [3] термографическим методом.

Такое различие, по-видимому, объясняется тем, что давление диссоциации изучается в равновесных условиях, тогда как на термографические и термогравиметрические данные значительное влияние оказывают кинетические факторы, в частности

скорость нагревания системы.

Для вычисления стандартных теплот образования и энтропии селенита и основного селенита меди по нашим экспериментальным данным необходимо знание теплоемкостей всех веществ, участвующих в реакции. Однако в литературе отсутствуют сведения по теплоемкости селенитов и двуокиси селена. Поэтому мы приближенно оценили величину ΔC_p реакций диссоциации. Теплоемкость SeO_2 (газ) не должна сильно отличаться от теплоемкости SO_2 (газ). Теплоемкости селенитов должны быть примерно одинаковыми со средними полярными теплоемкостями аналогичных солей кислородных кислот. Для сравнения нами были взяты значения средних молярных теплоемкостей сульфатов и хлоратов [7]. Из этих данных видно, что искомая величина ΔC_p не велика. Для реакции термической диссоциации селенита и основного селенита меди мы оценили ее равной — 3 кал/град • моль.

Термодинамические параметры реакций (2) и (3) были приведены к стандартным условиям по формулам:

$$\Delta H_{298} = \Delta H + \int_{T_{\text{ср}}}^{298} \Delta C_p dT,$$

$$\Delta S_{298} = \Delta S + \int_{T_{\text{ср}}}^{298} \Delta C_p / T \times dT.$$

$T_{\text{ср}}$ для реакции (2)—758°K, для реакции (3)—853°K

Суммируя термодинамические параметры реакций (2), (3), (4); (3) и (4)



мы получили ΔH_{298} и ΔS_{298} диссоциации CuSeO_3 и $2\text{SiO} \cdot \text{SeO}_2$ на твердые окислы (табл. 3)

Таблица 3

Стандартные значения термодинамических функций CuO, ZnO, SeO₂

Вещество	ΔH_{298} , ккал/моль	Литературный источник	S_{298} , э.е./ моль	Литера- турный
SeO ₂	-55,0	[8]	13,6	[9]
CuO	-37,1	[8]	10,4	[8]
ZnO	-83,3	[8]	10,4	[8]

Зная стандартные теплоты образования окислов, мы рассчитали стандартные теплоты образования и энтропии CuSeO₃ и 2CuO • SeO₂

$$\text{CuSeO}_3 \Delta H_{298} = -104,7 \text{ ккал/моль}; \quad S_{298} = 25,8,$$

$$2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2 \Delta H_{298} = -136,7 \text{ ккал/моль}; \quad S_{298} = 29,7.$$

Аналогичным образом по экспериментальным данным давления диссоциации, опубликованным ранее [5], были рассчитаны стандартные теплоты образования и энтропии селенита цинка.

Для расчета были приняты $C_p = -3$ ккал/град•моль, $T_{cp} = 812^\circ\text{K}$ и получены следующие величины:

$$\text{ZnSeO}_3 = \Delta H_{298} = -156,9 \text{ ккал/моль}; \quad S_{298} = 25,3 \text{ э.е./моль}.$$

Точность их составляет $\pm 3-5$ ккал/моль и $\pm 3-5$ э. е./моль.

Для селенитов меди и цинка величины произведения растворимости определены в [10, 11].

По данным этих работ и величинам изобарных потенциалов ионов в растворе [12], был рассчитан изобарный потенциал образования соединений CuSeO₃ и ZnSeO₃, а их энтропии вычислены по методу В. А. Киреева [13]. Комбинируя вычисленные значения энтропий и энтропии элементов [8], мы вычислили энтропию образования этих соединений. Далее, пользуясь известным соотношением $\Delta Z_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$, рассчитали стандартные теплоты образования CuSeO₃ и ZnSeO₃.

Указанные выше термодинамические параметры, полученные по величинам растворимости и расчетным путем, приведены в таблице 4 в сравнении с соответствующими величинами, вычисленными из наших экспериментальных данных по давлению диссоциации.

Таблица 4

Сравнение термодинамических параметров CuSeO_3 и ZnSeO_3 , полученных различными экспериментальными и расчетными методами

Термический параметр	Рассчитано					
	по давлению диссоциации		по величине ПР		методами оценки	
			CuSeO_3	ZnSeO_3	CuSeO_3	ZnSeO_3
ΔZ_{298} обр.,	- 85.1	- 136.5	- 84,3	- 133.4	-	-
ΔH_{298} обр., ккал/моль	- 104.7	- 156.9	-	-	- 104.9*	- 154.1*
ΔS_{298} обр.,	- 65.9	- 68.4	-	-	- 69.1	- 69.4
S_{298} э.е./моль	25.8	25.3	-	-	- 22.4**	24.1**

Величины их сопоставимы, что свидетельствует о надежности эксперимента и применимости метода В. А. Киреева для расчета энтропий селенитов металлов.

ВЫВОДЫ

1. Методом «точки росы» изучена упругость диссоциации селенита меди в интервале температур 420—550°C и основного селенита меди в интервале температур 520—650°C.
2. Температура перехода селенита меди в основной селенит меди, определенная по точке перелома прямой на графике зависимости логарифма упругости диссоциации от обратной температуры, - равна $583 \pm 3^\circ\text{C}$, что совпадает с величиной, установленной термографическим методом.
3. Даны уравнения зависимости логарифма упругости диссоциации от обратной температуры для селенита меди и основного селенита меди.
4. По экспериментальным данным упругости диссоциации селенита меди и основного селенита меди были вычислены ΔH , ΔS и ΔZ процесса термической диссоциации.
5. Рассчитаны стандартные теплоты образования и стандартные энтропии CuSeO_3 , $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$ и ZnSeO_3

*Рассчитано по $\Delta Z_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$ по значениям ΔZ_{298} , найденным из ПР, и S_{298} , найденным по методу В. А. Киреева:

** Рассчитано по методу В. А. Киреева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхтанов Д М Производство селена и теллура М, Металлургиздат, 1955
2. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. Изд-во «Высшая школа», 1961.
3. Исихара Т. — «Кюсю Кодзан Хаккайси», 1960, 28, № 11.
4. Майер А. И., Самплавская К. К., Селиванова Н. М. — <Ж. прикл. хим.>, 1963, 36, в 8, 1959
5. Бакеева С. С., Букетов Е. А., Бакеев М. И. — Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР, 1964, 11, 163.
6. Маргулис Е. В., Гецкин Л. С., Мильская И. С. — «Ж. неорг. хим.», 7, в 4, 729.
7. Агеенков В. Г., Михин Я. Я. Металлургические расчеты М., Металлургиздат, 1962, стр. 188.
8. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в лаборатории. М., Изд-во ин лит. 1954, стр. 246.
9. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. М., Изд-во Мин. высш. и спец. ср. образования, 1961, стр. 86.
10. Чухланцев В. Г., Томашевский Г. П. — «Ж. аналит. химии», 1957, 12, 296.
11. Чухланцев В. Г.— «Ж. неорг. хим.», 1956, 1, 2300.
12. Латимер В. М. Окислительное состояние элементов в водных растворах. М., Изд-во ин. лит. 1954.
13. Киреев В. А. Сб. работ по физической химии. М.—Л., 1947, стр. 181.

РЕЗЮМЕ

Шың әдісі арқылы мыс селенитінің ыдырау серпінділігі зерттелген.
Мыстың орта селениті мен негіздік селенитінің ыдырау серпінділігінің температура өзгеруімен байланысы анықталған.

Статья поступила в редакцию 8. 01.1965 г.

Е. А. БУКЕТОВ

Кандидат технических наук

О СТАНДАРТНЫХ ИЗОБАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНИТОВ

В литературе данные о величинах термодинамических свойств селенитов почти отсутствуют. Н. М. Селиванова, Э. Л. Лещинская и Т. В. Клушина [1] определили стандартные изобарные потенциалы, теплоту, энтропию образования, а также абсолютную энтропию селенита серебра, которые оказались равными соответственно - 73,64 ккал/моль, - 82,15 ккал/моль, - 29,57 э. е., - 74,35 э. е. Кроме того, имеется значение стандартной теплоты образования селенита натрия, равное - 236,6 ккал/моль [2]. Между тем, селениты играют важную роль в технологии извлечения селена из медэлектролитных шламов и других видов селенового сырья. К селенитам обращается в последнее время внимание в связи с их применением при получении люминесцирующих веществ.

В связи с этим нами проведены изложенные ниже приближенные расчеты для оценки величин стандартных изобарных потенциалов селенитов.

В последнее время М. Х. Карапетьянцем [3] предложено для подобных расчетов эмпирическое уравнение вида:

$$X = AY + B.$$

На основании сопоставления большого количества табличных значений различных свойств веществ М. Х. Карапетьянц пришел к выводу, что линейный характер взаимозависимости между двумя параметрами X и Y термодинамических свойств различных веществ имеет широкое распространение и является, вероятно, объективной закономерностью, исходящей из, менделеевских свойств элементов. Под переменными X и Y могут подразумеваться в одних случаях величины одного свойства в двух рядах родственных соединений. Например, в работе [4] сравниваются стандартные изобарные потенциалы образования

селенитов и сульфатов в соответствии с уравнением:

$$\Delta Z^{\circ}_{298}(\text{MeSeO}_4) = A \cdot \Delta Z^{\circ}_{298}(\text{MeSO}_4) + B.$$

В других случаях исходят из зависимости величин двух термодинамических свойств для данного одного ряда родственных соединений. Например, для определения стандартных потенциалов интересующих нас селенитов при наличии данных по теплотам образования можно было бы исходить из уравнения:

$$\Delta Z^{\circ}_{298}(\text{MeSeO}_3) = A \cdot \Delta H^{\circ}_{298}(\text{MeSeO}_3) + B.$$

Таблица 1

Данные для расчета стандартных изобарных потенциалов некоторых селенитов

Соединение	Произведение растворимости [7, 8]	Изобарный потенциал, ккал/моль [2]	
		катиона	аниона
CuSeO ₃	2,09 x 10 ⁻⁸	+ 15,53	- 89,33
ZnSeO ₃	2,58 x 10 ⁻⁷	- 35,184	" - "
CdSeO ₃	1,29 x 10 ⁻⁹	- 18,58	" - "
CaSeO ₃	2,96 x 10 ⁻⁶	- 132,18	" - "
SrSeO ₃	1,82 x 10 ⁻⁶	- 133,20	" - "
MgSeO ₃	1.29 x 10 ⁻⁵	- 108,99	" - "
Hg ₂ SeO ₃	(3.8 ± 2,2) x 10 ⁻¹⁹	+ 36,79	" - "
NiSeO ₃	(1,9 ± 0,1) x 10 ⁻⁵	- 11,10	" - "
CoSeO ₃	(1,6 ± 0,8) x 10 ⁻⁷	- 12,30	" - "
PbSeO ₃	(3.4 ± 1,3) x 10 ⁻¹²	- 5,81	" - "
MnSeO ₃	(1,2 ± 0,4) x 10 ⁻⁷	- 53,40	" - "
Fe ₂ (SeO ₃) ₃	(2,0 ± 1,7) x 10 ⁻³¹	(- 2,52) x 2	(- 89,33) x 3
Ce ₂ (SeO ₃) ₃	(3,7 ± 0,3) x 10 ⁻²⁹	(- 170,5) x 2	" - "

Широко известное правило термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского, по-видимому, является частым случаем подобных линейных зависимостей [3, 5].

Найдено также, что линейная зависимость имеет место и при сравнении величин одного и того же свойства с изменением второго свойства для двух родственных веществ.

Несмотря на наличие многих методов приближенного определения термодинамических характеристик химических соеди-

нений [6], мы избрали приведенный метод, поскольку «...ошибка вычисления на основании методов сравнительного расчета часто меньше неточности вычисления по известным в литературе уравнениям, предложенным для расчета тех или иных свойств. Это объясняется и тем, что во многих уравнениях на результаты вычисления накладывается погрешность различных допущений, которые были произведены в процессе вывода этих уравнений» [3].

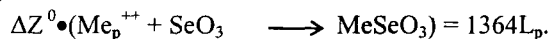
Для наших расчетов мы приняли метод сравнения термодинамических потенциалов образования селенитов с термодинамическими потенциалами образования сульфатов и карбонатов, поскольку для последних имеется наибольшее количество надежных табличных данных. Исходные величины изобарных потенциалов для определения коэффициентов A и B в используемых нами уравнениях

$$\Delta Z_{298}^0(\text{MeSeO}_3) = A_1 \Delta Z_{298}^0(\text{MeSO}_4) + B_1,$$

$$\Delta Z_{298}^0(\text{MeSeO}_3) = A_2 \Delta Z_{298}^0(\text{MeCO}_3) + B_2$$

мы рассчитали из величин произведений растворимости, найденных для некоторых селенитов В. Г. Чухланцевым [7] и В. Г. Чухланцевым и Г. П. Томашевским [8]. Изобарный потенциал образования селенита данного металла при расчете в нашем случае будет складываться из изобарных потенциалов образования его из катиона и аниона и изобарных потенциалов образования последних. Исходные данные для расчетов приводятся в таблице 1. В расчетах стандартных изобарных потенциалов из приведенных данных по произведениям растворимости уже будет намечаться некоторое приближение, т. к. эти данные получены при 20°C ; к тому же нами приняты значения для тех случаев, когда даны пределы экспериментальных значений ПР, их средние значения (пересчеты на крайние значения ПР существенной поправки в значение изобарного потенциала образования не вносят, для селенита марганца она, например, равняется $\pm 0,27\%$). Пересчет произведений растворимости на произведения активности, исходя из первого приближения Дебая - Гюккеля, также показал, что конечные значения термодинамического потенциала отклоняются незначительно. Изобарный потенциал образования селенитов из ионов в растворе определялся по уравнению

[10]:



Л. Л. Резницкий [9] нашел, что существует прямолинейная зависимость между значениями стандартных электродных потенциалов и эквивалентными значениями изобарных потенциалов образования их солей вида

$$\Delta Z^0_{298} = A_3 E_0 + B_3.$$

Исходные данные для получения искомым уравнений сравнения приведены в таблице 2

Таблица 2

Нормальные электродные потенциалы некоторых металлов и стандартные потенциалы образования их селенитов, сульфатов и карбонатов

Металлы	Электродные потенциалы	Изобарные потенциалы, ккал/моль		
		селениты*	сульфаты**	карбонаты**
Медь 2-валентная	+ 0,34	- 84,27	- 158,200	- 123,82
Серебро	+ 0,799	- 73,64***	- 147,17	- 104,48
Цинк	- 0,762	- 133,40	- 207,00	- 174,80
Кадмий	- 0,403	- 120,04	- 195,99	- 160,00
Кальций	- 2,87	- 229,05	- 315,56	- 269,70
Стронций	- 2,89	- 230,33	- 318,90	- 271,90
Магний	- 2,37	- 205,09	- 280,50	- 246,00
Ртуть 2-валентная димер.	+ 0,789	- 77,69	- 149,12	- 105,80
Никель	- 0,25	- 107,25	- 184,90	- 146,70
Кобальт	- 0,277	- 111,40	- 182,10	- 155,57
Марганец	- 1,15	- 152,14	- 228,49	- 195,40
Свинец	- 0,126	- 110,84	- 193,89	- 149,70
Железо 3-валентное.	- 0,036	- 311,65	--	--
Церий 3-валентный	- 2,47	- 649,14	--	--

*Рассчитаны из данных по произведениям растворимости.

Табличные данные [7, 8] *По Н. М. Селивановой и др.[1]

Обработка данных таблицы 2 методом наименьших квадратов приводит нас к следующим уравнениям зависимости стан-

дартных изобарных потенциалов рассматриваемых селенитов металлов от стандартных изобарных потенциалов их сульфатов и карбонатов, а также от электродных потенциалов:

$$1. \Delta Z_{298}^0 (\text{MeSeO}_3) = 0,97 \Delta Z_{298}^0 (\text{MeSO}_4) + 70,10,$$

$$2. \Delta Z_{298}^0 (\text{MeSeO}_3) = 0,87 \Delta Z_{298}^0 (\text{MeSO}_4) + 17,51,$$

$$3. \Delta Z_{298}^0 (\text{MeSeO}_3) = 20,9 E^0 - 52,545.$$

Следует отметить, что значение коэффициента при E^0 в уравнении 3 находится в пределах, определенных в работе [9] для расчетов изобарных потенциалов солей с труднодеформируемыми анионами; оно близко к значениям этой величины для силикатов и карбонатов, которые, по данным Л. А. Резницкого, равны 21,84; 22,15 соответственно.

Таблица 3

Стандартные изобарные потенциалы образования селенитов металлов, ΔZ_{298}^0 , ккал/моль

Соединения	Вычислено по ПР	Вычислено по уравнениям 1, 2, 3					Рекомендуемые значения	
		1	$\Delta, \%$	2	$\Delta, \%$	3	$\Delta, \%$	
CuSeO ₃	- 84,27	- 83,35	-1,1	- 90,21	+ 6,6	- 90,68	+ 7,1	- 84,27
Ag SeO ₃	73,64*	- 72,65	- 1,3	-73,39	- 0,3	- 71,65	- 2,9	- 73,64
ZnSeO ₃	133,40	130,69	- 1,3	134,47	+ 0,7	135,94	+ 1,9	- 133,40
CdSeO ₃	120,04	-120,01	-0,0	121,69	+ 1,3	121,89	+ 1,5	- 120,04
CaSeO ₃	229,05	235,99	+ 2,9	217,13	- 5,5	225,05	- 1,9	- 229,05
SrSeO ₃	230,33	239,93	+ 3,7	219,04	- 5,1	225,89	- 2,0	- 230,33
MgSeO ₃	205,09	202,98	- 1,1	197,50	- 3,8	204,15	- 0,4	- 205,09
HgSeO ₃	- 77,69	- 74,55	- 4,2	- 74,40	- 4,4	- 72,70	- 6,9	- 77,69
NiSeO ₃	107,25	109,25	+ 1,8	110,12	+ 2,6	115,54	+ 7,2	- 107,25
CoSeO ₃	111,40	106,54	- 4,4	118,04	+ 5,6	116,67	+ 4,5	- 111,40

Соедине- ния	Вы- числе- но по ИР	Вычислено по уравнениям 1, 2, 3					Рекомен- дуемые значе- ния	
		1	$\Delta, \%$	2	$\Delta, \%$	3	$\Delta, \%$	
MnScO ₃	- 152,14	- 151,53	-0,4	- 151,49	-0,4	- 148,98	-2,1	-152,14
PbScO ₃	- 110,84	- 116,97	+5,2	- 112,73	+1,7	-110,36	-0,4	-110,84
Fe ₂ (ScO ₃) 3	- 314,65	- -	-	- -	-	- 319,87	+1,6	-314,65
Ge ₂ (ScO ₃) 3	- 649,14	- -	-	- -	-	- 626,35	-3,6	-649,14
FeScO ₃	- -	- 122,25	-	- 122,64	-	- 123,52	-	-122,64
HgScO ₃	- -	-68,71	-	-79,83	-	-69,48	-	-69,48
BcScO ₃	- -	- 182,49	-	- 177,91	-	- 182,47	-	-182,47
BaScO ₃	- -	- 243,60	-	- 220,30	-	- 226,31	-	-226,31
Cu ₂ ScO ₃	- -	-79,18	-	- -	-	-83,36	-	-83,36
Tl ₂ ScO ₃	- -	- 120,80	-	- 110,38	-	- 119,13	-	-119,13
Li ₂ ScO ₃	- -	- 237,00	-	- 227,96	-	- 232,37	-	-231,30
Na ₂ ScO ₃	- -	- 223,60	-	- 202,90	-	- 218,50	-	-218,50
K ₂ ScO ₃	- -	- 235,08	-	- 204,82	-	- 227,23	-	-227,23
Rh ₂ ScO ₃	- -	- 233,32	-	- 215,44	-	- 227,24	-	-227,24
Cs ₂ ScO ₃	- -	- 231,27	-	- 204,32	-	- 231,23	-	-231,23

*Замечено из работы [1]

Данные по определению стандартных изобарных потенциалов с помощью уравнений 1, 2, 3 приведены в таблице 3. С помощью этих уравнений нами дополнительно оценены значения изобарных стандартных потенциалов 11 селенитов. Эти данные,

проиллюстрированные на рисунках 1, 2, 3, свидетельствуют об удовлетворительной сходимости результатов, полученных при вычислении стандартных потенциалов различными вариантами метода сравнения. Величины стандартных ΔZ в редких случаях разнятся более чем на 10%, как правило же, разница между значениями, вычисленными тремя уравнениями, колеблется в пределах 0 - 3%. Это является признаком достаточной точности этих данных для приближенной оценки истинных значений искомых величин, о чем можно судить и по другим работам, где для подобных расчетов применялись методы сравнения [4, 9, 12]. Для использования в приближенных термодинамических расчетах, по-видимому, можно рекомендовать для данного селенита промежуточное из трех вычисленных значение, как это показано в таблице 3.

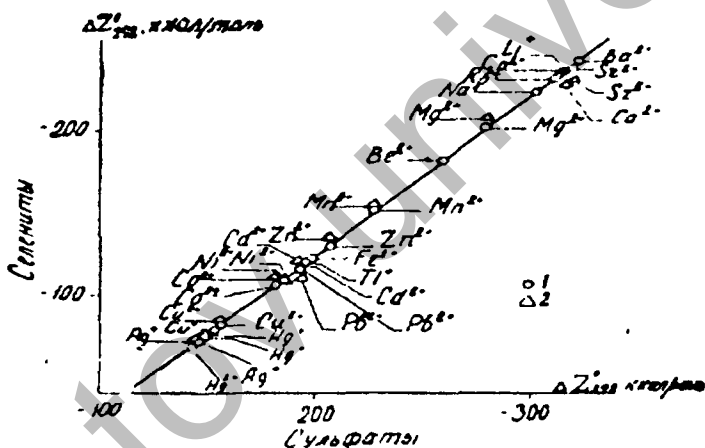


Рис. 1. Взаимосвязь между стандартными изобарными потенциалами (ΔZ°_{298}) образования селенитов и сульфатов 1 - вычислено по уравнению (1); 2 - рассчитано по Пр

Интересно, что значения стандартных изобарных потенциалов, рекомендуемые Н. М. Селивановой [4] для селенатов, оказались близкими к вычисленным нами для селенитов, между тем сравнение некоторых табличных величин стандартных изобарных потенциалов для сульфитов с таковыми для сульфатов показывает, что они имеют большую разницу.

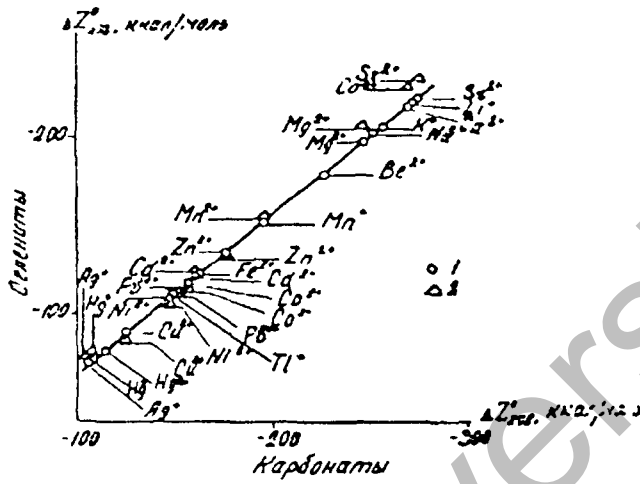


Рис 2 Взаимосвязь между стандартными изобарными потенциалами (ΔZ_{294}^0) образования селенитов и сульфатов 1 - вычислено по уравнению (2), 2 - рассчитано по Пр

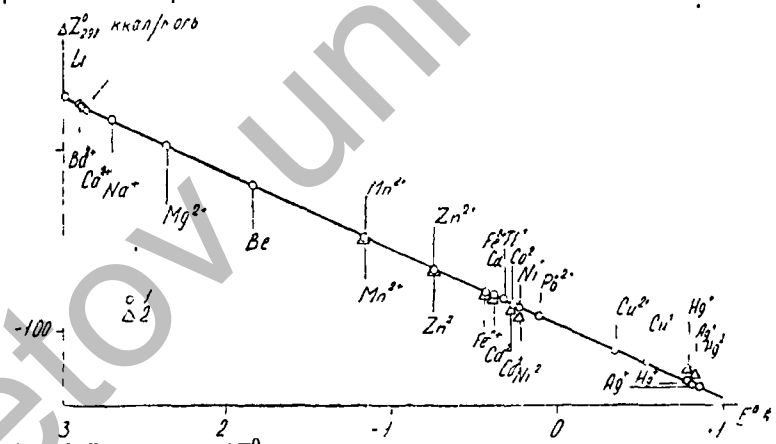


Рис 3 Взаимосвязь ΔZ_{298}^0 селенитов с электродными потенциалами металлов 1 - вычислено по уравнению (3), 2 - рассчитано по Пр

ВЫВОДЫ

1 Исходя из литературных данных по произведениям растворимости, приближенно рассчитаны стандартные изобарные термодинамические потенциалы тринадцати селенитов, методами сравнения приближенно определены стандартные изобарные потенциалы дополнительно одиннадцати селенитов

2 Рекомендованы величины стандартных изобарных потенциалов селенитов для приближенных термодинамических расчетов

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сиванова П М Лецинская) Л Ктушина Г В Термодинамические свойства селенита серебра «Журн физ химии» 1962 г 36 вып 6 1349
- 2 Rossini F D Wagman D D Ewans W H Levin S Ioffe I Selected values of chemical Thermodynamic Properties
- 3 Каранетьяниц М Х О мето дах сравните и пого расчета свойств веществ «Журн физ химии» 1955 г 29 вып 5 939 вып 6 1132 вып 7 1328 1955 вып 7 1326
- 4 Сиванова П М Приб иженный расчет стандартных потенциалов образования селенитов «Журн неорг химии» 1963 г 8 вып 8 1826
- 5 Капустинский А Ф Замечания по поводу статьи М Х Каранетьянца «Журн физ химии» 1955 г 29 вып 6
- 6 Крестовников А П Владимиров А П Гуляницкий Б С Финнер А Я Справочник по расчетам металлургических равновесии Металлургия М 1963
- 7 Чуханцев В Г Произведения растворимости селенитов некоторых металлов «Журн неорг химии» 1956 вып 1 2300
- 8 Чуханцев В Г Томашевский Г П Растворимость селенитов некоторых металлов «Журн аналит химии» 1957 т 12 вып 3 296
- 9 Резницкий Л А Приближенный метод расчета теплоты образования неорганических соединения «Журн физ химии» 1961 г 35 № 8 1853
- 10 Латимер В Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах ИЛ М 1954
- 11 Каранетьяниц М Х Каранетьяниц М Л Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ Труды МХИИ вып 34 М 1961
- 12 Жаркова Л А Герасимов Я И Приближенный расчет термодинамических характеристик вольфраматов и молибdates двухвалентных металлов «Журн физ химии» 1961 г 35 № 10 2291

РЕЗЮМЕ

Мақалата әдебиетте келтірілген кейбір селениттердің еркін иік қобейтінді мәтіндері арқылы сол селениттердің стандартты құрау потенциалдары есептепін шығарылған тағы бірнеше селениттердің стандартты изобарлық потенциалдары сапыстыру әдістерін қолдану жонымен есептелінген барлығы 24 металл селениттерінің изобарлық потенциалдарының стандартты мәтіндері табылған бұларды термодинамикалық есептерде қолдануға болады

Р. А. МУЛДАГАЛИНОВА, Б. А. ПОПОВКИН, Е. А. БУКЕТОВ, А. С. ПАШНИКИН

К ВОПРОСУ О СУЩЕСТВОВАНИИ ОСНОВНЫХ СЕЛЕНИТОВ ЦИНКА

Изучение термической стойкости селенитов тяжелых металлов, а также основных селенитов, которые обычно образуются в процессах обжига сульфидных концентратов, представляет теоретическое и практическое значение. Селениты цинка в последнее время привлекают внимание в связи с применением: их при получении люминесцирующих веществ.

В статье изложены результаты термографического исследования системы $ZnO - ZnSeO_3$ для установления возможности существования промежуточных фаз (основных селенитов цинка).

Л. Я. Марковский и Ю. П. Сапожников [1] подробно изучили: условия получения различных форм среднего селенистого цинка и установили температурные границы их существования. И. В. Корнеевой и А. В. Новоселовой, [2] изучен процесс термического разложения селенитов и селенагов цинка и установлено, что разложение селената цинка протекает с образованием селенита цинка, эффект разложения которого сложен и состоит из ряда накладывающихся друг на друга эффектов. Объясняют это они тем, что разложение селенита цинка идет через ряд основных солей различного состава, в частности, приводится соль состава $2ZnO \cdot ZnSeO_3$.

Ю. П. Сапожников [3] указывает на образование оксиселенитов цинка при разложении селенита цинка, но никаких данных по составу этих солей не приводит. Нами ранее [4] была изучена термическая устойчивость селенита цинка, образования промежуточных основных солей селенита цинка не обнаружено.

Таким образом, о существовании основных селенитов цинка в литературе имеются противоречивые данные.

Методика исследования и исходные препараты.

Систему ZnO - ZnSeO₃ изучали термографическим и рентгенофазовым методами на смесях с различным молярным отношением ZnO и ZnSeO₃. Для термографического анализа образцов был использован регистрирующий пирометр Курнакова. Температура измерялась Pt-Pt /Rh термопарой. Эталоном служила окись алюминия. Скорость нагрева 10 град/мин.

Рентгенофазовое исследование вещества производилось на УРС-70 на Fe K-излучении без фильтра в камере РКД-57. Химический анализ селенита цинка проводился на цинк трилометрическим, на Se⁴⁺ - йодометрическим титрованием.

Так как по литературным данным селенит цинка разлагается вскоре после плавления, то образцы для термического анализа системы получали не сплавлением компонентов, а отжигом смесей компонентов в вакууме и при температуре несколько ниже температуры плавления селенита цинка (500-550°). В качестве исходных веществ использованы окись цинка марки х. ч. и селенит цинка, полученный взаимодействием эквимольных количеств растворов селенита натрия и сульфата цинка [1]. В таблице приведен состав взятых смесей.

Состав исходных смесей

Молярные отношения ZnO : ZnSeO ₃ в смесях	ZnO, г	ZnSeO ₃ , г	Сумма, г
1:1	0,2972	0,7028	1
2:1	0,4584	0,5416	1
3:1	0,5594	0,4406	1
4:1	0,6286	0,3714	1
8:1	0,7700	0,2300	1
3:2	0,3884	0,6116	1
1:2	0,1726	0,8274	1

Тщательно растертые и перемешанные смеси отжигали в запаянных под вакуумом (10^{-2} - 10^{-3} мм рт. ст.) кварцевых ампулах при 500° в течение 150 часов.

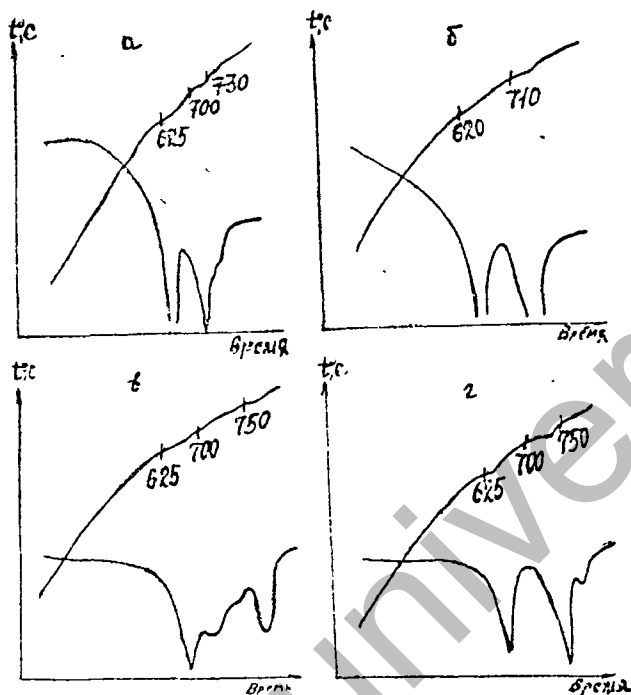


Рис. 1. Термограммы а - селенит цинка, б - смеси $ZnO + ZnSeO_3$; в - смеси $2ZnO + ZnSeO_3$, г - смеси $ZnO + 2ZnSeO_3$

На кривых нагревания отожженных смесей отмечено два эндотермических эффекта: при $620 \pm 5^\circ$ и $700 \pm 10^\circ$, которые на термограммах нормального селенита цинка соответствуют точкам плавления и разложения его (рис. 1). Рентгенофазовые исследования (рис. 2) показали, что новые фазы при отжиге смеси ZnO и $ZnSeO_3$, взятой в разных соотношениях, не образуются. Все линии на рентгенограммах всех смесей могут быть отнесены к одной из исходных фаз ZnO или $ZnSeO_3$.

Таким образом, данные термического исследования отожженных смесей подтверждают результаты рентгенофазового анализа об отсутствии промежуточного соединения.

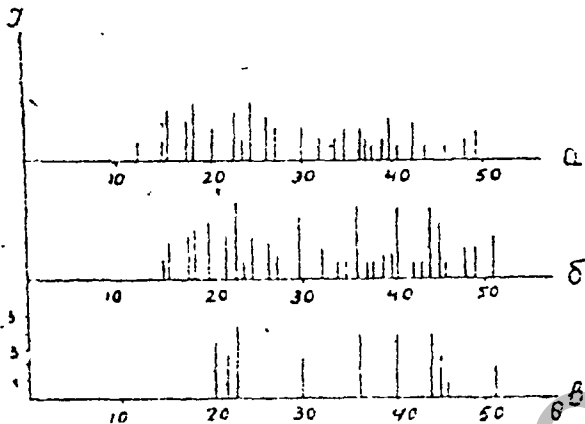


Рис 2. Широкорентгенограмма: а - $ZnSeO_3$; б - $2ZnO + ZnSeO_3$; в - ZnO .

Для объяснения сложного вида эндотермического эффекта разложения селенита цинка ($730 - 760^\circ$) и эффекта (750°), появляющегося на некоторых смесях, были детально изучены условия термического разложения нормального селенита цинка.

При визуальном наблюдении за изменением внешнего вида нормального селенита цинка при нагревании до 800° с той же скоростью нагрева, что и при работе на пирометре, было замечено, что при температуре $620 - 640^\circ$ выделяется двуокись селена. Это объясняется тем, что соль плавится с частичным разложением. Продукт, полученный при 640° , имел в нижнем слое вид плавленого внутри пустого королька светло-зеленого цвета, а верхний слой - вид белого порошка. Рентгенофазовый анализ нижнего слоя вещества королька показал, что это нормальный селенит цинка, верхний слой представлял окись цинка. Начиная с 700° наблюдается обильное выделение двуокиси селена, что говорит о полном разложении соли. Температурная неоднозначность этого эффекта разложения может быть связана с различной толщиной окиси цинка, образующейся на поверхности образца, которая препятствует разложению соли. Толщина слоя зависит главным образом от скорости нагревания. Рентгенофазовый анализ продукта, полученного нагреванием исходного селенита цинка при 740° , показал, что он является практически

чистой окисью цинка. Таким образом, образование основных селенитов цинка при разложении селенита цинка не обнаружено.

Наличие не всегда воспроизводимого эффекта при 730 - 750° на термограммах некоторых смесей и «раздваивание» эффекта разложения можно объяснить механическими изменениями разложившегося образца. Так, визуальные исследования показывают, что при нагревании смесей до 730 - 750° образцы, до этого спекшиеся и пористые, «осыпаются», что, по-видимому, и вызывает эффекты на записи ЭДС термопар.

ВЫВОДЫ

Промежуточные фазы в системе ZnO - ZnSeO₃ не образуются. Можно полагать, что система имеет простую эвтектику, однако эвтектическая температура в данной системе в пределах точности эксперимента ($\pm 5^\circ$) не отличается от температуры плавления нормального селенита цинка. Последнее свидетельствует о вырожденном характере эвтектики, что и следовало ожидать при очень большой разнице в температурах плавления окиси цинка и нормального селенита цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марковский Л. Я., Сапожников Ю. П. - «Журнал структурной химии», 1960, 1, № 3, 346.
2. Корнеева И. В., Новоселова А. В. - «Журнал неорганической химии», 1959, 4 (10), 2220.
3. Сапожников Ю. П. - Автореферат кандидатской диссертации. Л., 1964.
4. Букетов Е. А., Умаров М. З., Мулдагалиева Р. А., Джиреншина А. Б. - Труды Химико-металлургического института АН КазССР, т. 1, 1963, 201.
5. Бакеева С. С., Букетов Е. А., Бакеев М. К. - Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР, т. XI, 1964, 163.

РЕЗЮМЕ

Мақаллада термографиялық рентгенофазалық әдістер арқылы ZnO - ZnSeO₃ системасы эвтектелген. Эвтектудің пәтіжесінде бұл системада аралық фазалар құралмайтыны анықталған.

Статья поступила в редакцию 8.01.66

Е. А. БУКЕТОВ, Н. Н. ПОПРУКАЙЛО, М. П. БАКЕЕВ, В. П.
МАЛЫШЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕЛЛУРАТА НАТРИЯ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Сообщение 1. Равновесие в системе



В известной нам литературе не найдено сведений об изучении реакции восстановления теллурата натрия каким-либо из газообразных восстановителей. В то же время в технологии производства теллура из медьэлектролитных шламов представляет интерес изучение возможности перевода его из шестивалентного кислоторастворимого в четырехвалентное воднорастворимое состояние. Ю. А. Козьмин, А. И. Рябикин и С. В. Земсков [1] пытались получить высокий выход воднорастворимого теллура при воздействии нейтральной и восстановительной атмосферы (CO_2 , N_2 , CO) на спеченный в окислительной атмосфере шлам, в котором теллур содержится в форме теллурата натрия. Авторы считают, что при наличии в газовой фазе свободного кислорода весь окислившийся теллур находится в шестивалентном состоянии. При прокаливании опека в токе углекислого газа или азота при температуре 700 - 750° им удалось на 70% и более перевести теллур в воднорастворимую форму. Восстановление спека окисью углерода происходит при сравнительно низких температурах (300, 400°), однако сопровождается значительным восстановлением теллура до металлического состояния.

Применение шахтной установки для спекания медьэлектролитных шламов [2] дало бы возможность с достаточной надежностью регулировать состав газовой фазы для более полного перевода теллура в воднорастворимое состояние. Поэтому представляет интерес изучение процесса восстановления шестивалентного теллура, точное установление условий перехода его в четырехвалентную форму.

Эти вопросы мы рассмотрели путем изучения равновесия в системе $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{TeO}_4 + \text{CO}_2$ в интервале 150 - 500°.

Поведение теллулата натрия при температурах выше 500° изучалось особо, поскольку при этих температурах в атмосфере окиси углерода шло более глубокое восстановление до элементарного теллура.

Термодинамический анализ реакции восстановления теллулата натрия окисью углерода был проведен по второму приближению Улиха.

$$\Delta Z_1^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - aTf(T), \quad (\text{I})$$

$$\lg K_p = -\Delta Z_1^0 / 4.573 \times T \quad (\text{II})$$

Теплоемкости твердых веществ оценены приблизительно на основании правила Неймана и Коппа [3], а значения теплоемкостей газообразных продуктов заимствованы из работы [4]. Величина $a = \Delta C_p$, рассчитанная на основе приблизительной оценки теплоемкостей при комнатной температуре, равна - 2,11 ккал/моль - град.

Значение энтальпии для растворенного теллурита натрия составляет [5]

$$\Delta H_{298}^0 (-) = 256.7 \text{ ккал/моль.}$$

Тепловой эффект растворения теллурита натрия [6] составляет

$$\Delta H_{\text{ра}} = -9.16 \text{ ккал/моль.}$$

Таким образом, стандартное значение энтальпии для

$$\text{Na}_2\text{TeO}_3(\text{крист.}) \text{ будет } \Delta H_{298}^0 = -247.5 \text{ ккал/моль.}$$

По справочным данным [7], $\Delta H_{298}^0 \text{Na}_2\text{TeO}_4(\text{крист.}) = -313$ ккал/моль. Энтропии теллурита и теллулата натрия были найдены методом сравнительного расчета по В. А. Кирееву [8]

$$S_{298}^0 \text{Na}_2\text{TeO}_3 = 38.5 \text{ кал/моль град}$$

$$S_{298}^0 \text{Na}_2\text{TeO}_4 = 39.3 \text{ кал/моль град.}$$

Данные по окиси и двуокиси углерода, необходимые для расчетов, заимствованы из работы [7].

Экспериментальная часть

Препарат теллурита натрия получали сплавлением эквимолекулярных количеств двуокиси теллура и кальцинированной соды в атмосфере двуокиси углерода [9]. Химический анализ сплавленного продукта показал, что часть теллура переходила в шестивалентное состояние (до 13 % от общего содержания). Препарат теллурата натрия получали окислением теллурита на воздухе при 500° в течение 50 - 60 часов [10]. На 93,5% препарат состоял из Na_2TeO_4 , остальное - Na_2TeO_3 .

Оксид углерода получали путем дегидратации муравьиной кислоты, затем очищали от следов CO_2 , O_2 и высушивали. Двуокись углерода получали в аппарате Киппа обычным путем и очищали от паров кислоты, следов кислорода и влаги.

Чтобы достичь равновесия, применяли циркуляционный метод, значительно устраняющий термодиффузию газов и обеспечивающий наибольшую скорость. Схема установки для изучения равновесия изображена на рисунке 1.

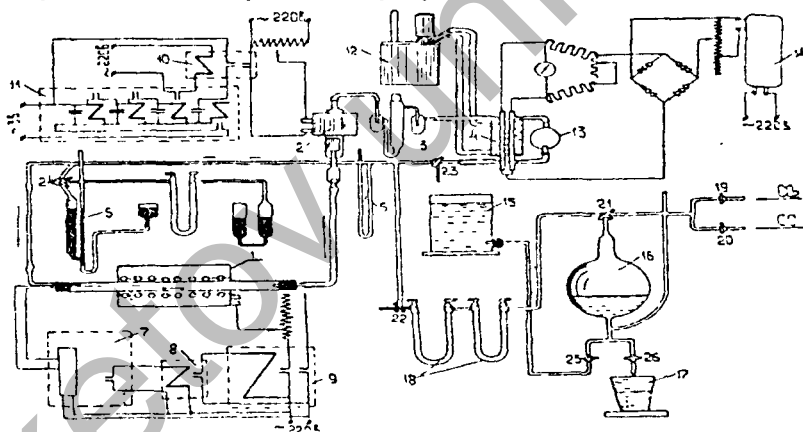


Рис. 1. Схема установки для изучения равновесия: 1 - печь, 2 - циркуляционный насос, 3 - демпферная емкость, 4 - чувствительный элемент непрерывного газоанализатора, 5 - манометр, 6 - газовая бюретка, 7 - автоматический потенциометр, 8 и 10 - реле МКУ-48, 9 - магнитный пускатель, 11 - каскад реле, 12 - термостат, 13 - колонка с P_2O_5 , 14 - стабилизатор напряжения, 15 - натриевый сосуд с солевым раствором, насыщенным CO_2 , 16 - емкость для дозировки и смешения газов, 17 - мерный сосуд, 18 - колонка с CaCl_2 и P_2O_5 , 19 - 26 - краны.

Таблица 1

Равновесные состояния в системе $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{CO}_2$

t, °C	Расчетные данные		Экспериментальные данные					
	$-\Delta Z^0_{T_1}$, ккал/моль	Равновесное содержание CO, %	со стороны окис-			со стороны восстановле-		
			Исходное содержание CO, %	Равновесное содержание CO, %	$-\Delta Z^0_{T_1}$, ккал/моль	Исходное содержание CO, %	Равновесное содержание CO, %	$-\Delta Z^0_{T_1}$, ккал/моль
150	3,55	1,5	0,0	1,4	3,57	-	-	-
200	3,66	2,0	0,0	1,9	3,7	-	-	-
250	8,75	2,8	0,0	2,5	3,8	-	-	-
300	3,84	3,3	0,0	3,2	3,86	20,0	3,4	3,8
350	3,91	4,0	0,0	4,0	3,92	25,0	3,7	4,03
400	3,97	5,0	0,0	4,6	4,05	25,0	5,2	3,88
450	4,04	5,6	0,0	5,8	4,03	25,0	5,8	3,99
500	4,09	6,9	0,0	6,0	4,24	32,0	6,0	4,23
600	4,17	8,4	-	-	-	-	-	-
700	4,24	10,0	-	-	-	-	-	-

* Содержание CO находится по разности в 100% смеси CO + CO₂.

Во время опытов состав циркулирующей газовой смеси непрерывно фиксировался газоанализатором, работающим по принципу сравнения теплопроводностей исследуемой газовой смеси и воздуха. Спустя 3-4 часа после достижения равновесия отбирались контрольные пробы газа для анализа на CO и CO₂ волюметрическим методом. Опыты повторялись многократно. Равновесные состояния в системе достигались как со стороны восстановления, так и со стороны окисления, причем в последнем случае равновесие достигалось легче и устанавливалось с температуры 150°. В работе [11] указывается, что на воздухе уже при 100 - 120° начинается окисление теллуриата натрия до теллуриата. Со стороны восстановления, по-видимому, по кинетическим причинам, заметное взаимодействие начинается только с 300°.

Результаты экспериментального исследования системы представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

Из рисунка 2 следует, что расчетная и экспериментально найденные зависимости совпадают. В результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов установлено, что в интервале температур 150 - 500°.

$$\lg Kp = \frac{658}{T} + 0,314.$$

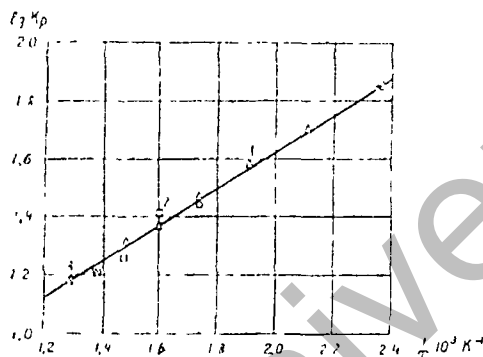


Рис 2. Зависимость константы равновесия реакции $\text{Na}_2\text{GeO}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{TeO}_4 + \text{CO}_2$ от температуры 1 - экспериментальные данные со стороны окисления, 2 - со стороны восстановления, 3 - расчетная зависимость.

Значения изобарного потенциала реакции подчиняются уравнению

$$\Delta Z^\circ = -3009 - 1.436T.$$

О хорошей сходимости расчетной и экспериментально найденной зависимостей свидетельствуют следующие расчеты.

Средняя температура для изученного интервала равна 598°K. Поскольку мы располагаем табличными значениями H° для всех компонентов реакции, можно рассчитать среднее изменение теплоемкости по этой реакции, воспользовавшись уравнением

$$\Delta H^\circ_{598} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{598} \Delta C_p \cdot dT,$$

где ΔH°_{598} соответствует свободному члену предыдущего уравнения.

В результате получаем значение $\Delta C_p = -2.93 \text{ кал/моль} \cdot$

град, весьма близкое найденному по приближенному подсчету (- 2,11 кал/моль • град). Из другого уравнения термодинамики

$$\Delta S^{\circ}_{598} = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^{598} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

рассчитаем ΔS°_{598} для изучаемой реакции, подставляя вместо ΔS°_{298} температурный множитель зависимости $\Delta Z_T^{\circ} = f(T)$ и используя выведенное выше значение ΔC_p . Значение $\Delta S^{\circ}_{298} = 3,48$ кал/моль • град мало отличается от найденного по приближенным расчетам (3,01 кал/моль • град), где энтропии теллурита и теллулата натрия были определены по методу Киреева, а значения энтропии окиси и двуокиси углерода заимствованы из таблиц. Можно полагать, что эти значения энтропии и теллулата натрия близки к истинным. Это позволяет найти в той же мере корректные значения стандартных потенциалов образования данных соединений по уравнению Гиббса - Гельмгольца

$$\Delta Z^{\circ}_{298} \text{Na}_2\text{TeO}_3 = -226,28 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta Z^{\circ}_{298} \text{Na}_2\text{TeO}_4 = -284,62 \text{ ккал/моль}.$$

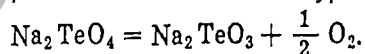
Корректность полученных значений изобарно-изотермических потенциалов подтверждается и следующим. Для изучаемого равновесия

$$\Delta Z^{\circ}_{298} = -2,13 - 3,48 \cdot 298 = -3,17 \text{ ккал/моль}.$$

Отсюда, заимствуя значение ΔZ° для CO и CO₂ из таблиц, находим

$$\Delta Z^{\circ}_{298} \text{Na}_2\text{TeO}_4 - \Delta Z^{\circ}_{298} \text{Na}_2\text{TeO}_3 = -94,26 + 32,81 + 3,17 = 58,28 \text{ ккал/моль}.$$

Разница полученных нами значений - 58,34 ккал/моль. Найденные экспериментальные зависимости можно использовать и для расчета изобарного потенциала реакции диссоциации теллулата натрия



Для реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ известна зависимость [12]

$$\Delta Z^{\circ}_T = -135000 + 41,5 T.$$

Комбинируя ее с найденной в нашей работе аналогичной зависимостью с учетом стехиометрических коэффициентов, получаемых для реакции диссоциации

$$\Delta Z^{\circ}_T = 64491 - 22,186 T,$$

можно найти значения равновесного давления кислорода по этой реакции

Таблица 2

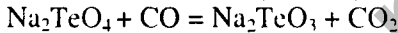
Равновесное давление кислорода реакции диссоциации Na_2TeO_4								
t, °C	150	200	250	300	350	400	450	500
ΔZ°_r , ккал / моль	55,12	54,00	52,89	51,79	50,69	49,57	48,47	47,36
P_{O_2} ат	$10^{-57,04}$	$10^{-50,00}$	$10^{-44,20}$	$10^{-39,60}$	$10^{-35,60}$	$10^{-32,22}$	$10^{-29,34}$	$10^{-26,80}$

Эти данные свидетельствуют о большой устойчивости теллулата натрия в атмосфере кислорода и о хорошей окисляемости теллурита натрия кислородом, что находится в согласии с указаниями на эти особенности в работах [1] и [2].

ВЫВОДЫ

1. Циркуляционным методом в интервале 150 - 500° изучено равновесие в системе теллулат - теллурит натрия, окись - двуокись углерода.

2. По экспериментальным данным зависимость константы равновесия от температуры для реакции



выражается уравнением $\lg K_p = 658 / T + 0,314$.

3. Найденные по В. А. Кирееву значения стандартных энтропий для теллурита и теллулата натрия соответственно 38,5 и 39,3 кал/моль град при сопоставлении с полученными данными оказываются достаточно корректными.

4. По уравнению Гиббса - Гельмгольца рассчитаны значения стандартных изобарных потенциалов теллурита и теллулата натрия - 226,28 и - 284,62 ккал/моль.

5. Найдена температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала для реакции диссоциации теллулата натрия $\Delta Z^{\circ}_1 = 64491 - 22,186 T$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козьмин Ю.А., Рябикин А. И., Земсков С. В. - «Металлургическая и химическая промышленность Казахстана», 1961, № 2 (12), 57.
2. Букетов Л. А., Малышев В. П. - Авторское свидетельство № 158416 от 1. II 1962
3. Крестовников А. П., Вигдорович В. П. Химическая термодинамика. М., 1961, стр. 37 - 38
4. Кубаневский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. М., 1954.
5. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., 1954.
6. Уателова Г. Ш., Грошккий Б. П., Яковлева В. С. - «Журнал прикладной химии», 1964, 37, № 3, 677.
7. Rossini F. D., Wagman D. D., Ewans W. H., Levine S., Ioffe I. - Selected values of chemical thermodynamic properties. Circ. Natl. Bur. Stand., 500, 1952.
8. Киреев В. А. Сборник работ по физической химии. М. - Л., 1947.
9. Брауэр Г. Руководство по препаративной неорганической химии. М., 1956, стр. 228.
10. Lehnert V., Volesensky E. - «J. Am. Chem. Soc.», 1913, 35, 718.
11. Воробьева О. И., Лавут Е. А. - «Журнал неорганической химии», 1958, 3, № 9, 2006
12. Richardson and Jeffes - «Journal of Iron and Steel Institute», 1949, 163, № 12, 417

РЕЗЮМЕ

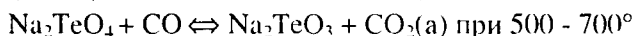
Циркуляция, выжигание аркылы натрий теллуриды теллурит компр кышкылы тогылган алу зерделен.

Статья поступила в редакцию 26.01.1966 г.

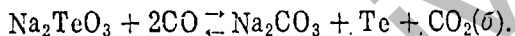
Н. Н. ПОПРУКАЙЛО, Е. А. БУКЕТОВ, М. И. БАКЕЕВ, В. П.
МАЛЫШЕВ

ИЗУЧЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕЛЛУРАТА НАТРИЯ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Сообщение 2. Равновесие в системе



В предыдущем сообщении [1] были изложены результаты изучения системы теллуриат - теллуриды натрия - окись - двуокись углерода при температурах до 500° . Было замечено, что выше 500° в равновесной смеси присутствовал элементарный теллур, появление которого объясняется протеканием реакции



Некоторые авторы [2] склонны считать, что окисленные формы теллура восстанавливаются до теллурида натрия, а элементарный теллур является продуктом обратного окисления теллурида натрия кислородом воздуха. Однако нами в опытах не наблюдалось образования теллурида натрия, что согласуется с данными работы [3], где экспериментально установлено, что селенат и селенит натрия в восстановительных условиях переходят в элементарный селен.

Так как теллуриат натрия начинает плавиться при температуре $700 - 730^\circ$ [4, 5], то дальнейшее исследование системы (а) мы проводили до 700° . Система (б) изучалась по описанной ранее методике [1]. Различие состояло лишь в том, что поскольку реакция в случае восстановления теллурида натрия окисью углерода протекает с изменением числа газовых молей, для соблюдения изобарно-изотермических условий в системе регулировалось давление. Термодинамические подсчеты по этой реакции показали возможность восстановления теллурида натрия до металлического теллура во всем изучаемом диапазоне температур (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость изобарно-изотермического потенциала реакции (б) от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	300	400	500	600	700
ΔZ ккал/моль	44,72	41,19	39,25	36,78	34,18

По расчету из этих данных равновесное содержание CO близко к

0,0%

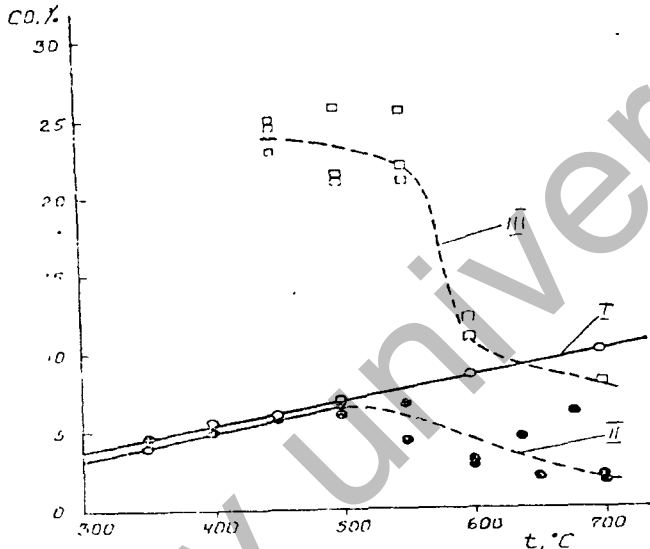


Рис. 1. Составы газовой фазы реакций (а) и (б). Кривая I - реакция (а) со стороны восстановления, кривая II - реакция (а) со стороны окисления; кривая III - реакция (б) восстановления теллурида натрия окисью углерода.

Экспериментальные данные по реакциям (а) и (б) приведены на рисунке 1. Кривая I показывает зависимость состава газовой фазы (CO, %) от температуры для реакции восстановления теллурида (а), кривая II - аналогичную зависимость для реакции окисления теллурида натрия углекислым газом. Кривая III - это зависимость состава газовой фазы от температуры для реакции восстановления теллурида натрия по уравнению (б).

При изучении восстановления теллурида натрия в атмосфере окиси углерода в твердых продуктах после опытов при температурах выше 500° найдены теллурит и теллуриат натрия, а

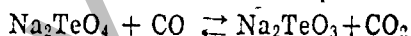
также элементарный теллур. С повышением температуры содержание последнего в продуктах заметно возрастает, однако в целом навеска имеет лишь легкий серый налет и поверхность ее не оплавлена, а данные опытов хорошо воспроизводимы. Таким образом, наличие теллура наряду с теллуридом натрия в продуктах реакций свидетельствует о том, что в данных условиях наряду с реакцией (а) происходит и реакция (б). Состав газовой фазы практически соответствует равновесным условиям для первой стадии восстановления (а). Расчет по константе равновесия [1] дает при температурах 600 и 700° значения 7,9 и 9,3% равновесного содержания окиси углерода. Соответствующие значения по кривой I рисунка 1 составляют 8,6 и 10,0%, что находится в пределах точности самого уравнения. Еще большее согласие обнаруживается при сопоставлении с данными термодинамических расчетов, произведенных нами ранее [1] (табл. 2).

Рассмотрим результаты опытов по проведению реакции (а) окислением.

Результаты исследования реакции окисления теллурида натрия двуокисью углерода (кривая II) примерно до 550° показывают практическую возможность подхода к равновесию.

Таблица 2

Термодинамические и экспериментальные данные о ΔZ°_T , Кр и равновесных составах для реакции



t°C	Термодинамические данные			Экспериментальные данные					
	- ΔZ°_T , ккал/моль	Кр	Равновесное содержание CO, %	со стороны восстановления			со стороны окисления		
				ΔZ°_T , ккал/моль	Кр	Равновесное содержание CO, %	ΔZ°_T , ккал/моль	Кр	Равновесное содержание
500	4.09	13.5	6.9	3.99	13.7	7.0	4.24	15.7	6.0
600	4.17	10.9	8.4	4.09	10.6	8.6	6.05	32.4	3.0
700	4.24	8.9	10.0	4.25	9.0	10.0	7.72	54.5	1.8

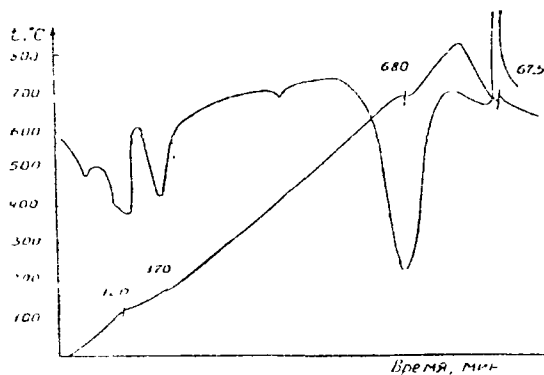


Рис. 2 Термограмма препарата теллурида натрия

Однако выше этой температуры равновесие оказалось трудно достижимым. Большой разброс данных свидетельствует о том, что реакция прекращается, не достигнув равновесия, по каким-то причинам кинетического характера (высокотемпературная часть кривой II). Для выяснения причин этого явления была снята термограмма препарата теллурида натрия (рис. 2), состав которого приведен в работе [1], в интервале температур от комнатной до 800°. Как видно из термограммы, плавление препарата теллурида натрия фактически начинается при 550°. Ширина эндотермического эффекта в несколько раз больше по сравнению с шириной обратного эффекта, главным образом за счет несходящей ветки плавления. Это свидетельствует о том, что непосредственному плавлению химического соединения предшествуют другие процессы, обязанные, по-видимому, фазовому составу продукта: в нем кроме теллурида натрия содержалось 6,4% теллурата натрия.

При оплавлении препарата реакционная поверхность взаимодействия двуокси углерода с теллуридом натрия должна резко сократиться. Таким образом, причину замедления реакции (а) при осуществлении ее со стороны окисления можно считать установленной. В случае прохождения этой реакции со стороны восстановления основной препарат в данном диапазоне температур не плавится и контакт его с газовой фазой при повышении температуры, по-видимому, не ухудшается.

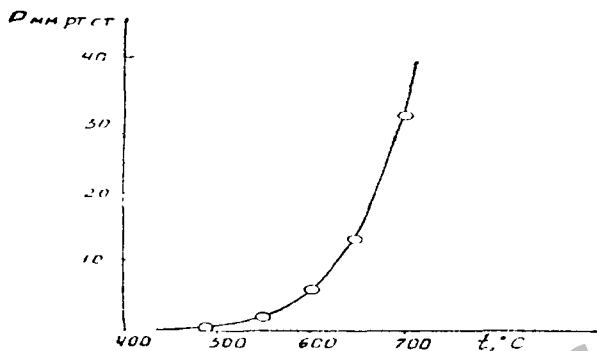


Рис. 3. Давление пара жидкого теллура.

При исследовании реакции восстановления теллурида натрия окисью углерода (см. кривая III рис. 1) мы наблюдали еще большее отклонение от равновесия, так как образующийся в процессе восстановления теллур плотно закрывает черной коркой поверхность теллурида натрия, препятствуя дальнейшему протеканию реакции. Однако эта картина резко меняется ближе к 600°, где реакция восстановления теллурида натрия до теллура идет быстрее благодаря началу заметной испаряемости металлического жидкого теллура [6] (рис. 3). При дальнейшем повышении температуры, несмотря на увеличение упругости пара металлического теллура, скорость реакции вновь замедляется и равновесие остается недостижимым. Это можно объяснить тем, что при температурах 600 - 700° теллурид натрия находится в расплавленном состоянии, вследствие чего поверхность контакта окиси углерода и теллурида натрия резко сокращается. В этом, случае продукты реакции - сода и теллур - располагаются над расплавом (после охлаждения препарат был покрыт коркой элементарного теллура), увеличивая диффузионное сопротивление. В целом в диапазоне температур 500 - 700° реакция (б) не достигает равновесных состояний, при которых по термодинамическим расчетам ожидается практически полное использование окиси углерода. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при восстановлении теллурида натрия образование металлического теллура незначительно и равновесный состав газовой фазы практически соответствует реакции (а). Важным моментом

при сопоставлении реакций (а) и (б) является и то, что первая из них начинается при температурах на 200 - 250° ниже по сравнению со второй, что может иметь большое практическое значение для усовершенствования технологии извлечения теллура из медно-электролитных шламов.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция восстановления теллулата натрия окисью углерода в интервале температур 500-700°. Установлено, что выше 500° процесс восстановления идет в две стадии с образованием в первую очередь теллурита натрия и далее металлического теллура, причем в присутствии в твердой фазе теллулата натрия преимущественно происходит реакция восстановления до теллурита натрия.

2. Равновесие в системе $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{CO}_2$ практически полностью достигается со стороны восстановления, а обратная реакция выше 550° вследствие оплавления теллурита натрия значительно отклоняется от состояния равновесия.

3. Заметная реакция восстановления теллурита натрия окисью углерода с образованием элементарного теллура начинается при температуре 500°, однако окись углерода не используется здесь полностью, как это ожидается по термодинамическим расчетам. При температурах до 600° достижению равновесия препятствует жидкая фаза элементарного теллура, а выше ее - оплавление теллурита натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букетов Л. А., Поцрукайло П. П., Бакеев М. И., Мальшев В. П. - «Известия АН КазССР, серия химическая», 1966, вып. 3.
2. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М., 1961.
3. Нестов С. С., Саблин Н. М. - «Цветные металлы», 1965, 10, 38.
4. Rosenheim A., Jander I - «Koll. Z.», 1918, 22, 25.
5. Г р о н е в В. Г., Куликовский Б. П. - «Журнал неорганической химии», 1962, 7, 2278.
6. Неемянов А. П. Давление пара химических элементов. М., 1961

РЕЗЮМЕ

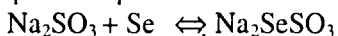
Мақалата «теллулат-натрий теллурит – көмір тең тотықтары» жүйесіндегі 500 - 700 С-тағы айналыс пен натрий теллуритінің көмір тең тотығымен металл теллурге дейін тотықсыздануы зерттелген.

Статья поступила в редакцию 26.01.1966 г.

Л. КОЖАКОВА, Е. А. БУКЕТОВ, М. И. БАКЕЕВ, А. В. ШОКАНОВ

СИНТЕЗ ТИОСЕЛЕНАТА НАТРИЯ

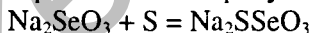
Аналогия между тиосульфатом и селеносульфатом подчеркивается многими исследователями [1,5, 6,7, 13]. В селеносульфате селен замещает отрицательно двухвалентную (сульфидную) серу тиосульфата. Получается селеносульфат весьма простым способом - растворением элементарного селена в растворе сульфита натрия



Реакция эта обратима - селен легко растворяется при высоких температурах и больших концентрациях сульфита. При понижении же температуры и концентрации сульфита селен выпадает из раствора. Это свойство селена используется в так называемом сульфитноциклическом способе получения чистого селена [14].

Совершенно иначе дело обстоит с тиоселенатом натрия Na_2SSeO_3 - соединением с тем же количественным соотношением атомов в молекуле, что и селеносульфат, но, однако, отличающимся от последнего тем, что в данном случае селен образует селенат-ион. Хотя теоретически существование такого соединения не вызывает сомнений, однако, оно не только не изучено, но даже по вопросу о синтезе его имеются в литературе противоречивые данные.

Мильбауэр [15] пытался получить тиоселенат кипячением раствора селенита в присутствии элементарной серы по реакции:



Однако вместо тиоселената натрия он получил селеносульфат, а во взвешенном состоянии в реакционной смеси получался селен.

О. М. Бараму и М. П. Солдатову [9] удалось получить тиоселенат этим способом. Однако они отмечают неустойчивость получающегося тиоселената, который переходит через 30 - 40

мин. после начала кипячения в селеносульфат.

И. В. Яницкий [10] выступил с утверждением, что в процессе, который наблюдали О. М. Барам и М. П. Солдатов, образуется не тиоселенат, а селеносульфат. Кроме того, авторы [9] при повторных опытах [10] не смогли воспроизвести ранее приведенные ими данные.

При изучении взаимодействия ионов серы и селена в щелочных растворах авторы данной статьи качественно обнаруживали присутствие тиоселенат-иона, что подсказало необходимость синтеза тиоселената натрия с целью изучения его свойств. Ниже приводятся данные по синтезу тиоселената и его идентификации.

Тиоселенат натрия синтезировали так же, как я в работе [9] простым кипячением раствора селенита натрия с элементарной серой в колбе с обратным холодильником. Селенит натрия был получен растворением двуокиси селена в соответствующем количестве щелочи с последующим его упариванием; двуокись селена получена по обычной методике из металлического селена растворением его в концентрированной азотной кислоте с последующей возгонкой. В ходе работы выяснилось, что реакция взаимодействия селенита натрия с элементарной серой сильно зависит от щелочности раствора. С целью выяснения этой зависимости нами были проделаны опыты в средах с различными рН от 4 до 14.

При проведении реакций в растворах с рН = 4, 7, 9 тиоселенат не образуется, раствор после 20-30 мин кипячения приобретает слабо-розовую окраску. Ясно видны взвешенные частицы селена.

При подкислении раствора осадка серы не образуется, а при незначительном подогревании подкисленного раствора - выпадает немного селена: при добавлении к подкисленному раствору подкислого калия моментально выпадает осадок селен - все это говорит о наличии в растворе селено-тритионата и подтверждает данные И. В. Яницкого.

При кипячении раствора селенита с серой в IV растворе NaOH (рН 14) цвет раствора изменяется от соломенно-желтого до темно-красного. В течение первых 20-30 мин идет образова-

ние тиоселената натрия, затем появляются следы селеносульфата, количество которого со временем увеличивается и в конечном счете весь тиоселенат количественно переходит в селеносульфат. Увеличение щелочности раствора выше 1 *N* не предотвращает переход тиоселената в селеносульфат. С целью выяснения влияния кислорода воздуха на процесс перехода тиоселената в селеносульфат реакцию проводили без доступа воздуха (под током азота) Результаты реакции те же, что и при доступе воздуха - через 50 - 60 мин количественно образуется селеносульфат.

Исследовалось влияние количественного соотношения серы и селенита натрия. Ясной зависимости здесь нет, однако установлено, что при недостатке серы образование селеносульфата начинается значительно раньше.

В результате проведенных опытов принята следующая методика получения тиоселената: серу желательно брать в двойном количестве против необходимого по реакции образования тиоселената. 2,7 г селената натрия растворяется в 100-200 мл NaOH, затем добавляется 1 серы (смоченной в спирте). Раствор кипятится в колбе с обратным холодильником в течение 20-25 мин. Затем раствор охлаждается, отфильтровывается избыток серы; если в растворе имеются ионы - SeO_3^{2-} , их удаляют добавлением соли стронция.

Анализ проб, которые отбирались через каждые пять минут после начала кипячения, показал следующее.

1. Приливание соляной кислоты к исследуемому раствору моментально ведет к осаждению серы, хлор-ион при этом окисляется до свободного - хлора.

2. Действие азотнокислого серебра ведет к отщеплению сульфидной серы, а в растворе обнаруживаются ионы селената натрия SeO_4^{2-} (качественная реакция с метабисульфатом натрия). Осадок серебряной соли растворяется в тиосульфате и в избытке Na_2SSeO_3 . Исследуемый раствор, подобно тиосульфату, обесцвечивает перманганат (KMnO_4 переходит в MnO_2), с сульфатом меди образует черный осадок сульфида меди (при подогревании).

Проведенные реакции указывают на тионовую структуру

полученного в растворе соединения; селен же имеет валентность, равную +6. Однако процесс образования тиоселената натрия, в особенности его способность переходить при длительном кипячении в селеносульфат, требует тщательного изучения и объяснения. Эти же данные объясняют и причину неудач О. М. Барама и М. П. Солдатова при повторной попытке получить тиоселенат-ион в ответ на возражение И. В. Яницкого: они, по-видимому, не учитывали зависимость устойчивости тиоселенат-иона от щелочности раствора.

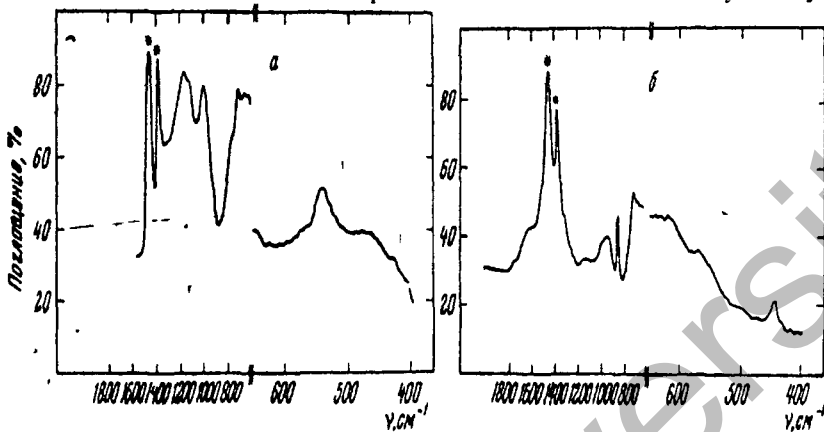
С целью получения кристаллов изучаемого соединения раствор охлаждался в смеси поваренной соли со льдом. Приливание этилового спирта к охлажденному таким образом раствору вызывает выделение хорошо видимых тетрагонально-призматических кристаллов. Последние отделялись от раствора, промывались спиртом и эфиром и высушивались между листами фильтровальной бумаги. Для установления структуры кристаллы были подвергнуты исследованию методом инфракрасной спектроскопии.

ИК-спектры поглощения снимались в области $1900-400\text{ см}^{-1}$ на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14 со съёмными призмами из фтористого лития, хлористого натрия и бромистого калия. Пробы к съёмке готовились в виде суспензии по методу [17] растирания с вазелиновым маслом. Для сравнения были сняты ИК-спектры тиосульфата и тетрагидрата натрия в той же области.

В инфракрасном спектре тиосульфата натрия (рисунок, *a*) появляются три интенсивные полосы с частотами 1152, 988 и 717 см^{-1} , а также в дальней инфракрасной области спектра (призма из бромистого калия) появляется полоса с частотой 544 см^{-1} , характеризующая колебательное состояние одинарной связи между атомами серы S-S [18].

Циммерман и Уиллис [19] обнаружили интенсивные полосы поглощения в области частот 1160-1120 и $1350-1300\text{ см}^{-1}$ во всех исследованных ими тиосульфонатах. Эти полосы поглощения они относят к группе - SO_2 -. Обнаруженную нами полосу с частотой 1152 см^{-1} в ИК-спектре тиосульфата мы отнесли, согласно [17], к группе - SO_2 -. Вторая полоса ($1350-1300\text{ см}^{-1}$) перекрыва-

ется интенсивной полосой, принадлежащей вазелиновому маслу.



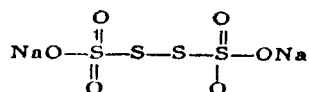
Спектры поглощения тиосульфата (а) и тиоселената натрия (б) в инфракрасной области

Соединение Na_2SSeO_3 в инфракрасном спектре дает также три интенсивные полосы (рисунок б) поглощения с частотами 852, 938, 717 cm^{-1} и в дальней ИК-области спектра появляется полоса поглощения с частотой 445 cm^{-1} , которую мы относим к группе S-Se. Уменьшение частоты, по сравнению с частотой группы S-S (544 cm^{-1}) по-видимому, объясняется эффектом масс. Полоса в области около 1150 cm^{-1} в ИК-спектре тиоселената не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии группы $-\text{SO}_2-$.

Обнаруженную нами полосу поглощения с частотой 852 cm^{-1} мы отнесли к кратной связи между селеном и кислородом на основании экспериментальных данных Барраклофа, Льюиса и Ньюхольма [20] о том, что при наличии в соединениях кратной связи типа M - O в инфракрасном спектре поглощения появляются узкие полосы в области 1000 - 800 cm^{-1} и, исходя из работы Миллера и Вилкинса [21], где приводится спектр селената кадмия, в котором полоса поглощения, характеризующая группу $-\text{SeO}_2-$ проявляется в области около 840 cm^{-1} . В ИК-спектре тетраионата натрия появляются также три интенсивные полосы поглощения с частотами 1130, 960, 720 cm^{-1} .

С точки зрения полиионатной теории Д. И. Менделеева, тетраионат является производным от Na_2S_2 , где два атома ще-

лочного металла замещаются группой (SO₃Na). Тетратионат имеет строение



В этом соединении колебательное состояние группы -SO₂ характеризуется полосой поглощения с частотой 1130 см⁻¹ [17], а полоса, характеризующая группу S - S, лежит в дальней ИК-области спектра около 500 см⁻¹ [18].

Волновые числа максимумов полос поглощения (см⁻¹) и их отнесение

Соединение	- SO ₂ - см ⁻¹	- SeO ₂ - см ⁻¹	O - Na, см ⁻¹	S - S, см ⁻¹	S - Se, см ⁻¹
Na ₂ SSeO ₃	-	852	717 938	-	445
Na ₂ S ₂ O ₃	1152	-	988 717	544	-
Na ₂ S ₄ O ₆	1130	-	960 720	-	-

Полосы поглощения с частотами порядка 960 и 720 см⁻¹ характерны для всех соединений натрия, где присутствует группа Na - O. Волновые числа максимумов полос поглощения (см⁻¹) и их отнесения указаны в таблице.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность получения соединения NaSSeO₃ кипячением селенита с элементарной серой в щелочном растворе.
2. Исследованы характерные колебательные спектры соединений Na₂SSeO₃, Na₂S₂O₃ в ИК-области спектра от 1900 до 400 см⁻¹.
3. Доказана аналогия в структуре и свойствах между тиосульфатом и тиоселенатом.
4. Поведение тиоселенат-иона в щелочном растворе, в особенности его свойство переходить в селеносульфат-ион требуют изучения и объяснения.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Foss Acta chem. scand., 4, 1560. (1950).
 2. O. Foss, E H. Vihorde. Acta chem. scand., 8, 1032 (1954).
 3. O. Foss. Acta chem. scand., 5, 115 (1951).
 4. O. Foss Acta chem. scand., 6, 521 (1952).
 5. Р. К. Еременко. Ж. общ. химии, 25, 1241 (1955).
 6. И. В. Яницкий, В И Зеленкайтс Ж. общ. химии, 25, 841 (1955).
 7. И. В. Яницкий, В И Зеленкайтс Ж. общ. химии, 2, 1349 (1955).
 8. Д.И. Менделеев. Основы химии. 1871, изд. 1, часть 2.
 9. О М Барам, М. П. Солдагов. Ж. неорган. химии, 2, 1289 (1957).
 10. И В Яницкий. Ж. неорган. химии, 5, 509 (1960).
 11. Ю. А. Клячко, С. А. Шапиро. Курс химического качественного анализа, М., Госхимиздат, 1960, стр. 573.
 12. И. В. Яницкий, В И. Зеленкайтс, У. И. Пацаускас. Ж. неорган. химии, 2, 1341 (1957).
 13. А. И Бродский. Успехи химии, 23, 615 (1954).
 14. М С Голянд. Ж. химическая промышленность, 2, 45 (1947).
 15. J. Milibauer. Photogr. Korrespondenz, 65, 11, 12 (1929).
 16. И М Седиванова. Успехи химии, 5, 1414 (1936).
 17. W. D. Keller. E. E. Pickett Amer. Mineralog., 34, 856 (1949).
 18. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., И. Л., 1963.
 19. Willis Gymerman. J. Chem. Soc., 1332 (1951).
 20. C. G. Barragrough, J Lewis, R.S. Nyholm, J. Chem. Soc., 3552 (1959)
 21. Foll A. Miller, Charles Wilkins. Analyt. Ghem., 24, N 8 (1952).
- Поступила в редакцию 24 ноября 1964 г.*

Е. А. БУКЕТОВ, В. П. МАЛЫШЕВ

ТЕРМОХИМИЯ И СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СЛОЕВ ЭЛЕМЕНТОВ

1. УТОЧНЕНИЕ ПРАВИЛА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ЛОГАРИФМИКИ

Единая энергетическая оценка состояния элементов, важная для понимания химических взаимодействий, несомненно, вытекает из структуры их электронных оболочек. В этом отношении величина ионизационного потенциала атома, наиболее тесно связанная с электронной структурой и найденная для большинства элементов, претендует на фундаментальное значение. Такое же значение, хотя и менее определенное, придается величинам электроотрицательностей элементов.

В работе В. К. Григоровича [1], в частности, показано, что относительные смещения элементов в группах, возникающие вследствие различного экранирующего действия - внутренних s^2 -, d^{10} - и p^6 -оболочек, можно характеризовать количественно ионизационными потенциалами или электроотрицательностями. Представление об этих смещениях может дать условная классификация элементов по сходству внешних, затем двух наружных, наконец, всех трех оболочек, которыми и обуславливаются отклонения в свойствах групповых аналогов.

В группе I

аналоги 1 класса: (H - Li - Na - K - Cu - Rb - Ag - Cs - Au - Fr),

аналоги 2 класса: (H), (Li), (Na - K - Rb - Cs - Fr), (Cu - Ag - Au),

аналоги 3 класса: (H), (Li), (Na), (K), (Rb - Cs - Fr), (Cu), (Ag), (Au).

В группе II

аналоги 1 класса: (Be - Mg - Ca - Zn - Sr - Cd - Ba - Eu - Yb - Hg - Ra - Am - No),

аналоги 2 класса: (Be), (Mg - Ca - Sr - Ba - Ba - Eu - Yb - Am - No), (Zn - Cd - Hg),

аналоги 3 класса: (Be), (Mg), (Ca), (Sr - Ba - Ra), (Eu - Am), (Yb - No), (Zn), (Cd), (Hg).

Сочетания элементов, заключенных в скобки, являются в

той или иной степени электронными аналогами. Связь химических и фундаментальных свойств для электронных аналогов устанавливается известным правилом термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского [2]. Однако применение данного правила встречается с некоторыми регулярными отклонениями. Анализируя такие отклонения, относящиеся к ряду однотипных соединений с варьирующим анионом, А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин замечают, что это «...очевидно, вызывается различием во внутренних электронных оболочках анионов при сравнении по группам периодической Системы» [3]. На этот же счет в литературе известны замечания В. П. Шишочкина [4], где подчеркивается проявление вторичной периодичности в подгруппах. В работе [4] показано лучшее проявление линейных зависимостей в случаях, когда под знаком логарифма вместо порядкового номера используются значения суммарных ионизационных потенциалов; еще более важным является указание на существование простой зависимости между эквивалентными потенциалами (частного деления группового потенциала на номер группы) и порядковым номером, которую можно выразить как $(I_{\text{кв}})^{1/2} Z$. При логарифмировании это выражение упростится

$$\lg Z \propto \Delta \lg I_{\text{кв}}$$

Если полагать, что для характеристики элементов ионизационные потенциалы имеют подобное же фундаментальное значение, что и для атома, и что, кроме того, для оценки химического поведения первая константа является более подходящей, то, оставаясь в рамках правил термохимической логарифмики, можно проверить на его основе наши идеи о классификации аналогов, причем для сравнения целесообразно провести графики в координатах как зарядовой ($\lg Z$), так и потенциальной ($\lg I_{\text{кв}}$) логарифмики.

В данной статье рассматриваются соединения элементов, относящихся к одной группе (групповые аналоги), с вариацией катиона при высшей валентности. В качестве иллюстративного материала мы использовали теплоты образования галогенидов; термохимические данные заимствованы в основном из сводки [5], недостающие данные восполнялись по [6-8]; значения ионизационных потенциалов взяты из справочника [9].

С точки зрения применения правила термодимической логарифмики к предлагаемой классификации элементов, каждое сочетание аналогов данного класса (эти сочетания заключены в скобки) должно размещаться на своей прямой; в свою очередь элементы, имеющие самостоятельное аналоговое значение, должны закономерно выпадать из линейной зависимости. Сравнивая размещение экспериментальных данных и развертку сочетаний аналогов рассматриваемой группы, можно определить, какая степень сходства проявляется элементами в соединениях данного типа. Средняя точность экспериментальных данных по энthalпии составляет обычно ± 5 ккал/г-ат; в соответствии с этим мы проводили прямые линии только по тем точкам, отклонение которых от этих линий не превышало указанные пределы, и в остальных случаях соединение осуществлялось отрезками прямыми.

Размещение фторидов I группы (рис. 1) в координатах $\Delta H/W - \lg I_{\text{эф}}$ показывает, что эти соединения в отношении варьированных катионов представляют в основном сочетания аналогов 3 класса. Это согласуется с наибольшим для своей подгруппы поляризующим влиянием фтора. Калий примыкает к «истинным» аналогам (Rb-Cs-Fr), что указывает на более сопоставимое в данном случае экранирующее действие третьих p^6 - и d^{10} -оболочек по сравнению с s^2 -оболочкой натрия и на тенденцию элементов главной подгруппы к аналогии 2 класса.

Зависимость $\Delta H/W - \lg Z$ в отношении главной подгруппы характеризуется линейным размещением всех данных, и поэтому противоречивым кажется тот факт, что на основании своего вспомогательного метода расчета по $(\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{ан}})$ А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин исправили значение теплоты образования на целых восемь ккалорий (фиг. 12 в работе [3]). Не избежал искушения и В. П. Шишочкин [4], хотя его «поправка» составила всего 6 ккал. Между тем, натрий имеет здесь самостоятельное аналоговое значение (что отражается его положением атомов в сочетаниях 3 класса по предлагаемой классификации аналогов); вообще для определения степени химического подобия требуется рассмотрение экспериментального материала от-

дельно для каждого типа соединений и только после этого возможно корректирование данных. Например, по рис. 1 возможно определение ΔH для фторида франция *; напротив линейная экстраполяция ΔH для AuF не допустима, так как в данном классе аналогов золото имеет самостоятельное значение.

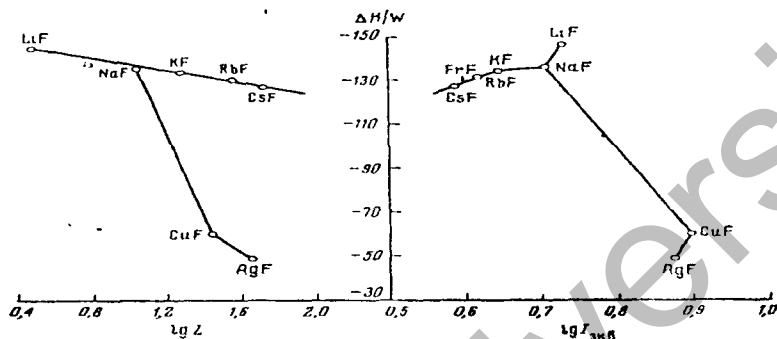


Рис. 1

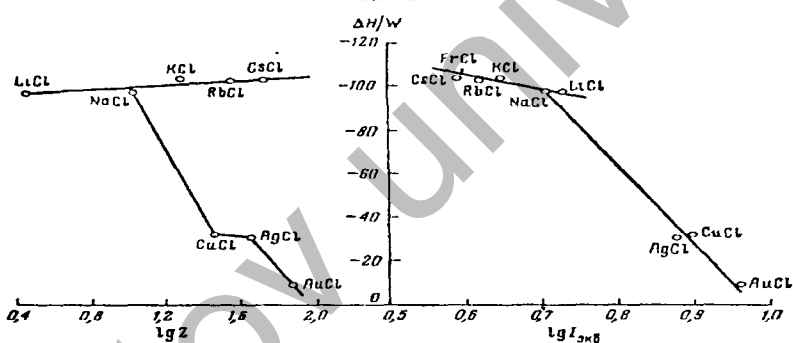


Рис. 2

Хлориды первой группы (рис.2) в координатах потенциальной логарифмики проявляют себя в основном как аналоги 2 класса, что соответствует меньшему поляризующему влиянию хлора по сравнению со фтором, литий примыкает к натрию, одновременно обнаруживая тенденцию сближения с побочной подгруппой; это указывает на проявление в данной группе соединений тенденции к аналогии 1 класса.

* Сводка значений ΔH , полученных таким образом и скорректированных по зависимости с варьирующим анионом и по рядовым аналогам, будет приведена позже

В координатах $\Delta H/W$ - $\lg Z$ размещение хлоридов главной подгруппы почти не изменялось по сравнению с соответствующими фторидами; в побочной группе, наоборот, отклонение от линейной зависимости увеличивается. Далее, по мере перехода к бромидам и иодидам (рис. 3 и 4) тенденции, отмеченные для хлоридов в случае потенциальной логарифмики, прогрессируют. У фторидов, например, углы наклона линий для главной и побочной подгруппы почти одинаковы; одновременно литий еще ближе походит к элементам побочной подгруппы.

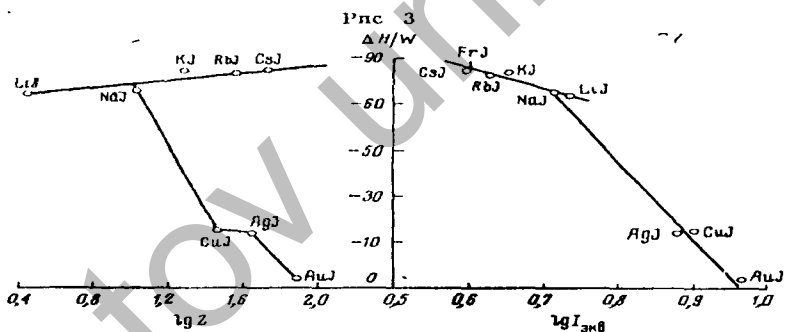
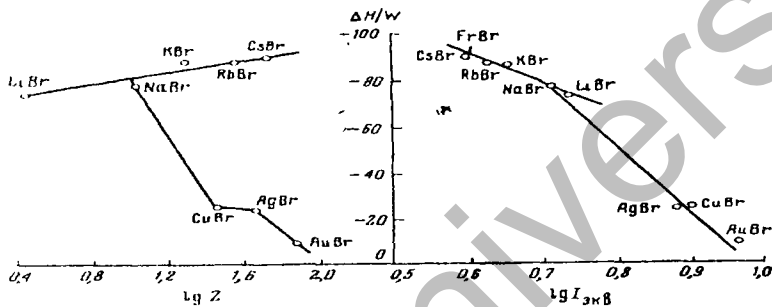


Рис 4

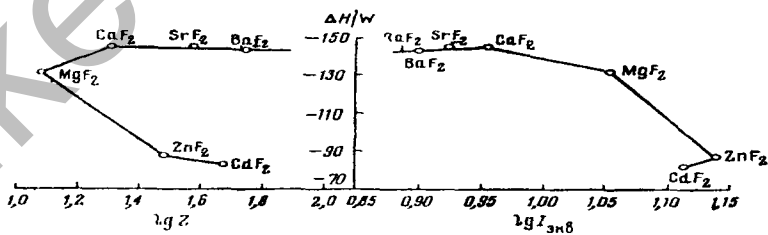


Рис 5

Эти тенденции развиваются в очевидной связи с уменьшением поляризующего действия аниона. Зарядовая логарифмика для бромидов и иодидов мало чем отличается от хлоридов, если не считать все больших отклонений для калия и натрия.

Фториды второй группы (рис. 5) в потенциальной логарифмике размещаются подобно фторидам первой группы, т. е. как аналоги 3 класса. Подобно калию, кальций примыкает к «истинным аналогам» (Sr-Ba-Ra). Данные по энтальпии BeF_2 , HgF_2 , EuF_2 , YbF_2 и RaF_2 в источниках [5-7] отсутствуют, но экстраполирование возможно лишь для радия, поскольку в аналогах третьего класса остальные элементы имеют самостоятельное значение (данные по актинидам II группы полностью отсутствуют).

В зарядовой логарифмике у фторидов главной подгруппы имеется перелом линейной зависимости, который по [3] квалифицируется как пункт инверсии функции ρ .

В данном случае эта инверсия не является неожиданной, поскольку магний, как и бериллий, в 3 классе аналогов имеет самостоятельное значение. По-видимому, здесь имеет место совпадение ожидаемых взломов в зависимости от электронно-структурной классификации и в зависимости от функции ρ , причем первый случай представляется более общим, так как по предлагаемой классификации подобные же переломы возможны и для аналогов 2 класса (между элементами главных и побочных под-групп); напротив, обычное для зарядовой логарифмики инверсионное соединение линии главных и побочных подгрупп не сопровождается качественным изменением функции ρ (например, фиг. 8 в работе [3]) и авторами [3] в качестве инверсии даже не рассматривается. Последнее приводит к представлениям о двух «жестких» рядах аналогов соответственно главной и побочной подгрупп, исключаяющим как более тонкие различия свойств элементов (в чем мы убедились на примере с натрием), так и их групповую общность.

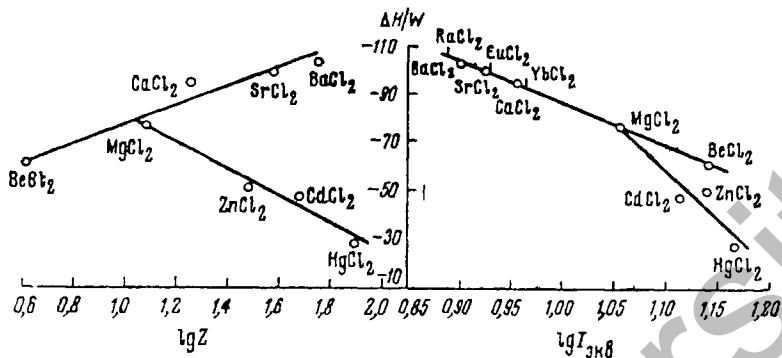


Рис 6

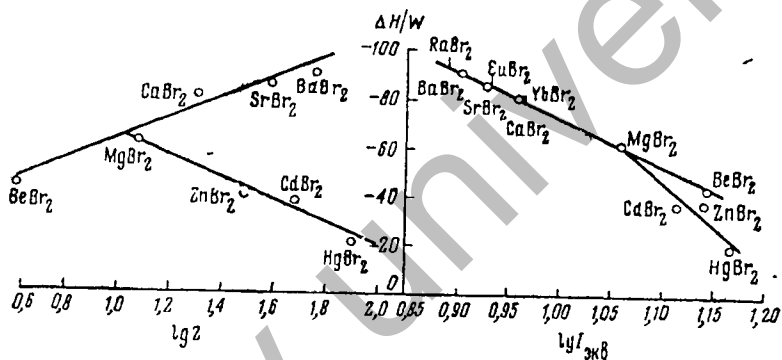


Рис 7

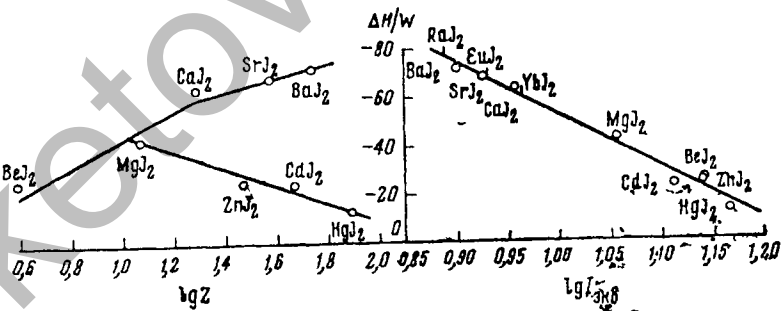


Рис 8

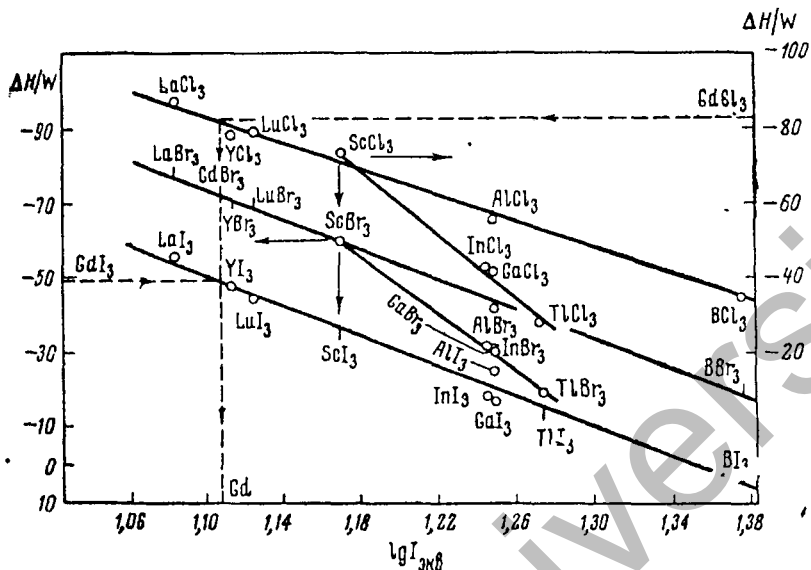


Рис. 9

Но именно во второй группе таблицы Д. И. Менделеева эта общность проявляется уже вполне очевидно. Рассматривая линии потенциальной логарифмики для хлоридов и бромидов (рис. 6 и 7), мы замечаем, что бериллий подобно литию в I группе, все более «тяготеет» к побочной подгруппе, но в данном случае и по абсолютной величине: хлорид бериллия имеет значение теплоты образования, промежуточное между таковым для $MgCl_2$ и $ZnCl_2$

и бромида бериллия по значению почти совпадает с бромидом цинка. Хлориды цинка, кадмия и ртути на соответствующей прямой расположены с несколько большими отклонениями, чем это характерно для остальных элементов группы. Объясняется это тем, что их вторая оболочка дает меньший экранирующий эффект [1], вследствие чего здесь еще сказываются различия, связанное со структурой третьих внешних оболочек. Бромиды уже представляют сочетание аналогов 2 класса с ясно выраженной тенденцией к аналогии 1 класса. Наконец, иодиды II группы судя по рис. 8, дают сочетание аналогов первого класса, ту самую групповую общность, которая должна все-таки при некоторых условиях проявляться. Поляризующее влияние йода

наименьшее среди галогенов, следовательно проявление аналогии низшего типа здесь вполне закономерно. В целом во второй группе яснее по сравнению с первой группой обнаруживается аналогия низших степеней или классов. Это прежде всего связано с тем, что катионы этой группы труднее поддаются деформации, так как имеют больший положительный заряд и меньшие размеры. Заметим, что соответствующие зависимости в зарядовой логарифмике (рис.6-8) не обнаруживают тех регулярностей, которые характеризовали потенциальную логарифмику; наоборот, при переходе от хлоридов к йодидам отклонения и «надломы» линий в главной подгруппе усугубляются.

Ввиду реализации для хлоридов, бромидов и йодидов сочетаний аналогов не выше 2 класса имеется возможность экстраполяции значений ΔH для соответствующих соединений радия, европия, иттербия.

Данные по теплотам образования для большинства фторидов III группы отсутствуют однако размещение остальных галогенидов в координатах потенциальной логарифмики (рис. 9) еще раз подтверждает замеченные нами тенденции при переходе от более активных галогенов к менее активным. Сделаем развертку элементов этой группы по классам аналогов.

1 класс - (Sc - Y - La - Ac - Gd - Ln - Cm - Lw), (B - Al - Ga - In - Tl),

2 класс - (Sc - Y - La - Ac - Gd - Lu - Cm - Lw), (B), (Al), (Ga - In-Tl),

3 класс - (Sc) (Y - La - Ac), (Gd - Lu - Cm - Lw), (B), (Al), (Ga), (In), (Tl).

Существенной особенностью в данном случае является то обстоятельство, что алюминий в отличие от натрия и магния в сочетаниях аналогов 2 класса имеет самостоятельное значение подобно литию и бериллию. По рис. 9 можно заметить, что для хлоридов и бромидов реализуется аналогия 2 класса, причем алюминий здесь обнаруживает тенденции, характерные для лития и бериллия. Вместе с тем соединение линий главных и побочных подгрупп осуществляется на скандии. Это указывает на важное смещение в сочетаниях аналогов, связанное, очевидно, с появлением в данной группе валентных d- и p-электронов. В общем это может быть обусловлено тем, что совмещение d- или p-электронов первой внешней оболочки соответственно с p^6 - и d^{10} -конфигурациями второй оболочки дает сопоставимый ком-

пенсирующий эффект экранирования. Такое совмещение имеет место в главной подгруппе, начиная с индия, и в побочной, начиная со скандия. Для алюминия, имеющего в первой и второй внешних оболочках р-электроны, такого эффекта нет.

Иодиды III группы, судя по соблюдению линейной зависимости для всех варьирующих элементов, являются аналогами I класса с объединением двух основных сочетаний. Последнее обстоятельство указывает на то, что структура валентных связей для $d's^2$ - и s^2p^1 -электронов в данном случае должна быть аналогичной. В отношении поляризующего влияния анионов b поляризуемости катионов здесь можно отметить те же регулярности, которые были характерны для предыдущих групп при переходе от одного класса аналогов к другому и от первой группы ко второй.

Полученные на рис. 9 данные позволяют провести экстраполирование для бромидов бора, лютетия, иттрия и лантана, поскольку аналогия 2 класса здесь гарантирована по размещению этих элементов в соединениях с более активным хлором. Для иодидов экстраполяция возможна в отношении таллия и бора.

У гадолиния третий потенциал ионизации неизвестен, в то время как теплоты образования хлорида и иодида известны. Таким образом, представляется возможность определения этой величины путем интерполирования, так как гадолиний входит и линейные сочетания аналогов 1-го и 2-го классов (рис. 9). Интерполирование по хлоридам и бромидам дает высокую сходимость значений $\lg I_{\text{эв}}$ гадолиния. По найденному $\lg I_{\text{эв}} = 1,107$ определяем суммарный потенциал ионизации $I_w = 38,4\text{эв}$ и за вычетом известных первых двух потенциалов [9] находим значение $I_3 = 20,2\text{эв}$, которое соответствует порядку этой величины для аналогов гадолиния. Удовлетворительные результаты этого расчета делают возможным экстраполирование ΔH бромида гадолиния.

ВЫВОДЫ

1. Предложена классификация химических аналогов, основанная на трех степенях электронно - структурного подобия: первая степень отвечает сходству элементов по первым внешним оболочкам, вторая - по первым и вторым, третья - по всем

трем оболочкам.

2. Данная классификация может быть проверена по уточненному правилу термохимической логарифмики, в котором вместо заряда атома используется другая фундаментальная величина - ионизационный потенциал элемента.

3. Изменение класса аналогов (степени подобия) в группе варьирующих элементов связано с деформацией их электронных оболочек и, следовательно, с изменением поляризующего влияния пробного элемента.

4. Потенциальная логарифмика подтверждает и уточняет сочетания аналогов, получаемые по электронно-структурной классификации, что указывает на единство этих принципов оценки химического подобия элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Григорович, Тр. Ин-та металлургии им. А. А. Байкова, 14, 155, 188, 212, 1963.
2. А. Ф. Канустинский, Ю. М. Голутвин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 3, 1951.
3. А. Ф. Канустинский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 568, 1948.
4. В. П. Шинюкин, Тр. ЛПИ им. М. И. Калинина, № 180, 117, 1955.
5. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Loville, J. Joffe, Selected values of chemical thermodynamic properties. Circ. Natl. Bur. Stand., 1952, s. 500.
6. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, Изд-во иностр. лит., М., 1954.
7. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, Изд-во иностр. лит., М., 1954.
8. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, М., 1961.
9. Справочник химика, 1, под ред. Б. П. Никольского, Госхимиздат, М. - Л., 1962.

*Химико-металлургический институт
Академии наук КазССР.
Поступила 5.VIII.1965*

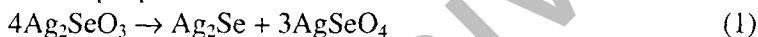
С. С. БАКЕЕВА, Е. А. БУКЕТОВ, А. С. ПАШИНКИН

О ДАВЛЕНИИ ДИССОЦИАЦИИ СЕЛЕНИТА СЕРЕБРА

Степень возгонки селена при окислительном обжиге медь-электролитного шлама определяется термической устойчивостью селенсодержащих соединений, образующихся *а* процессе окислительного обжига.

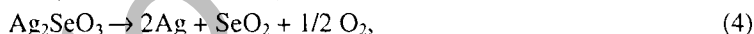
Селенит серебра является одним из основных селенсодержащих соединений медь-электролитного шлама и изучение его термической диссоциации, несомненно, представляет практический интерес. Этому вопросу посвящен ряд исследований [1-4].

Так, Л. И. Гаев [1] предполагает ступенчатое разложение селенита серебра:



Смесь селенита и селената серебра, по данным автора, при 600° С в течение одного часа разлагается полностью.

Согласно работе [2], температура разложения селенита серебра, определенная термическим и термогравмертическим методами, соответственно равна 573 и 730° С, и разложение идет по реакции:



По данным работы [3], процесс разложения идет в интервале 610 - 840°С. Приближенным термодинамическим расчетом авторы [1] установили невозможность протекания разложения селенита серебра по реакции (1), приведенной выше. Термографическим и термогравметрическим методом ими определено, что интенсивное разложение селенита серебра начинается при температуре, на 10 - 20° превышающей его точку плавления (530 ± 5° С) и заканчивается при температуре 800 - 900° С. Продуктами разложения являются серебро, двуокись селена и кислород.

Расхождение данных относительно температурных преде-

лов термического разложения селенита серебра, установленного в [1-4], объясняется различными соотношениями скоростей процессов разложения и нагревания системы в отдельных исследованиях и необратимым уходом газообразных продуктов из сферы реакций при проведении опытов в открытых тиглях.

В отличие от подобных исследований определение давления диссоциации проводится в термодинамически равновесных условиях и полученные величины давления диссоциации являются константами веществ (при $T = \text{const}$).

Измерение давления диссоциации селенита серебра нами проводилось по методу «точки росы» на установке, описанной ранее в [5]. Исходный препарат получили по методике, описанной в работе [6].

Химический анализ Ag_2SeO_3 дал следующие результаты:

Найдено, %: Ag - 63,1; 62,6;	Se - 22,6; 22,9.
Вычислено, % Ag - 62,91;	Se - 23,03

Рентгенограмма селенита серебра идентична рентгенограмме, описанной в [6]. Давление диссоциации Ag_2SeO_3 определялось в интервале температур 480 - 680°C; селенит серебра помещался в кварцевую лодочку. Предварительные опыты показали, что Ag_2SeO_3 реагирует с молибденовым и пирексовым стеклом. Разложение селенита серебра протекает по реакции (4).

Нами определялось парциальное давление двуокиси селена. Парциальное давление кислорода рассчитывалось:

$$P_{\text{O}_2} = 1/2 P_{\text{SeO}_2} \quad (5)$$

Константа диссоциации селенита серебра равна:

$$Kp = P_{\text{SeO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (6)$$

Подставляя (5) в (6) и произведя логарифмирование, имеем:

$$\lg Kp = 3/2 \lg P_{\text{SeO}_2} - \lg \square 2 \quad (7)$$

$$\lg Kp = 3/2 \lg P_{\text{SeO}_2} - 0,150 \quad (8)$$

Результаты опытов приведены в табл. 1 и графически изображены на рисунке. Экспериментальные данные были обработаны методом наименьших квадратов, найдены уравнения зависимости константы диссоциации селенита серебра от температуры для твердого и расплавленного селенита серебра.

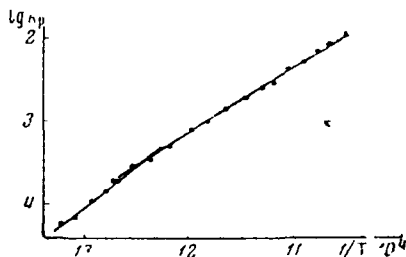


Рис. 1. Зависимость $\lg K_p$ процесса термической диссоциации селенита серебра от температуры

Уравнения и рассчитанные по ним термодинамические величины, характеризующие процесс диссоциации селенита серебра, представлены в табл. 2. Решением двух уравнений прямых зависимости $\lg K_p = f(1/T)$ находим температуру плавления селенита серебра, равную $527 \pm 5^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с литературными данными [4].

Нами были рассчитаны термодинамические функции селенита серебра в стандартных условиях, согласно приведенным выше экспериментальным данным по давлению диссоциации твердого селенита серебра. Стандартная энтальпия образования селенита серебра из элементов вычислена по формуле:

$$\Delta H_{298\text{Ag}_2\text{SeO}_3}^\circ = \Delta H_{298\text{SeO}_2(\text{тв})}^\circ + \Delta H_{\text{субл. SeO}_2(\text{тв})}$$

$$+ \int_{T_{\text{сп}}}^{T_{\text{субл.}}} \Delta C_p' dT + \int_{T_{\text{сп}}}^{298} \Delta C_p'' dT - \Delta H_{\text{дисс. Ag}_2\text{SeO}_3}$$

$\Delta H_{298\text{SeO}_2(\text{тв})}^\circ$ - теплота образования твердой двуокиси селена в стандартных условиях, равная $-53,95$ ккал/моль [7]. $\Delta H_{\text{субл. SeO}_2}$ - теплота сублимации твердой двуокиси селена, равная $22,58$ ккал/моль [8]; $T_{\text{сп}}$ - равна 775°K (см. табл. 2); $T_{\text{субл. SeO}_2}$ равна 630°K ($P_{\text{SeO}_2} = 1$ атм) [8].

Таблица 1

Давление пара SeO_2 над Ag_2SeO_3									
T °С	r , мм	$Ig p$,	$Ig Kp$	$(1/T)10^4$	T °С	r , мм	$Ig p$,	$Ig Kp$	$(1/T)10^4$
опы-	рт	мм рт.	(атм) ²		Опыта	рт. ст.	мм рт	(атм) ²	
та	ст.	ст.				ст.	ст.		
484	1,435	0,1570	- 4,234	13,21	574	9,367	0,9716	- 3,012	11,8,
490	1,592	0,2020	- 4,167	13,10	586	11,670	1,0671	- 2,869	11,6 ¹
500	2,163	0,3350	- 3,967	12,94	600	11,470	1,1607	- 2,729	11,4 ¹
508	2,640	0,4217	- 3,840	12,80	612	17,880	1, 2525	- 2,591	11,2 ³
513	3,051	0,4859	- 3,741	12,72	621	19,440	1,2887	- 2,537	11,1 ⁹
515	3,061	0, 4859	- 3,741	12,69	632	21,870	1,3957	- 2,376	11,0 ⁸
524	4,091	0,6118	- 3,552	12,54	645	29,220	1,4658	- 2,271	10,8 ⁴
536	4,717	0,6736	- 3,460	12,36	655	37,060	1,5689	- 2,166	10,7 ⁹
548	5,948	0,7744	- 3,308	12,18	664	40,050	1,6027	- 2,066	10,6 ⁷
562	8,193	0,9134	- 3,099	11,97	678	48,560	1,6863	- 1,941	10,5 ⁷

Таблица 2

Уравнения зависимости константы диссоциации селенита серебра от температуры и термодинамические функции этого процесса

Реакция	Коэффициенты уравнения $Ig K_p = - A/T + B$		Сред. интервала изм. °К	$\Delta H_{\text{дис}}$ ккал / моль	$\Delta S_{\text{т.дисс}}$ э.с./моль	$\Delta H_{\text{нт}}$ ккал / моль
	A	B				
$\text{Ag}_2\text{SeO}_3(\text{тв}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{SeO}_2(\text{тв}) + 1/2\text{O}_2(\text{тв})$	10000	8,96	775	45,75	40,99	
$\text{Ag}_2\text{SeO}_3(\text{ж}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{SeO}_2(\text{тв}) + 1/2\text{O}_2(\text{тв})$	7846	6,27	880	35,90	28,68	9,86

Для определения величины ΔC_p -реакция (5) теплоемкость селенита серебра оценивали по Эрдешу [9], который показал, что теплоемкости солей складываются аддитивно из так называемых долевых теплоемкостей катиона и аниона. При сопоставлении предложенных Эрдешем долевых теплоемкостей карбонат-, сульфит-, сульфат-ионов наблюдается рост значения их соответственно увеличению молекулярного веса аниона. Это дает основание принять долевую теплоемкость селенит-иона равной 20,0 кал/моль град. Отсюда ΔC_p для реакции (5) будет составлять - 4,2 кал/моль град, ΔC_p для реакции с твердой двуокисью селена - 5,9 кал/моль•град.

Находим, что:

$$\Delta H_{298\text{Ag}_2\text{SeO}_3}^0 = -53,95 + 22,58 - 4,2 (775 - 630) - 5,9 (630 - 298) - 45,75 = - 80,2 \text{ ккал / моль}$$

Абсолютная энтропия селенита серебра была вычислена по формуле:

$$S_{298}^0_{Ag_2SeO_3} = S'_{298} + S''_{298} + S'''_{298} + \Delta S_{субл.} + \\ + \int_{T_{ср.}}^{T_{субл.}} \frac{\Delta C_p'}{T} dT + \int_{T_{субл.}}^{298} \frac{\Delta C_p''}{T} dT - \Delta S_{дисс. Ag_2SeO_3}$$

S'_{298} - абсолютная энтропия серебра $10,2 \cdot 2 = 20,4$ э.е. [10];

S''_{298} - абсолютная энтропия кислорода $49,0 - 1/2 = 24,5$ э.е.

[10]; S'''_{298} - абсолютная энтропия твердой двуокиси селена $13,6$ э.е. [11]; $\Delta S_{субл.}$ - энтропия сублимации твердой двуокиси селена $35,9$ э.е. [8],

$T_{субл.}$ - температура сублимации ($P_{SeO_2} = 1$ атм) твердой двуокиси селена $630^\circ K$ [8];

$T_{ср.}$ - для реакции (5) принимаем $775^\circ K$;

$\Delta S_{дисс.}$ - изменение энтропии реакции (5).

$S^0_{298 Ag_2SeO_3} = 2 \cdot 10,2 + 1/2 \cdot 49,0 + 13,6 + 35,9 - 4,2 \cdot 2,3 (\lg 775 - \lg 630) - 5,9 \cdot 2,3 (\lg 630 - \lg 298) - 40,99 = 48,13$ э.е.

Расчет величины стандартного термодинамического потенциала образования

$$\Delta Z^0_{298 обр.} = \Delta H^0_{298 обр.} - 298 \cdot \Delta S^0_{298 обр.}$$

дает величину - $63,6$ ккал/моль.

Точность рассчитанных величин ΔH^0_{298} , образования и S^0_{298} селенита серебра, принимая во внимание, что величины ΔC_p реакции найдены методом оценки, соответственно равны ± 5 ккал/моль и ± 5 э.е.

Таблица 3

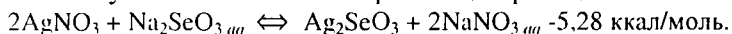
Термодинамические функции селенита серебра

Термодинамические функции	По данным Настоящей работы	По данным Работы [6]	Методом оценки [12]
$\Delta H^0_{298 обр.}$ ккал/моль	- 80,2	- 87,4	- 80,3
$S^0_{298 обр.}$ э.е.	48,1	57,5	42,6
$\Delta Z^0_{298 обр.}$ ккал/моль	- 63,6	- 73,6	- 65,3

В табл. 3 сопоставлены значения термодинамических функций, рассчитанных по данным настоящей статьи, работы Н. М. Селивановой с сотрудниками [6], а также величины термодина-

мических функций, полученные различными эмпирическими методами оценки [12].

Теплота образования селенита серебра, согласно Н. М. Селивановой и др. [6] - 82,45 ккал/моль. Эта величина получена расчетным путем по теплоте нейтрализации реакции:



Однако проверка этого расчета (по закону Гесса) показала, что в работе [6] при расчете была принята во внимание теплота растворения одного моля нитрата серебра, между тем в реакции участвуют два моля. Исправление этой ошибки приводит к величине теплоты образования селенита серебра $\Delta H_{298}^{\circ} \text{обр.} = -87,85 \text{ ккал/моль.}$

Поскольку в работе [6] энтропия (S_{298}°) селенита серебра была рассчитана по величине энтропии образования этого соединения, найденной с использованием уравнения Гиббса - Гельмгольца

$$S_{298}^{\circ} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ} \text{обр.} - \Delta Z_{298}^{\circ}}{298}$$

то, следовательно, ошибочна и величина энтропии 71,7 э. с./моль. Действительная величина энтропии селенита серебра приведена в табл.3.

ВЫВОДЫ

1. Изучено методом «точки росы» давление диссоциации селенита серебра и интервале температур 480 - 680° С.
2. Определена температура плавления селенита серебра, равная $527 \pm 5^{\circ} \text{ С}$, что практически совпадает с величиной, найденной термографическим методом.
3. Даны уравнения зависимости логарифма давления диссоциации от обратной температуры для твердого и расплавленного селенита серебра.
4. По экспериментальным данным давления диссоциации твердого селенита серебра вычислены стандартные термодинамические функции селенита серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Гаев. Извлечение благородных и редких элементов из шламов. Металлургиздат, Свердловск - Москва, 1940.
2. T. Isihara. J. Min. Inst. Kyushu., 28, 519 (1960).
3. R Glaude. Ann chim. phys , 5, 999 (1960).
4. Е. А. Букетов, А. С. Пашичкин, М. З Угорец, Р. А. Мулдагалиева, Р. А. Сапожников. Ж. неорган. химии. 9, 2701 (1964).
5. С. С. Бакеева, Е. А. Букетов, М. И. Бакеев. Тр. ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, 11, 163 (1964).
6. Н. М. Селиванова, З. Л. Лецинская, Т. В. Клушина. Ж. физ. химии. 36, 1349 (1962).
7. С. Н. Галжиев, К. А. Шарифов. Докл. АН АзССР, 15, 667 (1959).
8. Е. В. Маргулис, Л. С. Гецкин, П. С. Мильская. Ж. неорган. химии, 7, 729 (1962).
9. E. Erdős. Coll. czech. chem. Comm., 27, 2273 (1962).
10. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии. М., 1954.
11. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Тр. Московск. хим. Технол. ин-та 34, 86 (1961).
12. С. С. Бакеева, Е. А. Букетов, А. С. Пашичкин. Тр. хим. металлург. ин-та АН КазССР (в печати).

Химико - металлургический институт
Академии наук Казахской ССР
Поступила в редакцию 27 мая 1966 г.

М. З. УГОРЕЦ, Е. А. БУКЕТОВ, К. М. АХМЕТОВ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРООКСИ МЕДИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Окисные соединения меди, в частности гидроокись и окись меди могут быть использованы в качестве весьма активных окислителей в автоклавных щелочных процессах [1, 2]. В связи с этим представляет интерес изучение поведения гидроокиси и окиси меди в контакте со щелочными растворами.

Данная работа посвящена вопросу дегидратации гидроокиси меди в условиях автоклавной щелочной обработки.

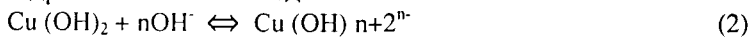
Дегидратация гидроокиси меди на воздухе изучалась в работах М. О. Биндера [3] и В. П. Чалого, О. И. Шор, С. П. Роженко [4]. Показано, что разложение протекает в одну стадию по реакции:



при температуре 130°C [3] или 162-172°C (в зависимости от времени старения) [4].

Аллмандом [5] было замечено, что в растворе едкого натра обезвоживание гидроокиси происходят даже при нормальной температуре. Ускоренно разложения гидроокиси меди в щелочных растворах с повышением температуры наблюдали Г. Эйлер и У. Эйлер [6]. Мюллер [7] изучал изменение состава твердой гидроокиси меди и содержания меди в щелочных растворах по времени. Он сделал вывод о том, что обезвоживание гидроокиси происходит через раствор.

Исходя из современной точки зрения на природу щелочных растворов амфотерных гидроокисей [8] п, в частности, гидроокиси меди [9, 10] можно принять следующую схему превращения гидроокиси в окись меди:



Максимальное число лигандов в медном комплексе состав-

ляет 4, что соответствует характерному для меди координационному числу. Система стремится к установлению, равновесия (3), поскольку растворимость окиси меди несравненно ниже растворимости гидроокиси; отсюда в реальных условиях равновесие (2) является гипотетическим*.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Препарат гидроокиси меди был получен сливанием раствора едкого натра в раствор медного купороса [II]. После отмывки от щелочи и сульфат-иона препарат сушился при 105°C в сушильном шкафу в течение 2 ч. Химический состав его близок к теоретическому для $\text{Cu}(\text{OH})_2$, однако во всех случаях в препарате оставалось 0,5 - 1,6% гигроскопической влаги (содержание меди в препарате составляло 63,5 - 64,5%).

Рентгенофазовый анализ показал, что полученный препарат - гидроокись меди [12]. Термографическим анализом препарата на воздухе (рис. 1,а) был обнаружен лишь один эффект при $182 \pm 2^\circ\text{C}$, относящийся к разложению гидроокиси меди по реакции (1).

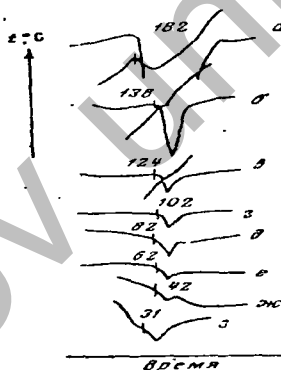


Рис. 1. Термограммы гидроокиси меди: а - на воздухе; б - в автоклаве без раствора; в - в воде; г - в 1 N растворе едкого натра; д - в 2,5 N растворе едкого натра; е - в 5 N растворе едкого натра; ж - в 10 N растворе едкого натра; з - в 15 N растворе едкого натра

* Термодинамическая оценка дегидратации гидроокиси меди не надежна из-за весьма малого по абсолютной величине изобарно-изотермического потенциала и неточности исходных данных (для реакции (1) ΔZ оказывается равным в пределах точности справочных данных от +0,9 до -1,2 ккал/моль)

Для изучения взаимодействия гидроокиси меди с раствором применен дифференциально-термический анализ суспензии гидроокиси в растворе при нагреве в автоклаве.

Обычный металлический блок ДТА в данном случае представлен двухкамерным горизонтальным автоклавом (рис. 2) из нержавеющей стали 1Х8Н9Т объемом каждой камеры около 2 мл. с введенным внутрь через паранитовые прокладки хромель-копелевыми термопарами. Последние практически не коррелировали в данных условиях и при длительном использовании не изменяли свои термоэлектрические свойства. Термограммы записывались с помощью пирометра ФПК-58. Термопары градуировали по потенциометру ПП -1 и по реперным точкам (вне автоклава): температуры дегидратации десятиводного сульфата натрия ($32,4^{\circ}\text{C}$), кипения воды и плавления гидрохинона (169°C). Для анализа брали навески гидроокиси 0,5 г и объем раствора 1,1 - 1,3 мл. В качестве эталона использовалась дистиллированная вода. Опыты проводили без перемешивания. Скорость нагрева составляла 8 - 9 град / мин. Каждая термограмма снималась не менее 2 - 3 раз. За температуру эффекта принималась температура его начала [13]. На полученных в одинаковых условиях термограммах температуры эффектов лежали в пределах $= \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Разложение гидроокиси меди исследовано в растворах едкого натра (от 0,1 до 15,0 N) и сульфата натрия (от 1 до 2 N), а также в воде.

Типичные термограммы представлены на рис. 1. Химический и рентгенофазовый анализы показали, что продукт разложения гидрата окиси меди во всех случаях представлял собой окись меди.

Анализ полученных термограмм показал следующее. Температура разложения гидроокиси меди на воздухе 182°C , в автоклаве без раствора 138°C .

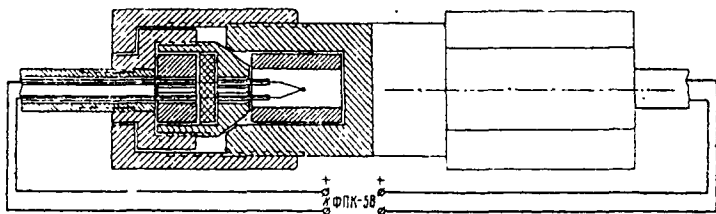


Рис. 2. Автоклавный блок для термографического анализа

Температура разложения гидроокиси меди в воде, так же как и в растворах сульфата натрия, 124 - 125°C, а в растворах едкого натра ниже, чем в воде, и по сложной зависимости уменьшается с повышением концентраций едкого натра (рис. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температура разложения гидрата окиси меди на воздухе, в основном, не находится в противоречии с имеющимися в литературе данными. В работе [4] указана температура разложения гидроокиси меди (просушенной над окисью кальция) 162 - 167°C, причем при 5-суточном старении она повышалась на 5 - 10°C. Наш препарат не изменял температуру разложения даже при 2 - 3-месячном хранении.

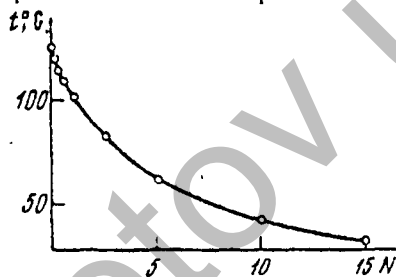


Рис. 3. Зависимость температуры разложения от концентрации раствора едкого натра

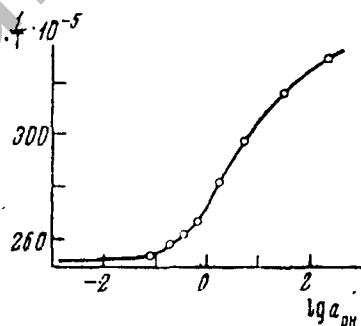


Рис. 4. Зависимость обратной абсолютной температуры разложения от логарифма активности гидроксил-ионов

Разложение гидроокиси меди в автоклаве в отсутствие раствора можно объяснить следующим образом. Если бы процесс

был обратимым. препарат полностью не разлагался бы. Следовательно, здесь мы имеем не простую диссоциацию соединения, а разложение, близкое тому, которое происходит в растворах.

Наиболее интересны результаты опытов по разложению гидроокиси меди в растворах. Исходя из известного факта постепенной дегидратации гидроокиси меди в водных растворах, даже при обычных температурах, можно считать, что наблюдаемый эндотермический эффект на термограмме процесса дегидратации - следствие кинетических явлений. При достижении определенной температуры скорость процесса приобретает такую величину, что в течение нескольких минут происходит разложение, сопровождающееся значительным тепловым эффектом.

Факт разложения гидроокиси меди в автоклаве, понижение его температуры с повышением концентрации едкого натра и независимость температуры разложения от концентрации сульфата натрия подтверждает истинность приведенной выше схемы разложения (2) - (3) и свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является взаимодействие гидроокиси меди с гидроксил-ионом (2).

Тогда

$$V = K \cdot a^n \quad (4)$$

где V - скорость процесса; K - константа скорости реакции; a - активность гидроксил-ионов; n - число гидроксил-ионов, участвующих в контролирующей стадии процесса.

Константа скорости реакции связывается экспоненциальным законом с температурой:

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{-U}{RT}} \quad (5)$$

Графическая обработка термограмм показала, что во всех случаях разложения гидроокиси меди в растворах продолжительность эффекта одинаковая (~3,5 мин), а площади (пропорциональные теплоте разложения), ограниченные кривыми эффекта на термограммах, отличаются не более, чем на 10%. Так как отношение теплоты разложения к длительности можно отождествить со скоростью процесса, то приходим к выводу, что скорость разложения гидроокиси меди в растворах приблизительно постоянна.

Решая уравнения (4) и (5) и учитывая постоянство скорости ре-

акции в момент разложения, получаем:

$$\frac{1}{T} = n \frac{4,57}{E} \lg a + \frac{4,57}{E} \lg \frac{K_0}{V}$$

где E - кажущаяся энергия активации.

На рис. 4 представлена зависимость обратной абсолютной температуры разложения от логарифма активности гидроксил-иона, откуда можно сделать вывод об изменении коэффициента n в рассмотренном интервале активностей гидроксил-ионов, что находится в согласии с современными представлениями о характере щелочных растворов амфотерных гидроокисей [8]. Разобьем кривую на рис. 4 на три участка. Первый - при активности гидроксил-ионов меньше 0,1, второй - в пределах 0,1 - 1,0 и третий выше 1,0 г-ион/л.

$$4,57$$

Соответственно множитель n ----- для них составляет:

$$E$$

$$n_1 \cdot \frac{4,57}{E} \approx 1 \cdot 10^{-5}$$

$$n_2 \cdot \frac{4,57}{E} \approx 20 \cdot 10^{-5} \quad (7)$$

$$n_3 \cdot \frac{4,57}{E} \approx 40 \cdot 10^{-5}$$

Легко видеть, что каждый из рассмотренных участков соответствует значениям коэффициентов $n = 0; 1; 2$. Действительно, по методу точки наименьшей растворимости [15] можно показать, что в растворах близких к нейтральным, присутствует комплекс $\text{Cu}(\text{OH})_2$, т. е. $n = 0$.

Следовательно, кажущаяся энергия активации разложения гидроокиси меди в щелочном растворе составляет ~ 23 ккал/моль.

Объяснить причину уменьшения коэффициента n при концентрации выше 5,0 N можно следующим образом. С повышением концентрации едкого натра увеличивается вязкость раствора, в то же время температура разложения понижается до 30 - 40°C. Это приводит к возрастанию тормозящего действия диффузии на процесс дегидратации. Эффект на дифференциальной кривой в этих случаях несколько размыт, в то время как при низких концентрациях едкого натра форма эффекта значительно

резче. Это, на наш взгляд, и вызывает некоторое завышение температуры разложения и кажущееся уменьшение коэффициента n . На самом деле он должен оставаться постоянным и равным двум, что отвечает координационному числу двухвалентной меди, равному четырем.

ВЫВОДЫ

1. Для изучения гетерогенного химического процесса в водных растворах (на примере разложения гидроокиси меди) применен метод дифференциально-термического анализа в автоклаве, который позволил выяснить некоторые закономерности разложения гидроокиси меди.

2. Процесс разложения гидроокиси меди может протекать двумя путями: непосредственной диссоциацией (в условиях сухого разложения на воздухе) и через растворение ее в водных растворах (в условиях «мокрого разложения»).

3. Интерпретация данных термографического анализа разложения гидроокиси меди в щелочных растворах в рамках химической кинетики показала, что а) кажущаяся энергия активации, разложения составляет около 23 ккал/моль и контролирующей стадией его является растворение гидроокиси меди; б) с повышением концентрации едкого натра температура разложения понижается (от 124°C в воде до 31°C в 15 N растворе) и увеличивается содержание гидроксил-ионов в медном комплексе от 2 до 4 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при концентрации едкого натра до 0,1 N, $\text{Cu}(\text{OH})_3 \sim$ при 0,1-1,0 N и $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ при более высоких концентрациях).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ю П Евлаш. Гидрохимический способ совместного извлечения селена и теллура из продуктов, содержащих селен и теллур в элементарном виде. Автор свид. СССР № 133467 25 01 60
- 2 Л И Пономарева, К Б Лебедев. Цветная металлургия. Сб статей ин-та металлургии, обог. № 4, 28 (1962)
- 3 M O Binder. Compt rend., 209, 195 (1939)
- 4 В П Чалый, И О Шор, С П Роженко. Укр хим журн., 27, 3 (1961)
- 5 A I Allmand. J Chem Soc., 97, 603 (1910).
- 6 H Euler, U Euler. Z anorg allgem Chem., 124, 70, (1922).
- 7 E Muller. Z phys Chem., 105, 73 (1923)

- 8 Л Полинг Общая химия М, «Мир», 1964, стр 391.
9. R Scholder, R Felsenstein, A Apel Z anorg allgem Chem, 210. 138 (1933),
10. W Ferknecht Helv chem acta, 27. 771 (1944)
- 11 Ю В Карякин Чистые химические реактивы М, Госхимиздат, 1947, стр 336
- 12 X-Ray Diffraction Data карта 3-0310, 1954
- 13 Л Г Берг Введение в термографию М, Изд-во АН СССР, 1961, стр 14
- 14 Справочник химика М, Госхимиздат, 1964, т 3, стр 595
- 15 Г Л.Шлофер Комплексообразование в растворах М-Л, «Химия», 1964 стр 41.

Поступила в редакцию 19 ноября 1965 г

С. С. БАКЕЕВА, Е. А. БУКЕТОВ, А. С. ПАШИНКИН

О ДАВЛЕНИИ ДИССОЦИАЦИИ СЕЛЕНИТА КАДМИЯ

И. В. Корнеевой и А. В. Новоселовой [1] термографическим и термогравиметрическим методами установлено, что селенит кадмия плавится при 665-670° С и разлагается при 850° С. Согласно работе [2], температура плавления и температура разложения, определенная термографически, соответственно равна 670-680 и 840-1000°С, и разложение идет по реакции:



В данной работе изложены результаты определения давления диссоциации селенита кадмия, которое ранее не изучалось.

Таблица 1

Температура опыта, °С	$1/T \cdot 10^4$	P, мм.рт.ст.	lgр мм.рт.ст.	Температура опыта, °С	$1/T \cdot 10^4$	P, мм.рт.ст.	lgр мм.рт.ст.
608	11,35	1,435	0,157	666	10,64	7,464	0,874
612	11,30	1,592	0,202	670	10,60	8,185	0,913
616	11,25	1,858	0,269	674	10,55	8,954	0,952
620	11,19	2,056	0,313	678	10,51	10,230	1,010
626	11,12	2,388	0,378	678	10,51	9,795	0,991
628	11,09	2,512	0,400	690	10,38	12,710	1,104
632	11,05	2,911	0,464	704	10,23	17,140	1,234
638	10,97	3,214	0,507	714	10,13	19,410	1,288
638	10,97	3,540	0,549	726	10,01	24,890	1,396
640	10,95	3,540	0,549	738	9,89	29,240	1,466
644	10,90	3,899	0,591	760	9,69	43,250	1,636
650	10,83	4,721	0,674	772	9,55	54,450	1,736
652	10,81	5,321	0,726	784	9,46	63,100	1,800
655	10,77	5,689	0,755	810	9,23	101,900	2,008
659	10,73	6,531	0,815	810	9,23	90,990	1,959
662	10,69	6,531	0,815				

Давление диссоциации изучалось методом «точки росы» на

установке, описанной в [3], в интервале. 608 - 810° С.

Селенит кадмия получен сливанием эквимолекулярных количеств растворов селенистой кислоты и хлористого кадмия. Выпавший осадок в течение длительного времени нагревали при 60 - 70°С, отфильтровывали и высушивали при 100 - 110°С. Полученный препарат подвергали химическому, термографическому, рентгенофазовому и микрокристаллооптическому анализам.

Химический анализ $CdSeO_3$ дал следующие результаты

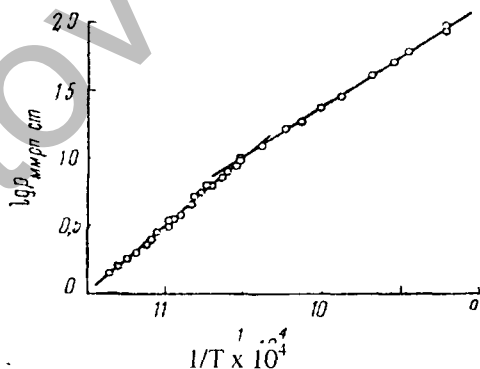
Найдено, % Cd - 46,82, 46,69, Se - 32,81, 32,75.

Вычислено % Cd - 46,96, Se - 32,98

Таблица 2

Уравнения зависимости давления диссоциации селенита кадмия от температуры и термодинамические функции этого процесса

Реакция	Коэффициенты уравнения $\lg p$ мм рт. ст. = - $\frac{A}{T} + B$		Средняя температура интервала измерений, °К.	$\Delta H_{T, д. с.}$ (ккал/моль)	$\Delta S_{T, д. с.}$ э.с./моль	ΔH_p ккал/моль
	A	B				
$CdSeO_3_{тв} \rightarrow CdO_{тв} + SeO_2_{газ}$	10000	11.50	914	45.7	39.4	11.1
$CdSeO_3_{ж} \rightarrow CdO_{тв} + SeO_2_{газ}$	7579	8.96	1023	34.6	27.8	



Зависимость давления диссоциации селенита кадмия от температуры.

Рентгенограмма селенита кадмия идентична рентгенограмме CdSeO_3 (I), описанной в работе [2]. Термографически установлено, что полученный нами CdSeO_3 плавится при 690°C и полностью разлагается при 990°C . Эффект, соответствующий полиморфному превращению CdSeO_3 при 270°C , наблюдавшийся И. В. Корнесовой и А.В. Новоселовой, нами не обнаружен.

Микрофотография полученного нами селенита кадмия подтверждает идентичность с CdSeO_3 (I), приведенной в работе [2].

Результаты изучения давления диссоциации селенита кадмия приведены в табл. 1 и изображены на рисунке. Согласно работе [4], при 660°C α -форма переходит в β -модификацию. Теплота полиморфного превращения $0,7 \pm 0,3$ ккал/моль. Следовательно, наши данные (табл.1) до 662°C относятся к α -модификации. Столь небольшое значение теплоты полиморфного превращения лежит за пределами точности наших измерений, и это делает возможным описание наших экспериментальных данных по давлению диссоциации CdSeO_3 одним уравнением.

Таблица 3

Стандартные значения термодинамических функций CdO , SeO_2

Вещество	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 э.е./моль
SeO_2	- 53,95 [5]	13,6 [8]
CdO	- 63,3 [7]	13,1 [7]

Найдены уравнения зависимости давления диссоциации от температуры для твердого и расплавленного селенита кадмия. Уравнения и рассчитанные по ним термодинамические величины, характеризующие процесс диссоциации селенита кадмия, представлены в табл. 2.

Решением двух уравнений прямых зависимости $\lg p = f(1/T)$ находим температуру плавления CdSeO_3 , равную 680°C что согласуется с литературными данными: [1,2]. Температура разложения селенита кадмия ($p = 760$ мм) по нашим данным равна 973°C , что соответствует литературным данным [1, 2], полученным для неравновесных условий.

Зная стандартные теплоты образования окислов (табл. 3), используя наши экспериментальные данные, мы рассчитали стандартную теплоту образования и стандартную энтропию

CdSeO_3 (табл. 4). Для расчета были приняты $\Delta C_p = -3$ ккал/моль град.

Таблица 4

Термодинамические функции селенита кадмия по данным различных работ

Термодинамическая функция	По данным настоящей работы	По данным работы [4]	По данным работы [9]	Методом оценки [10]
$\Delta H_{298\text{обр}}^0$, ккал/моль	-138,6	-140,3	-157,5	-138,0
$S_{298\text{обр}}^0$, э.е./моль	26,5	--	--	28,7
$\Delta Z_{298\text{обр}}^0$, ккал/моль	-118,0	--	--	-118,0

$T_{\text{ср}} = 914^\circ \text{ К}$. Теплота сублимации двуокиси селена равна 22,58 ккал/моль [6].

В табл. 4 сопоставлены значения термодинамических функций, рассчитанных по данным настоящей статьи работы Н. М. Селивановой с сотрудниками [9]. Ю. П. Сапожникова, Л.Я. Марковского [4], а также величины термодинамических функций, полученных различными эмпирическими методами оценки [10].

ВЫВОДЫ

1. Изучено методом «точки росы» давление диссоциации селенита кадмия в интервале температур 608-810° С.
2. Определена температура плавления селенита кадмия, равная 680°С, и температура полного разложения ($P_{\text{SeO}_2} = 760$ мм рт. ст.), равная 973° С, что совпадает с литературными: данными.
3. Даны уравнения зависимости логарифма давления диссоциации от обратной температуры для твердого и расплавленного селенита кадмия.
4. По экспериментальным данным давления диссоциации твердого селенита кадмия вычислены стандартные термодинамические функции селенита кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.В.Корнеева, А.П.Новоселова. Ж. неорган. химии, 4, 2220 (1959).
2. Л.Я. Марковский, Ю.П.Сапожников. Ж. неорган. химии, 6, 1953 (1961).
3. С.С.Бакеева, Е.А.Букетов, М.И.Бакеев. Тр. ин-та метал. обог. АН КазССР.
4. Ю.П.Сапожников, Л.Я. Марковский. Сб. тр. Гос.ин-та прикл. химии, вып. 53, 170 (1966).
5. С.П.Гаджиев, К.А.Шарифов. Докл. АН АзербССР, 15, 667 (1959).
6. Е.В.Маргулис, Л.С.Гецкин, И.С.Мильская. Ж. неорган. химии, 7, 729 (1962).
7. Я.И.Герасимов, А.И.Крестовников, А.С.Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. 4, 362, 363 (1966)
8. М.Х.Каранетьяни, М.Л.Каранетьяни. Тр. Московск. хим. технолог.ин-та, 34,86 (1961).
9. З.Л.Лещинская, П.М.Селиванова. Тр. Московск. хим. технол. ин-та,41, 18 (1963).
10. С.С.Бакеева, Е.А.Букетов, А.С.Напкинц. О термодинамических свойствах селенигов. Тр. хим. метал. ин-та АН КазССР, 4,3 (1967).

Химико-металлургический институт

Академии наук Казахской ССР

Поступила в редакцию 31 января 1967 г.

Е.А.БУКЕТОВ, В.Л.МАЛЫШЕВ

ТЕРМОХИМИЯ И СТРОЕНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК ЭЛЕМЕНТОВ

II. ГРУППОВЫЕ АНАЛОГИ С ВАРЬИРУЮЩИМ АНИОНОМ

В статье представлены результаты применения трехступенной классификации аналогов к элементам, склонным к проявлению металлоидных свойств (галогены). Особенности этого случая позволяют поставить вопрос о выборе между ионизационными потенциалами и электроотрицательностями для количественной оценки электронно-структурной константы элементов. В связи с этим, подчеркивается методическое значение правила термохимической логарифмики и выводится определение понятия химических аналогов.

В предыдущей работе [1] было показано, что зависимость $\Delta H/W - \lg I_{\text{экр}}$ хорошо описывает регулярности, связанные с трехступенной классификацией групповых аналогов, применительно к варьирующим катионам. Однако при варьировании аниона, если в качестве характеристики его брать также значения $I_{\text{экр}}$, обнаруживается явное нарушение этих регулярностей. В работе [2] отмечается, что для элементов главных подгрупп III - VII групп, склонных к проявлению металлоидных свойств, изменение ионизационных потенциалов оказывается менее характерным для определения сдвигов в системе элементов, чем изменение их электроотрицательностей, и далее: «О сдвигах этих металлоидов можно судить также по первым потенциалам ионизации элементов последующей подгруппы. Так, первые потенциалы ионизации инертных газов характеризуют сдвиги галогенов и т.д.»

Здесь мы встречаемся, по существу, с проблемой выбора наиболее подходящего выражения для электронно-структурной константы элементов либо это будут ионизационные потенциалы, либо величины электроотрицательностей. Отдавая должное

последней характеристике, нельзя не согласиться с общепринятым мнением, что концепция электроотрицательностей нуждается еще в едином обосновании и уточнении. Однако и здесь существуют противоположные точки зрения. Так, С.С.Бацанов считает, что объединение различных по методу расчета систем электроотрицательностей является наиболее плодотворным для окончательного установления величин этой характеристики [3]. Напротив, А.С.Поваренных, оценивая современное состояние этого вопроса, отдает предпочтение методу ионизационных потенциалов [4]. Интересно отметить, что автор [4] свое выражение для электроотрицательности (F -электронное средство)

$$E = I_{\text{эв}} + F \quad (1)$$

в целях лучшего соответствия с экспериментальными данными и системой электроотрицательностей по Паулингу применяет к разным элементам по разному. Так, электроотрицательности существенно электроположительных элементов (I - IV группы) рассчитываются без учета электронного средства; элементы V-VII групп по возможности рассчитаны с учетом соответствующих значений F . Последнее обстоятельство согласуется с приведенной выше рекомендацией В.К.Григоровича. На рис 1 представлены зависимости: 1-разности первых потенциалов ионизации следующего по номеру и данного элементов ($I_{z+1} - I_z$) и 2 - электросредства этих последних от их порядкового номера (данные по F взяты из [5])

Обе зависимости обнаруживают удовлетворительное совпадение, особенно для элементов V - VII групп, что можно зафиксировать в пропорции:

$$(I_{z+1} - I_z), F, \text{ в } \text{эВ}$$

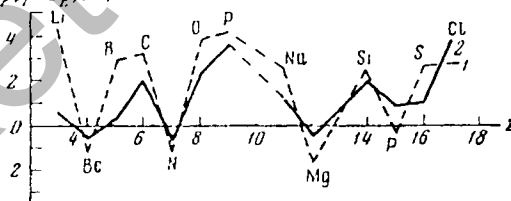


Рис 1

$$F \approx I_{z+1} - I_z \quad (2)$$

которую преобразуем в соответствии с выражением для элек-

троотрицательности

$$I_{z+1} \approx I_z + F \quad (3)$$

Правая часть соотношения (3) идентична выражению электроотрицательности элементов по Малликену [6], а с учетом соответствия I_z и $I_{\text{э.кв}}$ [7] идентична и выражению (1). Следовательно, возможно

$$E \approx I_{z+1}. \quad (4)$$

Мы можем также констатировать, что в концепции электроотрицательностей для характеристики металлических и металлоидных свойств элементов применяются фактически разные аспекты одной и той же точки зрения. Это вполне естественно: при образовании катионов физический процесс заключается в уменьшении числа электронов и может характеризоваться соответствующей величиной $I_{\text{э.кв}}$; при образовании анионов, наоборот, он заключается в увеличении числа электронов в элементе и может быть выражен через I_{z+1} . Вообще говоря, стремление разработать концепцию электроотрицательностей как систему однозначных химических характеристик элементов в принципе напоминает попытку А. Ф. Капустинского выразить химическую индивидуальность элементов через их нейтральную константу Z (правило термохимической логарифмики) и одинаково, на наш взгляд, ограничивается трудностями, связанными с двойственностью свойств элементов. Трудности эти в отношении электроотрицательностей, очевидно, еще не разрешены, но постоянные успехи этой концепции обещают ей в дальнейшем большую определенность. Пока же примем, что в правиле термохимической логарифмики для случая варьирующего катиона следует всегда использовать характеристику $I_{\text{э.кв}}$ и для случая варьирующего аниона, также всегда, использовать характеристику I_{z+1} .

Приведем аналоговую развертку элементов VII группы (система элементов по В. К. Григоровичу имеется в [2]) :

Аналоги 1 класса: (F-Cl-Br-I - At), (Mn-Tc-Re), (Er-Fm), (Pm), (Np).

Аналоги 2 класса: (F), (Cl), (Br-I-At), (Mn-Tc-Re), (Er-Fm), (Pm), (Np)

Аналоги 3 класса: (F),(Cl),(Br),(I),(At),(Mn),(Tc),(Re),(Er-Fm),(Pm), (Np).

На рис. 2 представлено размещение галогенидов I группы. В координатах потенциальной логарифмики галогены проявляют себя, в основном, как аналоги первого класса, исключение со-

ставляют галогениды лития и меди, дающие сочетания аналогов второго класса. По развертке аналогов хлор в сочетаниях второго класса имеет самостоятельное значение, вместе с тем, данные рис. 2 указывают на ассоциацию его с бромом и йодом. Это свидетельствует о том, что вторые внешние оболочки, p^6 для хлора и d^{10} для брома и йода, проявляют здесь более сходный, по сравнению со второй s^2 -оболочкой фтора, экранирующий эффект. Что касается особого положения галогенидов лития и меди, то эти два элемента в своих подгруппах характеризуются наименьшими значениями ионных радиусов (по данным С.С. Бацанова [3]), поэтому их сравнительно большее поляризующее действие вполне понятно.

Деформирующее действие иона золота должно быть меньшим по сравнению с ионом серебра (последний имеет меньшие размеры), следовательно, аналогия первого класса для галогенов в соединении их с золотом гарантирована, что дает право на экстраполяцию значения энтальпии для его фторида.

В табл. 1 приведены радиусы катионов элементов I группы (по [3]) в сопоставлении с данными рис. 2, где мы находим более общее подтверждение гарантий в отношении золота.

Класс аналогии галогенов	Пробный элемент	r_k
2	Li	0,69
2	Cu	0,96
1	Na	0,99
1	Ag	1,08
2	Au	1,11
1	K	1,33
1	Rb	1,46
1	Cs	1,64

Учитывая данные и по варьирующим катионам [1], можно констатировать как закономерность антибатную связь между изменением степени сходства и изменением размеров пробных элементов (при одинаковом заряде ионов).

Размещение галогенидов рассматриваемой группы в координатах зарядовой логарифмики обнаруживает вполне очевидную регулярность, однако здесь эта регулярность ни разу не выражается линейными зависимостями.

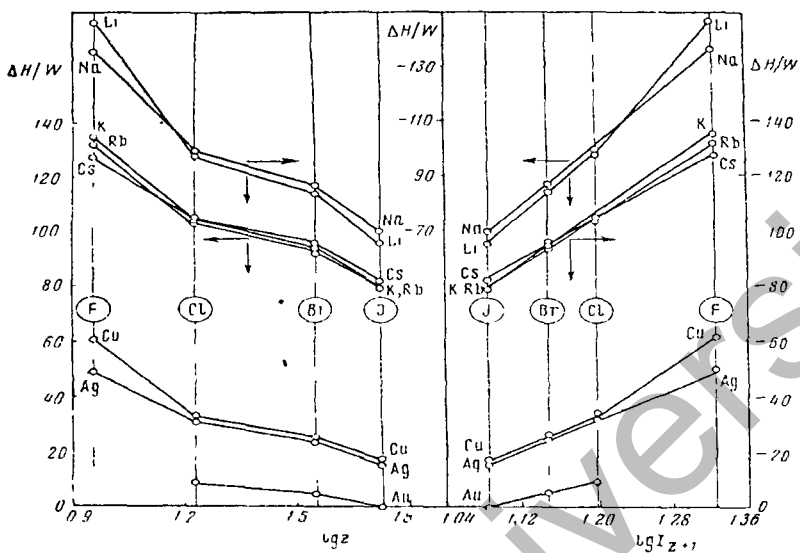


Рис 2

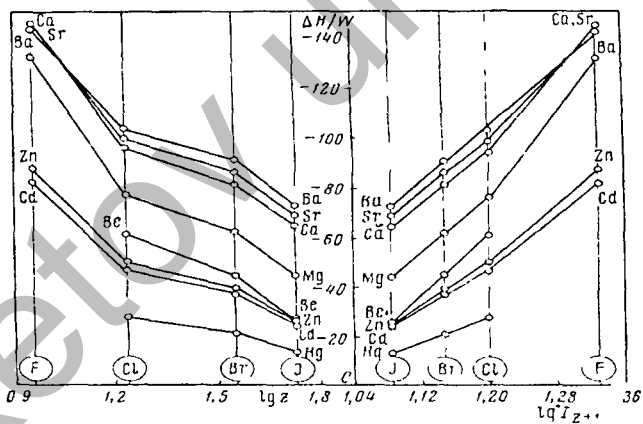


Рис 3

Элементы II группы, как показывают данные рис. 3 в координатах потенциальной логарифмики, вскрывают те различия галогенов, которые характерны для второго класса аналогов. Исключение составляет лишь барий, имеющий радиус катиона,

наибольший в этой группе. Хлор, как и в предыдущем случае, здесь также ассоциируется с бромом и йодом. Поскольку размеры катионов бериллия и ртути меньше размеров катиона бария, экстраполяция значений теплот образования для их фторидов невозможна. В целом переход галогенов из первого класса аналогов (рис.2) во второй (рис. 3) связан с уменьшением размеров и увеличением заряда пробных элементов. Данные рис. 4 подтверждают все замеченные тенденции, хотя сведений по галогенидам III группы значительно меньше. Поскольку и здесь хлор входит и сочетание аналогов с бромом и йодом, имеется возможность для линейных экстра- и интерполяций значений ΔH для иодидов скандия и талия, а также бромидов подгруппы лантана.

В координатах зарядовой логарифмики (рис. 3 и 4) так же, как и на рис. 2, линейные зависимости совершенно не обнаруживаются. «Выпрямление» этих зависимостей привело бы к весьма приближенному соотношению всех данных. Однако это согласуется с тем обстоятельством, что зарядовая логарифмика представляет то первое, наиболее общее приближение к истине, которое содержит в себе возможности для дальнейшего развития.

Таким образом, подводя итог рассмотрению групповых аналогов, можно сказать, что мы получили определенные доказательства в пользу трехстепенной классификации элементов по строению трех внешних оболочек и метода идентификации каждой степени подобия по экспериментальным данным. Так как последний в данной работе квалифицируется как дальнейшее развитие правила термохимической логарифмики, необходимо несколько уточнить и некоторые положения, относящиеся к выводу этого правила.

Классические уравнения термодинамики

$$\ln K = - \Delta H / RT + \text{const} \text{ и } K = a_A * a_B / a_{AB}$$

при условии $T = \text{const}$, применительно к ряду однотипных соединений АВ с варьирующим элементом А (следовательно, $a_B = \text{const}$) и при допущении: в кристаллическом состоянии $a_{AB} \approx 1$, в простейших преобразованиях можно привести к виду

$$- \Delta H / W + \text{const} \sim \lg a_A \quad (5)$$

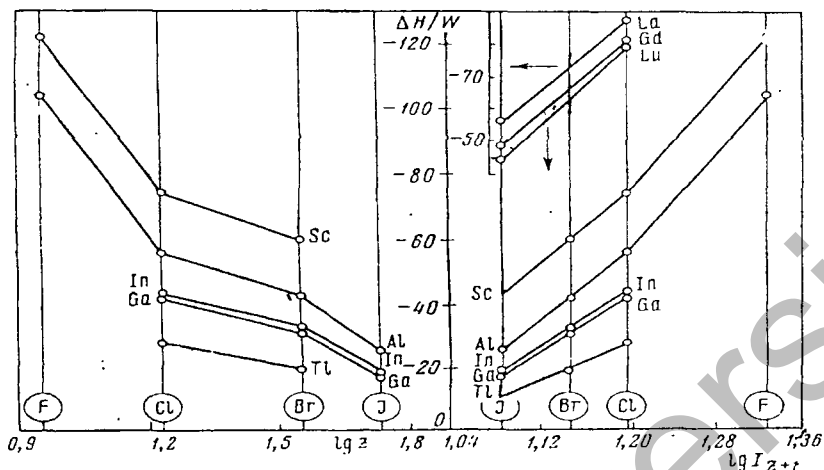


Рис. 4

где \sim - знак пропорциональности. Это соотношение является однозначной зависимостью, которая при логарифмической шкале не должна претерпевать отклонений от линейности, если для выражения a_A использовать истинную, объективную величину активностей компонентов А. Однако в действительности, выражая a_A через z_A (как это делает, по существу, А. Ф. Капустинский) или через I_A (наше уточнение), мы получаем для этих двух случаев семейства ломаных линий с угловыми коэффициентами $k_1, k_2 \dots k_i$ и $n_1, n_2 \dots n_i$, соответствующими различными сочетаниями химических аналогов. Тогда по отношению к любому из этих линейных сочетаний справедливы следующие пропорции:

$$-\Delta H/W + \text{const} \sim k_i \lg a_A \quad (6)$$

или же

$$-\Delta H/W + \text{const} \sim n_i \lg a_A \quad (7)$$

Совмещение (5) с (6) и (7) и некоторые простые преобразования в них дают соотношения, характеризующие данное i -сочетание аналогов

$$a_A \sim z_A^{k_i} \quad (8)$$

$$a_A \sim I_A^{n_i} \quad (9)$$

Эти соотношения уточняют смысл правила термодинамической логарифмики и понятия химических аналогов: в каждом сочетании химических аналогов термодинамическая активность

варьирующих элементов является параболической функцией определенного порядка от их индивидуальных свойств; различие этих порядков и вскрывается правилом термохимической логарифмики.

Такое определение аналогов, как нам кажется, выгодно отличается от используемого обычного представления о каком-то монотонном (для данного ряда элементов) изменении свойств, поскольку монотонная закономерность, если она существует объективно, должна относиться не к простому перечню аналогов, а к их фундаментальным свойствам. В заключение приводим сводку (табл.2) найденных значений ΔH .

Таблица 2

Энтальпии веществ, найденные по уточненному правилу термохимической логарифмики

Вещество	ΔH , ккал/моль	Вещество	ΔH , ккал/моль	Вещество	ΔH , ккал/моль	Вещество	ΔH , ккал/моль
FrF	-128	RaBr ₂	-187	IbCl ₂	-186	LaBr ₃	-220
FrCl	-105	RaI ₂	-154	IbBr ₂	-158	GdBr ₃	-204
FrBr	-96	EuCl ₂	-198	IbI ₂	-120	LuBr ₃	-191
FrI	-82	EuBr ₂	-172	IBr ₃	-211	ScI ₃	-126
RaF ₂	-286	EuI ₂	-136	BBr ₃	-51	TlI ₃	-33
RaCl ₂	-213	-	--	BI ₃	12	-	-

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Букетов, В. П. Мальшев, Ж. физ. химии, 41, 1057, 1967
2. В. К. Григорович, Тр. ин-та металлургии им. Байкова, 14, 155, 1963
3. С. С. Бацапов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд-во АН СССР, Сиб. отд., Новосибирск, 1962.
4. А. С. Поваренных, Зап. Укр. Огд. Вес. Мин. общ., 3, 1962.
5. Справочник химика под ред. Б. П. Никольского, Гос. научно-техн. изд. Хим. лит-ры, М. - Л., 1, 1962.
6. R. Mulliken, J. Chem. Phys., 2, 782, 1934.
7. С. С. Бацапов, Оптика и спектроскопия, 6, 412, 1959.

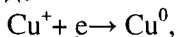
Химико-металлургический институт

*Академии Наук КазССР г. Караганда
Статья поступила 5.VIII 1965*

Г. В. МАКАРОВ, О. А. СОНГИНА, Е. А. БУКЕТОВ

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ $\text{Cu}^{++} + \text{Cu}^0 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

В процессе электрорафинирования черновая медь, растворяясь анодно, посылает в раствор электролита наряду с двухвалентными катионами одновалентные. Последние, по существующим представлениям [1-4], могут не только разряжаться на катоде



но и вступать в реакцию диспропорционирования



с образованием металлической меди.

Протекание второй реакции связано с неравновесными условиями, создающимися у электрода при электролизе, когда концентрация одновалентной меди превышает равновесную. Накопление меди в анодных шламах затрудняет и удорожает их переработку, поэтому интересно выяснить факторы, оказывающие решающее влияние на выделение меди из раствора. Однако для этого необходимо предварительно с достаточной точностью определить равновесное соотношение двух форм меди в сернокислых растворах при различных условиях.

Концентрация одновалентной меди в сернокислом растворе медного купороса в присутствии металлической меди в равновесных условиях при 25° определена рядом исследователей [5 - 9]. По их данным, значение

$$K = \frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Cu}^+]^2}$$

колеблется в пределах от $1,4 \cdot 10^4$ до $1,5 \cdot 10^6$. Фенник [7] считает, что значительная часть ионов меди (I) образует комплексы с серной кислотой и поэтому было бы правильнее приведенную константу рассчитывать из соотношения активностей.

Задачей данной работы является выяснение влияния кон-

центрации серной кислоты, сульфата меди (II) и температуры на равновесное содержание одновалентной меди и ее активность.

Методика исследования

Опыты проводили в цилиндрической ячейке с обогревательной рубашкой и двумя отверстиями для ведения платинового индикаторного и каломельного электродов. Ячейка имела трубочки для ввода и вывода двуокиси углерода.

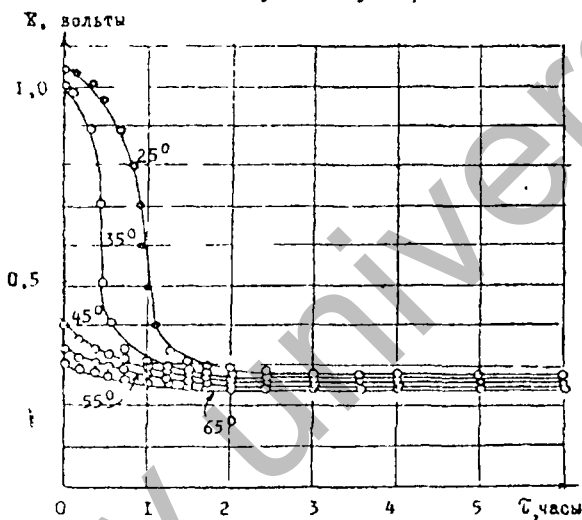


Рис. 1. Время установления равновесного потенциала $E_{Cu^{++}/Cu^{+}}$ при различных температурах

На дно стакана помещали ротор магнитной мешалки. Разность потенциалов между электродами измеряли потенциометром ППТВ-1. Ячейку с определенным объемом рабочего раствора сульфата меди (II), описанную ранее [10], нагревали до заданной температуры. После этого включали ток двуокиси углерода и в раствор вводили медную пластинку. Все опыты проводили в течение шести часов, так как предварительные измерения показали, что равновесный потенциал $E_{Cu^{++}/Cu^{+}}$ при 25° практически оставался неизменным уже по истечении трех часов (рис. 1). По окончании опыта медную пластинку приподнимали и в атмосфере двуокиси углерода омывали струей бидистиллированной

воды той же температуры и удаляли из ячейки. К раствору сразу же добавляли раствор бихромата калия известной концентрации, избыток которого потенциометрически оттитровывали солью Мора. Растворы бихромата и соли Мора готовили из соответствующих фиксаналов на бидистиллированной воде.

Значения активностей одно- и двухвалентной меди в работе выражены в грамм - ионах на литр.

Результаты и их обсуждение

Влияние исходной концентрации сульфата меди (II). Для изучения этой зависимости были выбраны следующие условия: температура электролита - 55°, концентрация серной кислоты - 150,0 г/л. Данные опытов сведены в таблицу 1.

Анализируя данные таблицы 1, можно заметить, что концентрация меди (I) изменяется линейно (рис. 2) с увеличением исходного количества двухвалентной меди. Линейная зависимость описывается уравнением: $C' = (2,10 \cdot C_0 + 0,63) \cdot 10^{-3}$, где C' - концентрация меди (I) в г-ион/л. C_0 - концентрация ионов Cu^{++} в г-ион/л. Значение K при этом изменяется незначительно. Активность ионов меди (I) находится в прямой зависимости от концентрации одновалентной меди, а следовательно, и от исходного количества двухвалентной.

Таблица 1
Влияние исходной концентрации меди (II) на концентрацию и активность меди (I) при температуре 55°, концентрация H_2SO_4 150,0 г/л, атм. CO_2

Концентрация меди (II), г ион/л	$Cu^{++} \cdot 10^3$	Концентрация меди(I), Г-ион/л. $\times 10^{-3}$	$K \cdot 10^6$	$E_{равн.}$	$Cu^+ \cdot 10^6$	$\frac{[Cu^+]}{[Cu^{++}]} \cdot 100\%$
0,36	0,36	1,38	0,188	0,2800	4,03	0,29
0,48	0,49	1,63	0,180	0,2799	5,49	0,33
0,60	0,62	1,96	0,156	0,2801	6,94	0,35
0,72	0,75	2,11	0,161	0,2799	8,40	0,35

Примечание. Значения активностей двухвалентной меди в этой и последующих таблицах взяты из другой работы [10].

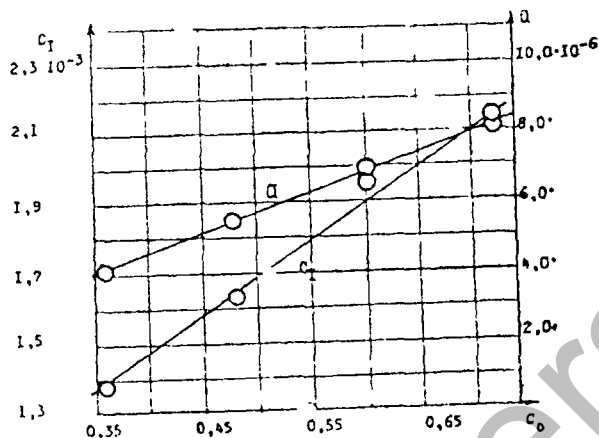


Рис 2 Влияние исходной концентрации меди (II) на равновесную концентрацию и активность ионов Cu^+ при температуре - 55° и концентрации H_2SO_4 150,0 г/л. Здесь и на последующих рисунках C_1 означает концентрацию, а активность ионов одновалентной меди. C_0 - концентрацию ионов двухвалентной меди, выраженные в г ион/л.

Влияние концентрации серной кислоты. Эту серию опытов проводили при концентрации сульфата меди (II) 150,0 г/л (в пересчете на медный купорос) и температуре 55° . Результаты экспериментальных наблюдений представлены в таблице 2.

Таблица 2
Влияние серной кислоты на концентрацию и активность меди (I) при температуре 55° , концентрации 0,60 г ион/л ($150,0$ г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), атм CO_2

Концентрация серной кислоты, г/л	$[Cu^{++}] \cdot 10^3$	Концентрация меди(I), г-ион/л, $\times 10^{-3}$	$K \cdot 10^{-6}$	$E_{равн.}$	$[Cu^+] \cdot 10^6$	$\frac{[Cu^+]}{[Cu^{++}]} \cdot 100\%$
5.0	144.60	2.01	0.148	0.3202	390.70	19.4
50.0	3.63	1.99	0.150	0.3080	15.10	0.75
100.0	1.20	1.98	0.153	0.2946	8.02	0.41
150.0	0.62	1.96	0.155	0.2800	6.94	0.35
200.0	0.39	1.95	0.158	0.2673	6.84	0.35

Из данных таблицы следует, что увеличение концентрации

серной кислоты в электролите с 5,0 до 200,0 г/л влечет за собой незначительное уменьшение концентрации одновалентной меди. Можно допустить, что серная кислота в исследуемом интервале ее концентраций практически не влияет на концентрацию меди (I), следовательно, и на значение К.

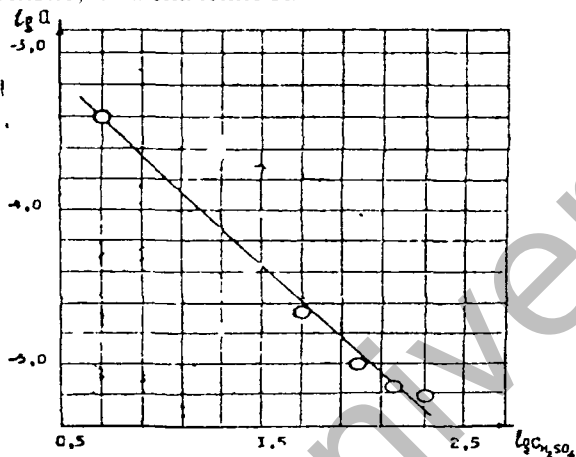


Рис. 3. Влияние серной кислоты на активность ионов меди (I) при температуре 55° и концентрации меди (II) 0,60 г ион. л.

Активность же ионов Cu^+ связана с концентрацией серной кислоты определенной зависимостью (рис. 3). Математическая обработка этой зависимости приводит к уравнению:

$$a_{Cu^+} = 2,04 \cdot 10^{-3} \cdot C_{H_2SO_4}^{-1,149}$$

где $C_{H_2SO_4}$ - концентрация серной кислоты в г/л. Полученная зависимость между активностью ионов меди (I) и концентрацией серной кислоты свидетельствует о том, что ионы одновалентной меди связываются в комплекс. Характерно, что если при 5,0 г/л серной кислоты в растворе доля «свободных» ионов достигает 20% (последняя графа табл. 2), то при увеличении кислотности раствора с 5,0 до 50,0 г/л эта величина уменьшается от 19,4 до 0,75%, дальнейшее увеличение концентрации кислоты сказывается в меньшей степени (0,30%). Это становится понятным, если учесть, что при высоких содержаниях серной кислоты в растворе одновалентная медь выступает в основном в виде сложного иона $[CuSO_2]^-$ [11].

Влияние температуры. Для опытов был принят электролит, близкий по составу к применяемым при электрорафинировании меди (150,0 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 150,0 г/л H_2SO_4). Опытные данные сведены в общую таблицу 3.

Таблица 3

Влияние температуры на концентрацию и активность меди (I) при концентрации H_2SO_4 150,0 г/л, меди (I) 0,60 г-ион/л, атм. CO_2

Концентрация серной кислоты, г/л	$[\text{Cu}^{+}] \cdot 10^3$	Концентрация меди (I), г-ион/л, $\times 10^{-3}$	$K \cdot 10^{-6}$	$E_{\text{равн}}$	$\alpha_{\text{Cu}^{+}} \cdot 10^6$	$\frac{[\text{Cu}^{+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot 100\%}$
25	0.30	0.391	3.93	0.2741	2,67	0.68
35	0.38	0.740	1.00	0.2769	3,56	0.48
45	0.49	1.250	0.38	0.2790	4,98	0.39
55	0.62	1.962	0.15	0.2800	6,94	0.35
65	0.79	4.436	0.03	0.2850	8,52	0.19

Из результатов опытов следует, что концентрация одновалентной меди и ее активность отвечают следующей зависимости (рис. 4) от температуры:

$$\lg C' = 0,0253 \cdot t - 4,04$$

$$\lg \alpha_{\text{Cu}^{+}} = 13,0 \cdot 10^{-3} \cdot t - 5,89,$$

где C' - концентрация меди (I) в г-ион/л, $\alpha_{\text{Cu}^{+}}$ - активность ионов меди (I), t - температура в $^{\circ}\text{C}$.

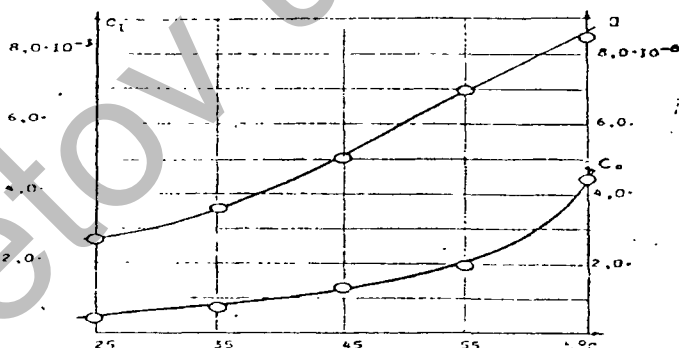
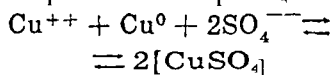


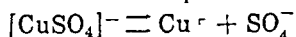
Рис. 4. Влияние температуры на концентрацию и активность одновалентной меди при концентрации H_2SO_4 150,0 г/л и меди (II) 0,60 г ион/ л.

Можно заметить, что значение K подчиняется аналогичной зависимости с той лишь разницей, что численные значения ко-

эффицентом а и б будут иными. Процентное содержание «свободных» ионов с возрастанием температуры уменьшается. Это обусловлено тем, что с увеличением температуры рост общей концентрации меди (I) значительно превышает рост «активной» доли ее ионов, то есть равновесие в реакции:



сильнее сдвигается вправо, чем в реакции



Для сравнения были изучены аналогичные зависимости между температурой и содержанием сульфата меди (I) вне атмосферы инертного газа, то есть на воздухе. Все прочие условия опытов оставались прежними. Опытные и рассчитанные данные приведены в таблице 4.

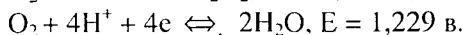
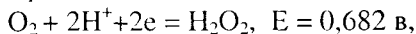
Таблица 4

Влияние температуры на концентрацию и активность ионов меди (I) на воздухе при концентрации H_2SO_4 150,0 г/л, меди (I) - 0,60 г ион/л

Температура, °С	$\cdot \text{Cu}^{++} \cdot 10^3$	Концентрация меди(I). г-ион/л $\times 10^{-3}$		$K \cdot 10^{-6}$	$E_{\text{равни}}$	αCu^+	$\frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}^+] \cdot 100\%}$
		согласно титрованию би-хроматом	теоретически рассчитанная				
15	0,23	0,469	0,012	4171,5	1,0760	$\sim 10^{-20}$	$\sim 1,3 \cdot 10^{-16}$
25	0,30	0,156	0,029	714,2	1,1382	$\sim 10^{-20}$	$\sim 2,2 \cdot 10^{-16}$
35	0,38	0,072	0,064	146,6	1,1560	$\sim 10^{-20}$	$\sim 2,2 \cdot 10^{-16}$
45	0,49	0,124	0,147	27,8	0,4616	$0,06 \cdot 10^{-7}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$
55	0,62	0,334	0,333	5,5	0,3519	$5,34 \cdot 10^{-7}$	0,16
65	0,79	0,760	0,761	1,0	0,3412	$12,40 \cdot 10^{-7}$	0,16

Анализируя данные этих опытов, видим, что зависимость между концентрацией меди (I), соответствующей расходу титранта, и температурой проходит через минимум при 35° (рис. 5) Такой ход кривой можно объяснить повышенной растворимостью кислорода в электролите с понижением температуры. Известно, что между кислородом и ионами водорода может установиться равновесие с образованием воды или перекиси водорода

да [12]:



Равновесный потенциал, измеряемый платиновым индикаторным электродом, подтверждает наличие в изучаемой системе приведенных равновесий (табл. 4).

В нашем случае образующаяся перекись водорода реагирует с бихроматом калия, давая завышенные результаты для одновременно определяемых ионов меди (I) [13].

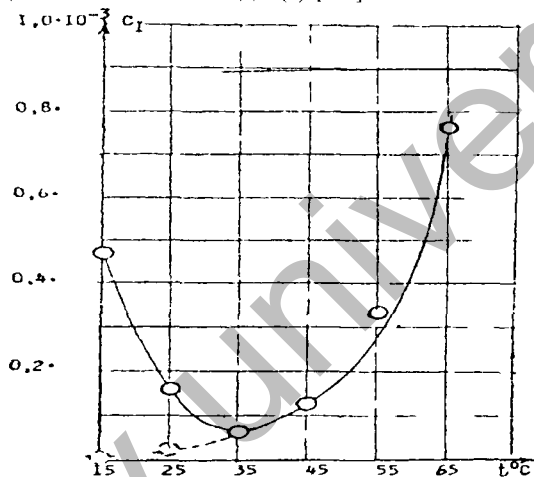
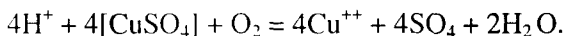


Рис 5 Влияние температуры на концентрацию одновалентной меди вне атмосферы двуокиси углерода. Сплошная линия - опытные данные, пунктирная - рассчитанное

Сравнивая данные, полученные в атмосфере воздуха и углекислого газа при исследуемых температурах, видим, что на воздухе количество образующейся меди (I) примерно в 10 раз меньше, чем в атмосфере двуокиси углерода. Основной причиной такого занижения является окисление ионов $[\text{CuSO}_4]$ кислотом воздуха по реакции



ВЫВОДЫ

1. Определено, что концентрация одновалентной меди и ее активность связаны с исходным количеством двухвалентной меди прямолинейной зависимостью.

2. Наличие серной кислоты пренебрежимо мало влияет на концентрацию ионов меди (I) в равновесном состоянии в растворе- сульфата меди (II) в присутствии металлической меди. В то же время активность ионов Cu^+ находится в экспоненциальной зависимости от кислотности раствора.

3. Установлена логарифмическая зависимость между температурой, количеством одновалентной меди и ее активностью.

4. Подсчитано, что количество одновалентной меди, находящейся в состоянии равновесия с двухвалентной в присутствии металлической меди в атмосфере двуокиси углерода, примерно в 10 раз больше, чем на воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Foerster F Elektrochemie wasseriger Losungen, 1923, s 520
- 2 Милотин П П - «Ж прикл хим», 1961, 34, 4, стр 848
- 3 Левин Л П - «Ж прикл хим», 1952, 25, 6 стр 616
- 4 Черненко В И «Ж прикл хим», 1963, 36, 11, стр 2491
- 5 Abel E - «Z anorg Chem», 1901, 26, 361
- 6 Luther R - «Z phys Chem», 1901, 36, 396
- 7 Fenwick F - «J Amer Chem Soc», 1926, 46, p 860
- 8 Pascal R Traite de chimie muneiale Masson et Cie Ed Paris, 1933, 348
- 9 Кодек В М и др - «Изв АН ЛатвССР», 1957, № 11, стр 121
- 10 Макаров Г В, Букегов Е А - «Изв АН КазССР, серия хим», 1968, № 1, стр 14
- 11 Алиманд А Основы прикладной электрохимии, ч II Л, Оптехимтеор, 1934, стр 67-74
- 12 Справочник химика, т III М-Л, изд-во «Химия», 1964, стр 744
- 13 Тедвелл В. П., Голл В Т Качественный анализ М-Л, Госхимиздаг, 1946, стр 226

РЕЗЮМЕ

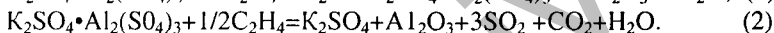
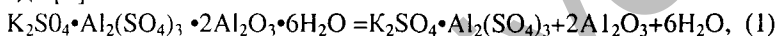
Күкірт қышқылы мен ковалентті мыстың концентрацияларының және температураның сыңарвалентті мыстың концентрациясы мен белсенділігіне (активность) ықпалы зерттелген

Статья поступила в редакцию 28 июня 1967 г

*Н. Н. ПОПРУКАЙЛО, В. П. МАЛЫШЕВ, Е. А. БУКЕТОВ,
Д. Н. АБИШЕВ*

К ТЕОРЕТИЧЕСКИМ ОСНОВАМ ОБЖИГА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛУНИТОВ

Головная операция восстановительно - щелочной схемы переработки алунитов Г. В. Лабутина [1] - двухстадийный обжиг алунитовой руды. При первичном обжиге алуниты подвергаются дегидратации, при вторичном - восстановлению с целью разложения сульфатного алюминия до глинозема и сернистого ангидрида [2]:



Существенной особенностью обжига - восстановления алунитов является так называемая «пассивация» глинозема, из-за которой 15 - 20% окиси алюминия в щелочные растворы не извлекается. Под пассивацией подразумевается переход аморфного (активного) глинозема в кристаллический (пассивный).

На практике обе операции проводятся в течение часа при температуре около 550°C. В этих условиях при обжиге алунитов пассивируется 3 - 5% глинозема, а при восстановлении - около 15%. Между тем, судя по реакциям (1) и (2), сначала выделяется 66% окиси алюминия, а затем 33%. Учитывая, что увеличение продолжительности обжига даже в 2 раза мало влияет на степень пассивации глинозема [3] полученное несоответствие приходится отнести к неточности самой схемы разложения алунита.

Существует мнение [4], что после дегидратации алунит сохраняется в виде единого структурного комплекса, который лишь при высоких температурах (или в условиях восстановления) без промежуточных стадий разлагается до простейших компонентов. Этим можно объяснить малую степень пассивации окиси алюминия при обжиге, так как глинозем оказывается в течение всей операции в связанном виде. Но в данном случае

исключается образование квасцов как продукта обжига алунита, хотя хорошо известно, что алуниты долгое время служили источником получения алюмокалиевого сульфата [2].

Не совсем ясны и условия образования квасцов при обжиге алунита. Так, максимальный выход квасцов в любом случае не превышает 31 - 40 % от стехиометрического их содержания в алуните. Г. В. Лабутин полагает [2], что при водном выщелачивании огарка происходит обратное связывание аморфного глинозема с квасцами, при этом образуются основные квасцы, плохо растворимые в воде и отличающиеся по составу от исходного алунита. Если бы это явление наблюдалось в твердом состоянии во время обжига, то наряду с низким выходом квасцов получила бы объяснение и низкая степень пассивации глинозема. Однако трудно допустить, что вслед за диссоциацией алунита происходит обратная ассоциация его компонентов.

И, наконец, до сих пор многие исследователи обнаруживают в продуктах обжига алунита фазы неизвестного состава, преимущественно аморфные [5, 6, 7]. Бейлис и Коули, например, относят некоторые слабые линии рентгенограмм образцов, выдержанных при 475°C в течение часа, к частично разрушенной алунитовой структуре.

Таким образом, несовершенство теоретических основ процессов обжига и восстановления достаточно очевидно. Необходимо найти рациональное решение имеющихся противоречий.

Большое внимание исследователи уделяют термограммам этого минерала, особенно экзотермическому эффекту при 700 - 730°C. Одни считают, что это эффект кристаллизации аморфных квасцов [8], другие говорят о превращении активного глинозема в пассивный [9, 10], третьи - о разрушении при этой температуре единого структурного комплекса [4], а четвертые вообще не замечают никакого эффекта [11, 12]. Наряду с таким многообразием по интерпретации термических превращений алунита в процессе его обжига нет ни одного исследования, посвященного применению метода ДТА для изучения процесса восстановления этого минерала. Метод ДТА для изучения гетерогенных процессов был впервые использован А. Н. Кетовым и В. В. Печковским [13]. Данные этого опыта были нами учтены при исследовании

процесса взаимодействия алуни́та с восстановителями.

Термографический анализ процесса восстановления алуни́тов

Кварцевая ячейка для съемки термограмм в потоке газа изображена на рисунке 1. Регистрация эффектов проводилась на пирометре ФПК - 59. В качестве эталонного вещества использовался алуни́т Загликского месторождения, прокаленный при 900°C в течение 2 - 3 часов. Испытываемое вещество - рядовая алуни́товая руда, сырая и прокаленная при 540° в течение часа (обезвоженный алуни́т). Эталон и исследуемое вещество готовились в виде гранул диаметром 1,0 - 1,5 мм. В качестве восстановителей служили этилен, газообразные продукты пиролиза солярового масла (соляровый газ) и водород (в связи с перспективой использования конверсированного газа).

Предварительно была произведена съемка термограмм сырого алуни́та в виде порошка и гранул на воздухе, причем в последнем случае гранулы помещались в тигель (обычная съемка) и в кварцевый реактор. На всех термограммах (рис. 2) положение эндоэффектов дегидратации и десульфуризации неизменно. Максимум же экзоэффекта при замене порошкового образца на гранулированный материал смещается на 17-18° в область пониженных температур, а в кварцевом реакторе он обнаруживается еще на 25-26° раньше. В последнем случае вслед за экзоэффектом наблюдается небольшой, но достаточно четкий эндоэффект. Поскольку все отличие в съемке термограмм состояло в улучшении газопроницаемости навески (при съемке в ячейке через навеску мог проходить воздух за счет температурного напора), можно полагать, что в данном случае протекает какая-то гетерогенная реакция с участием газовой фазы и что природа экзоэффекта определяется не одним, а несколькими процессами.

Термограммы, полученные при взаимодействии алуни́тов с этиленом, соляровым газом и водородом (в порядке повышения их активности), представлены на рисунке 3.

Наиболее существенны следующие особенности этих термограмм.

Эндотермический эффект десульфуризации для сырых алу-

нитов отмечается сразу после эффекта дегидратации, а для обожженных - примерно на 50 - 70° раньше. Следовательно, восстановитель взаимодействует лишь с обезвоженным минералом.

Кроме обычного для алуниста экзоэффекта при 700-730° на термограммах обнаруживается дополнительный экзоэффект в интервале 600-650°.

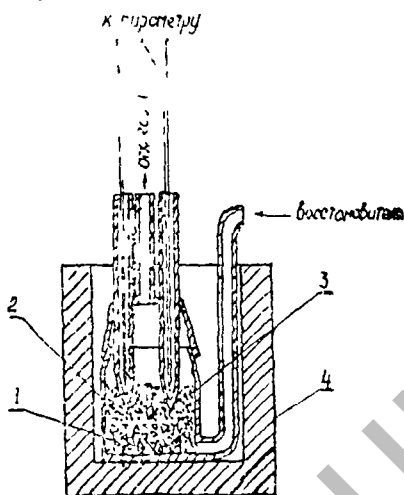


Рис. 1. Ячейка для съемки термограмм в потоке газа

1 - кварцевая постель, 2 - малонное вещество, 3 - исследуемое вещество, 4 - блок из нержавеющей стали



Рис. 2. Термограммы сырого алуниста, снятые на воздухе, в виде порошка (а), гранул в тиглях (б) и гранул в кварцевой ячейке (в)

Этот эффект возникает не раньше эффекта десульфуризации, он лежит либо во «впадине» десульфуризации, либо после нее (сравним данные по обожженным алунистам для этилена и водорода). Часто этот экзоэффект раздвоен. Если связывать природу экзоэффектов с пассивацией глинозема, имеющей место при восстановлении, то создается впечатление, что глинозем выделяется двумя порциями, при 600 - 650 и 700 - 730°, причем выделение первой порции определяется двумя процессами, протекающими параллельно.

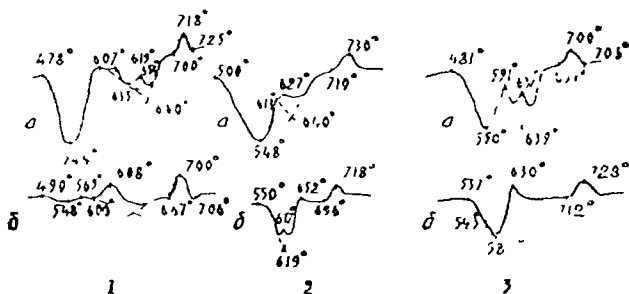
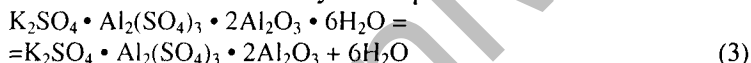


Рис. 3. Термограммы сырого (а) и обожженного (б) алунита, снятые в токе этилена (1), солярового газа (2) и водорода (3).

Обсуждение результатов

Учитывая всю сумму противоречий, рассмотренных выше, мы предлагаем следующий, более вероятный механизм термических превращений алунита.

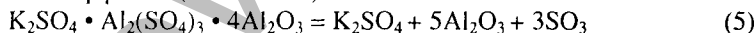
После обезвоживания алунита при 460 - 550°



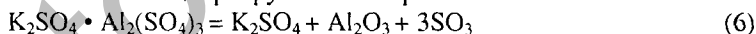
начинается своеобразное диспропорционирование безводного алунита на нормальные и основные безводные квасцы:



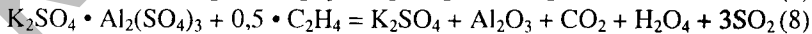
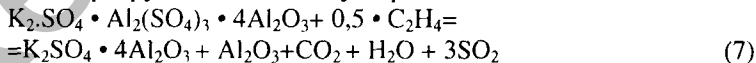
В условиях обжига основные квасцы разлагаются при температуре экзоэффекта (700 - 730°)



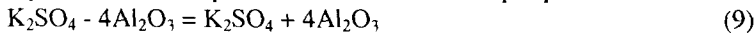
Нормальные квасцы разрушаются при 780 - 800°



В условиях восстановления при 550 - 650° нормальные и основные квасцы начинают разлагаться почти одновременно, при этом в них разрушается лишь сульфатный алюминий:



При 660 - 700° происходит последнее превращение:



Согласно реакциям 3 - 6, во время обжига вплоть до 700° глинозем находится в связанном виде, поэтому и степень пассивации

вации его при 550° незначительна. С другой стороны, выход нормальных квасцов по этим реакциям не должен превышать 50% от стехиометрического содержания их в алуните. Частичная пассивация глинозема и несколько меньший выход квасцов обусловлены: при разрушении 10 - 20% нормальных квасцов выделяется 3,3 - 6,6% свободного глинозема, т. е. столько, сколько пассивируется его при обжиге. Частичная десульфуризация, связанная с разрушением аморфных квасцов при пониженных температурах, отмечалась рядом исследователей [4, 5] и хорошо известна из практики ведения процесса обжига.

Выделение глинозема двумя порциями при $600 - 650^{\circ}$ в термографических опытах, а также раздвоение низкотемпературного экзотермического эффекта соответствуют реакциям 7 - 9. Количественно возможность протекания этих реакций подтверждается тем, что при низких температурах в виде первой порции выделяется не более 33% глинозема (реакции 7, 8), чему соответствует на практике минимальное извлечение окиси алюминия (65 - 70%).

Сложный характер экзотермического эффекта на дифференциальной кривой сырого алунита, снятого на воздухе (рис. 1), объясняется, по-видимому, стадийным протеканием реакции 5, например, через образование четырехглиноземного сульфата калия, который консервирует глинозем при восстановлении (реакция 7). Разложение основных квасцов через нормальные маловероятно, так как, судя по реакциям восстановления 8 и 9, более устойчивым является комплекс из сульфата калия и четырех молекул глинозема. К тому же в случае образования нормальных квасцов из основных теоретический выход первых составлял бы 100°C от их стехиометрического содержания в алуните.

И, наконец, обнаруживаемые исследователями неизвестные фазы можно отнести к основным квасцам и продукту их разложения - четырехглиноземному сульфату калия.

Для подтверждения предложенного химизма обжига и восстановления алунитов необходимы дополнительные исследования по выделению и идентификации новых соединений. Однако уже сейчас можно утверждать, что такой механизм разложения алунитов является наиболее приемлемым.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Лабутин Г В Восстановительный метод переработки алунитов Авт свид СССР № 9911 от 16 8 1948
- 2 Лабутин Г В Алуниты М, Изд-во «Металлургия», 1965
- 3 Верещагин Ф П, Лабутин Г В, Пономарев З Д, Иванова Л Б Изучение процесса обжига алунита Труды ВАМИ, № 49 Л, 1962, 22 - 30
- 4 Цветков А И, Вальяшничина Е П Термоаналитическая характеристика минералов группы алунита ДАН СССР, 1953, 89, № 6, 1079
- 5 Пономарев В Д, Верещагин Ф П, Ерусалимский М И Исследования по термическому разложению алунитов «Изв вузов, цветн металлургия», 1963 № 2, 94
- 6 Белецкий М С, Верещагин Ф П, Леоненкова Г А, Меламед Р И Рентгенографические исследования алунитов в процессе нагревания «Ж прикл хим» 1963, 36, № 3, 475
- 7 Bayliss N S, Cowley I M, Fantant I L a Miles G L - «Austr J Sckint Res S A Phys Sci», 1948 1, № 3 131
- 8 Knizek O a Fetter H - «J Am Ceram Soc» 1946, 29, № 1, 308
- 9 Fink W L Van Horn K K, Pazout H H - «Ind Engng Chem», 1931, 23, № 11 1248
- 10 Gad G M - «J Amer Ceram Soc», 1950 33, № 6, 208
- 11 Иванова В П, Федотьев К М О диагностике и количественном определении водных минералов методом термического анализа «Советская геология» 1945, № 8, 81
- 12 Ниотровский Г Л Об алуните из Береговского района в Закарпатье «Минер сб Львовск гос ун - та», 1947, № 1, 44 - 53
- 13 Кетов А П, Петковский В В Термография как метод физико-химического анализа процессов твердое тело - газ Гр юбил конф «Физико-химический анализ» Новосибирск, Изд СО АН СССР, 1963

РЕЗЮМЕ

Мақалата этилен, соляр майынан пиролиз жолымен анырып алган газ және сутегі алунитпен әрекет жасау туралы мәліметтер келтіріліп Сонымен қатар алунит алюминий тоғымен күкіртті газға ажырату механизмі ұсынылған

В Г ШКОДИН, В П МАЛЫШЕВ, Е. А БУКЕТОВ

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ СЕЛЕНИТА НАТРИЯ

До настоящего времени кинетика диссоциации селенита натрия не изучалась, хотя это соединение имеет большое значение в технологии селена. Т. В. Клушина и другие установили, что Na_2SeO_3 плавится при 711° , а с $720-725^\circ$ начинает разлагаться на окислы [1]; Гирш и Дитцель считают, что в атмосфере азота диссоциация начинается уже при 600° [2]; Муспратт утверждает, что селенит натрия плавится без разложения [3].

Селенит натрия получали путем обезвоживания кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выделенного кристаллизацией из смеси эквимольных количеств растворов Na_2CO_3 и H_2SeO_3 . Селенистую кислоту готовили растворением элементарного селена марки о.с.ч в азотной кислоте. Смесь растворов кипятили для удаления CO_2 , упаривали на водяной бане до начала кристаллизации, которую продолжали при комнатной температуре. Осадок выдерживали в маточном растворе две недели, отфильтровывали и прокаливали при 130° до полного удаления влаги. Безводная соль Na_2SeO_3 содержала 45,6% четырехвалентного селена против 45,65% по расчету. Общее содержание селена совпало с содержанием четырехвалентного.

Диссоциацию селенита натрия изучали термогравиметрическим методом на установке непрерывного взвешивания в атмосфере сухого аргона. В кварцевый тигель, подвешенный на тонкой нити к тарированной пружине из оптического кварца, помещали навеску препарата ~ 0,45 г, подключали аргон и за 2-3 мин. доводили температуру до заданной путем надвигания на тигель предварительно разогретой печи с силитовыми нагревателями. Температуру измеряли термпарой ХА с помощью потенциометра ПП-63. регулирование температуры осуществляли электронным потенциометром ПСР-1 с точностью $\pm 1,5-2,0^\circ$. Изменения веса фиксировали - катетометром КМ-6, чувстви-

тельность установки составляла 0,01 мг.

Результаты экспериментов, проведенных в интервале температур 1057-1231°K, показаны на рисунке. Диссоциация начинается уже с 720°, но идет с очень малой скоростью. Так, степень разложения селенита натрия за пять часов не превышает 2,5%.

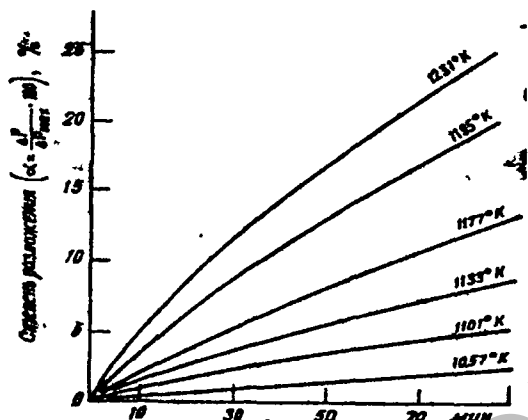
Полученные кинетические данные обработали по уравнению Колмогорова - Ерофеева [4]. Для каждой изотермы рассчитали порядок реакции (таблица), средняя величина которого составила 0,862. Для времени 5400 сек определили по всем изотермам соответствующие значения α , которые использовали для расчета констант скорости (k) из уравнения Колмогорова-Ерофеева со средним значением порядка реакции „ n “ (см. таблицу). Затем по найденному 8320 уравнению Аррениуса $\lg k = (-8320/T) + 3,075$ определили средние значения кажущейся энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (A_0) для реакций термического разложения селенита натрия.

Эти величины соответственно составили 38200 кал/моль и 1189сек⁻¹. Общее уравнение кинетики после подстановки полученных данных приняло вид:

$$\alpha = 1 - \exp \left[-1189 \exp \left(-\frac{19400}{T} \right) \tau^{0,862} \right]$$

Исходя из полученных величин энергии активации и порядка реакции, можно предположить, что процесс диссоциации $\text{Na}_2\text{SeO}_{3(\text{ж})} = \text{Na}_2\text{O}_{(\text{т.ж})} + \text{SeO}_{2(\text{г})}$ идет в кинетическом режиме, близком к переходной области.

Расчетные величины констант скорости к порядку реакции термохимического разложения селенита натрия		
Температура, °K	Порядок реакции	Константы скорости, рассчитанные для $n, p = 0,862, \text{сек}^{-1}$
1057	1,000	$1,38 \cdot 10^{-5}$
1101	0,897	$3,33 \cdot 10^{-5}$
1133	0,790	$5,71 \cdot 10^{-5}$
1177	0,853	$8,68 \cdot 10^{-5}$
1195	0,845	$4,24 \cdot 10^{-5}$
1231	0,853	$18,50 \cdot 10^{-5}$



Изотерма разложения селенита натрия

ВЫВОДЫ

1. Термогравиметрическим методом экспериментально показано, что процесс термической диссоциации селенита натрия начинается при 720° .

2. На основании кинетических данных, полученных в интервале температур $784 - 958^{\circ}$, рассчитаны средние значения кажущейся энергии активации и порядка реакции разложения селенита натрия, составившие 38200 кал/моль и $0,862$.

3. Найдено общее уравнение кинетики разложения селенита натрия

$$\alpha = 1 - \exp \left[- 1189 \exp \left(- \frac{19400}{T} \right) t^{0,862} \right]$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Клушина Т. В., Селиванова Н. М., Лапин В. В. Ж. неорган. химии. 1967. XII, 9, 2297.
- 2 Hirsch W., Dietzel A. Sprechsaal, Coburg, 1935.
- 3 Muspratt I.S. Quaft J Chem. Soc., 18SO. 2, 57.
4. Ерофеев Б.В. ДАН СССР» 1946; УИ. 6.

Поступила в редакцию 26.X.1970.

П. А. АБДЫКАРИМОВ, Б. ЖУМАЖАНОВА, Е. А. БУКЕТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУОКСИ СЕРЫ С ПИРИДИНОМ И ЕГО ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

В работах [1, 2] пиридин упоминается как абсорбент, обладающий наибольшей абсорбционной емкостью по отношению к сернистому ангидриду в ряду других органических поглотителей. Наши данные [4, 5] подтверждают это положение. Между тем физико-химические свойства системы пиридин - двуокись серы - вода изучены недостаточно, и в литературе мы не встретили исследований, посвященных этому вопросу. Наличие таких данных позволило бы раскрыть имеющиеся закономерности в механизме взаимодействия сернистого ангидрида с водными растворами пиридина и определить практическую возможность и целесообразность применения последнего в качестве поглотителя.

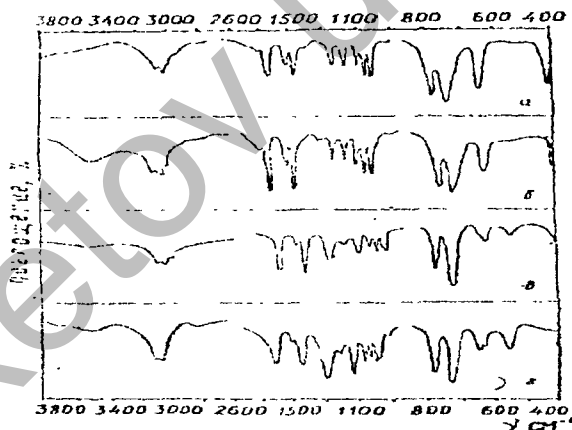


Рис. 1. Спектры поглощения систем: а - пиридина; б, в, г - пиридин - двуокись серы (при концентрации сернистого ангидрида соответственно 0,08, 1,62 и 3,9 моль/г).

Пиридин относится к числу гетероциклических соединений с шестью π - электронами, образующими общее π - электронное облако. Последнее обуславливает большую устойчивость пиридина. Пиридиновое кольцо сходно с бензольным по своей структуре, и в нем место одного звена СН занимает атом трехвалентного азота. В результате этого молекула пиридина приобретает полярность с дипольным моментом $\mu=2,23$ дебая. Пиридин -слабое основание, и его основность обусловлена главным образом тем, что азот, находясь во втором валентном состоянии, имеет большую электроотрицательность [3].

Опыты по абсорбции сернистого ангидрида водными растворами пиридина показали, что двуокись серы сравнительно хорошо растворяется в данном абсорбенте и при использовании его в качестве поглотителя можно достичь очень высокой степени очистки газа от сернистого ангидрида. В то же время достаточно полно выделить двуокись серы из этого абсорбента простым нагреванием не удастся [4, 5], что свидетельствует об образовании соединений, плохо разлагающихся при этих условиях.

Для суждения о природе соединений, образующихся при взаимодействии водных растворов пиридина с двуокисью серы, нами изучались ИК -спектры поглощения и электропроводность систем: пиридин - двуокись серы, пиридин - вода и пиридин - двуокись серы - вода.

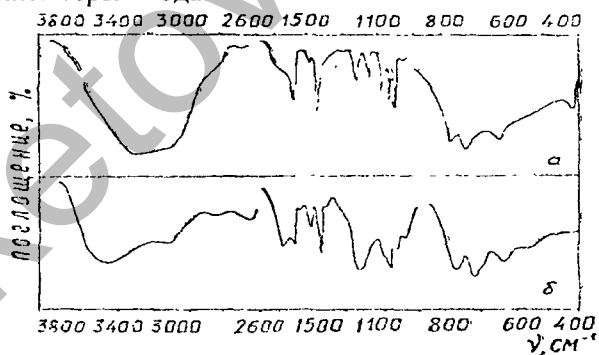


Рис. 2. Спектры поглощения систем: а - пиридин - вода (1:1); б - пиридин - двуокись серы - вода (при концентрации 2,55 моль/л SO₂).

ИК-спектры поглощения изучаемых объектов были получены на спектрометре UR-20. Спектры исследуемых систем приведены на рисунках 1и 2.

Пиридин был осушен над едким натром с обратным холодильником и затем перегнан при температуре 115,5°C. О степени обезвоживания можно судить по отсутствию характеристических полос поглощения гидроксильной группы OH.

Спектры поглощения чистого пиридина имеют характеристические полосы вблизи 3050 см^{-1} валентных колебаний CH и в зависимости от числа замещенных атомов Н полосы деформационных колебаний их в плоскости кольца (в данном случае пять полос) в области $1300 - 1000 \text{ см}^{-1}$. Имеются также четыре полосы внеплоскостных деформационных колебаний в области ниже 900 см^{-1} . Сам скелет пиридинового кольца поглощает при частотах 1490, 1445, 1640, 1600 и 1585 см^{-1} .

С целью изучения механизма взаимодействия двуокиси серы с пиридином сняты спектры их смеси при содержании первой 0,08, 1,62 и 3,9 моль/л. Из спектрограмм следует, что при содержании двуокиси серы 0,08 моль/л (рис. 1, б) появляется новая слабая полоса 1300 см^{-1} , полоса же 1600 см^{-1} сдвигается в область меньших частот. При концентрации двуокиси серы 1,62 моль/л (рис. 1, в) наблюдается возрастание интенсивности полосы 1300 см^{-1} , уширение и сдвиг в область меньших частот полосы 1145 см^{-1} . Эти факторы, согласно [6, 7], свидетельствуют об образовании связи - N \cdots SO₂, поскольку газ SO₂ поглощает при частоте $1361, 500 \text{ см}^{-1}$ [11].

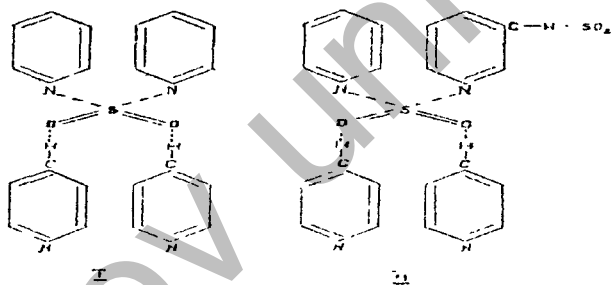
Расщепление полос 1000 и 610 см^{-1} при наличии полосы 1300 см^{-1} предполагает в системе связь - Н \cdots SO₂, что указывает на образование ассоциатов второго типа.

Симбатное изменение интенсивности перечисленных полос с изменением концентрации позволяет предположить, что взаимодействие пиридина с двуокисью серы происходит в первую очередь через атом азота, затем идет комплексообразование через водородную связь между атомами кислорода группы - SO₂ посредством неподеленной, пары электронов его и водородом, скажем, в пара - положении молекулы пиридина. На следующем

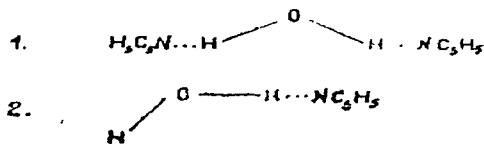
этапе комплексообразования молекула пиридина окружается избыточными молекулами двуокиси серы с образованием слабой связи - Н • • • SO₂, которая легко разрывается при небольшом возбуждении. Этим, видимо, и объясняется тот факт, что выделение чистой двуокиси серы из данного абсорбента происходит в два этапа, что установлено нами экспериментально.

Опытные данные об электропроводности системы пиридин - двуокись серы (рис. 4) показывают, что по мере увеличения концентрации двуокиси серы в пиридине удельная электропроводность этой системы возрастает почти пропорционально эквивалентному содержанию сернистого ангидрида в системе, что соответствует постепенным изменениям в ней, зафиксированным в описанных спектрограммах.

На основании полученных данных можно предположить следующую вероятную схему комплексообразования в системе пиридин - двуокись серы по мере возрастания концентрации последней:



Работами [8, 9] установлено, что в системе пиридин - вода образуются на основе прочной водородной связи комплексы двух типов. В первом случае молекула воды нагружается симметрично двумя молекулами пиридина, во втором - асимметрично по схемам:



она почти на три порядка выше по сравнению с водными растворами пиридина и на порядок выше, чем системы пиридин - двуокись серы. Кривая удельной электропроводности этой системы, по сути, является кривой кондуктометрического титрования слабого основания кислотой средней силы [10] по реакции:

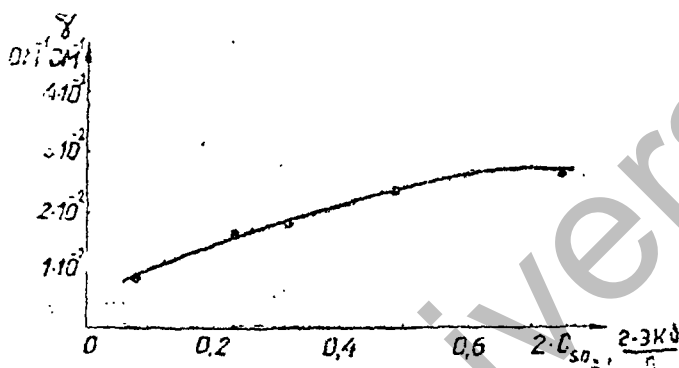
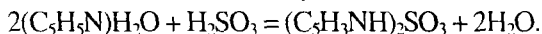


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности системы пиридин - Двуокись серы - вода от концентрации SO₂ г-экв/л.

ВЫВОДЫ

Методом инфракрасной спектроскопии, а также путем измерений электропроводности исследованы системы: пиридин - двуокись серы, пиридин - вода, пиридин - двуокись серы - вода. Объяснены некоторые особенности химического взаимодействия компонентов в полученных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Постников В. Ф., Асташева А. А. - ЖПХ. 1940, №3.
2. Рамм В. М. Абсорбционные процессы в химической промышленности. М., Гос-химиздат, 1951.
3. Краткая химическая энциклопедия, т. IV, М., 1965.
4. Абдыкаримов П. А., Букетов Е. А., Сейтмагзимов А. С. - Сб.: «Материалы научной конференции профессорско - преподавательского состава Чимкентского педагогического института, посвященные 100-летию со дня рождения В. И. Ленина». Чимкент, 1970, стр. 221-225.
5. Абдыкаримов П. А. - Там же, стр. 228 - 230.

6. Баллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Изд. ИЛ, 1963.
7. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
8. Сидоров А. Н. Оптика и спектроскопия, т. 8, вып. 1, 51, 1960.
9. Голишикова Л. Я., Корякин А. В.-«Ж. физ. химии», т. 44, вып. 8, стр. 1878, 1970.
10. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. М., изд-вохим. лит., 1970.
11. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ., 1949.

РЕЗЮМЕ

Макалада инфрақызыл спектроскопия жоне электр откізгіштігін олшеу тосілімен пиридин-күкірттің қос тотығы, пиридин-су системалары зерттеледі. Алынған ерітіндінің компоненттері арасындағы химиялық осерлесудің кейбір ерекшеліктері түсіндіріледі.

С. С. БАКЕЕВА, Е. А. БУКЕТОВ, А. С. ПАШИНКИН

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ СЕЛЕНИТА СВИНЦА

Селенит свинца - компонент сплавов системы $PbSe - PbTe$, являющейся материалом для ветвей термоэлектрогенераторов, работающих в диапазоне температур до $1000^{\circ}K$ [1]. $PbSe$ легко окисляется выше $130^{\circ}C$ с образованием селенита свинца [2]. Очевидно, образование сплошной пленки продукта окисления на поверхности образца предохраняет его от дальнейшего окисления. Но при температурах $650 - 700^{\circ}C$, близких к верхнему пределу температуры эксплуатации термоэлемента, селенит свинца начинает разлагаться [3, 4]. Продуктами разложения являются окисселениты $2PbO \cdot PbSeO_3$ и $4PbO \cdot PbSeO_3$ (имеющиеся сведения о существовании нестойкого соединения $3PbO \cdot 2PbSeO_3$ [4] нуждаются в дополнительной проверке). Температура плавления селенита свинца $680 \pm 5^{\circ}C$ [3 - 5]. Диаграмма плавкости $PbO - PbSeO_3$ изучена в [5].

Для уточнения поведения селенита свинца в условиях эксплуатации термоэлементов измерено давление его диссоциации. Результаты исследования представляют определенный интерес и для интерпретации процессов окислительного обжига селеносодержащих шламов [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Селенит свинца получен по методике [7]. Химический анализ показал:

Найдено (%): $Pb - 61,9; 61,8; Se - 23,5; 3,4$

Для $PbSeO_3$ вычислено (%): $Pb - 62,00; Se - 23,62;$

Рентгенограмма порошка $PbSeO_3$ аналогична приведенной [3, 7]. Термограмма имеет один тепловой эффект, отвечающий плавлению при $680 \pm 5^{\circ}C$, что соответствует данным [3, 5, 7].

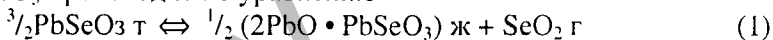
Для намерения давления диссоциации использован метод «точки росы». Методика измерений подробно описана в [8]. Ре-

зультаты измерений представлены в таблице. Для расчета давления диссоциации $PbSeO_3$ использованы данные [9] по давлению пара SeO_2 .

Давление пара SeO_2 над $PbSeO_3$

$t, ^\circ C$	$p, \text{ мм рт. ст.}$	$t, ^\circ C$	$p, \text{ мм рт. ст.}$	$t, ^\circ C$	$p, \text{ мм рт. ст.}$	$t, ^\circ C$	$p, \text{ мм рт. ст.}$
624	1,07	655	2,82	678	6,16	718	17,8
626	1,07	659	3,02	686	7,76	726	19,9
632	1,20	666	3,98	695	9,55	738	26,9
636	1,44	674	5,01	708	14,4	750	32,4
648	1,99			714	16,2		

Измерения давления диссоциации выполнены для температур, лежащих выше линии солидуса ($605^\circ C$) участка $PbSeO_3 - 2PbO \cdot PbSeO_3$ диаграммы плавкости $PbSeO_3 - PbO$. В результате протекания термической диссоциации конденсированная фаза несколько обедняется двуокисью селена, и ее состав смещается в двухфазную область $PbSeO_3$ т + расплав. Таким образом, образовавшийся в результате диссоциации основной селенит свинца $2PbO \cdot PbSeO_3$ находится в расплавленном состоянии (при загрузке $\sim 0,02$ моля $PbSeO_3$ образуется $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ моля соли 2 : 1 при $648^\circ C$). Таким образом, в условиях эксперимента разложение $PbSeO_3$ происходит по уравнению



Выше температуры плавления $PbSeO_3$ давление диссоциации измерено для расплава. Так как изменение состава образцов за счет потери SeO_2 мало (потеря составляет при $750^\circ C$ $\sim 3,6 \cdot 10^{-2}$ мол. %), полученные результаты хорошо описываются уравнением прямой линии. Наши измерения, выполненные ниже точки плавления $PbSeO_3$, отвечают уравнению

$$\lg p = -(12223 \pm 628)/T + (13,61 \pm 0,22) (893-968^\circ K) \text{ (мм рт.ст.)} \quad (2)$$

Выше точки плавления давление диссоциации соответствует уравнению

$$\lg p = -(9274 \pm 302) / T + 10,59 \pm 0,96 (981-1023^\circ K) \text{ (мм рт.ст.)} \quad (3)$$

В соответствии с уравнениями (1) - (3), теплота плавления $PbSeO_3$ равна $9,0 \pm 1,8$ ккал/моль.

Проведено ориентировочное определение давления диссо-

циации оксиселенитов свинца состава $2\text{Pb}-\text{PbSeO}_3$ и $4\text{PbO}-\text{PbSeO}_3$ также методом «точки росы». Давление их диссоциации существенно ниже давления диссоциации средней соли и составляет при 750°C $\sim 0,1$ мм рт. ст. для каждого соединения. Давление диссоциации расплава PbSeO_3 при той же температуре составляет 32,4 мм рт. ст. SeO_2 .

Таким образом, давление диссоциации PbSeO_3 при $700-750^\circ\text{C}$ - заметная величина. Однако образующиеся в процессе разложения оксиселениты свинца термически более устойчивы и в известной мере могут предохранить поверхность PbSe от дальнейшего окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Коленко, Л. С. Стильба и с. Сб. Полупроводники в науке и технике (под ред. А. Ф. Иоффе), т. 2. Изд-во АН СССР, М. - Л., 1958, стр. 216.
2. В. П. Зломанов, А. В. Новослова. Докл. СССР, 143, 115 (1962).
3. Б. А. Поповкин, В. П. Зломанов, А. В. Новослова. Ж. неорганической химии, 5, 2261 (1960).
4. Б. А. Поповкин. Канд. дис., М., 1963.
5. Б. А. Поповкин, А. В. Новослова. Докл. АН СССР, 139, 117 (1961).
6. Е. А. Букетов, В. П. Мальшев. Извлечение селена и теллура из меделектролитных шламов. «Наука», Алма-Ата, 1969.
7. Л. Я. Марковский, Ю. П. Сапожников. Ж. неорганической химии, 5, 2655 (1960).
8. С. С. Баксева, Е. А. Букетов, М. И. Баксеев. Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН Каз. ССР, т. 11, 1964, стр. 163.
9. В. П. Сопин, Г. И. Повиков, О. Г. Поляченко, Ж. физ. химии, 43, 2980 (1969)

*Химико-металлургический институт
г. Караганда
Поступила 6 апреля 1970 г.*

А. Н. ПОЛУКАРОВ, М. Ж. МАХМЕТОВ, Е. А. БУКЕТОВ

О ДИССОЦИИАЦИИ МЫШЬЯКОВОГО АНГИДРИДА

Статическим методом точки росы в интервале 537-740°C изучена упругость диссоциации пятиокиси мышьяка по реакции: $\text{As}_2\text{O}_5(\text{т}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{As}_4\text{O}_6(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$. Для определения упругости диссоциации пятиокиси мышьяка использовали данные [1] по давлению пара над твердой и жидкой трехокисью мышьяка. Усредненные уравнения для давления насыщенного пара трехокиси мышьяка над твердой пятиокисью и для $\lg P$ реакции диссоциации имеют вид

$$\lg P = -\frac{10127}{T} + 12,50; \quad \lg K_p = -\frac{45101}{T} + 1471.$$

Отсюда температура разложения пятиокиси мышьяка, при которой суммарное давление паров трехокиси мышьяка и кислорода достигает 1 атм, равна 730°C, величины $\Delta H^*_r = 60,54$ ккал/моль и $\Delta S^*_r = 67,3$ э.е.

В [2] термографическим методом установлена температура разложения пятиокиси мышьяка $t = 740-750^\circ\text{C}$. Разложение солей при термографировании на воздухе протекает в неравновесных условиях и, следовательно, при более низких температурах. Однако, если соль разлагается с выделением кислорода, то температура ее разложения при термографировании на воздухе обычно выше температуры разложения при нагревании в эвакуированных ампулах.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, Изд. иностр. лит., М., 1954, стр. 339.
2. М. Махметов, А. П. Полукаров, Е. А. Букетов, Тр. Хим.-металлург. ин-та АН КазССР, 15, 77, 1970.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ
за № 3173 - 71 Деп. от 23 июля 1971 г.
Химико-металлургический институт
АН КазССР г.Караганда
Поступила 27.1.1971

К. Ж. СИМБИНОВА, В. П. МАЛЫШЕВ, Е. А. БУКЕТОВ

О ГРАНИЦАХ ПРИМЕНЕНИЯ СРАВНИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА

Стандартные тепловые эффекты образования соединений трудно определяются, поэтому для их нахождения применяются различные приближенные эмпирические и полуэмпирические соотношения, многими из которых устанавливается линейная зависимость теплоты образования от какого-либо свойства элемента. На величину теплоты образования влияет множество факторов: логарифмы порядкового номера [1], валентности [2], потенциала ионизации [3], нормального электродного потенциала [4]. На наш взгляд, замечание о «вредности расчетных методов, выражающих единой математической формулой зависимость теплоты образования от какого-либо свойства соединения [5], резонно. В этом отношении более предпочтительны сравнительные методы [6,7], получившие широкое применение благодаря общности и большой точности.

В основе метода лежит исключение из функциональной зависимости $f(x)$ (где x - физический параметр; z - порядковый номер; r - радиус иона; I - ионизационный потенциал), что дает возможность выразить данное свойство одного ряда как линейную функцию тех же свойств другого родственного ряда.

Метод имеет несколько различных модификаций. Нас интересует зависимость, выраженная уравнением

$$\Delta H_2 = A\Delta H_1 + B, \quad (1)$$

где ΔH_1 , ΔH_2 - теплоты образования в двух рядах родственных соединений, находящихся в одинаковых условиях, A и B - угловой коэффициент и свободный член.

По определению М. Х. Карапетьянца, соединения родственны при условии, когда неизменные части молекул в обоих рядах являются аналогами, а изменяющиеся части остаются одними и теми же. В таких рядах соединений функциональная зависи-

мость $f(x)$ одинакова и непосредственно воздействует на характер прямой сравнения. По мнению автора, на результаты расчета влияют следующие факторы: различие в типе структуры кристаллической решетки, модификации, поляризуемости, характере связи, степени дисперсности, компактности, количественный учет которых затруднителен, но они уменьшают степень подобия сопоставляемых рядов, т. е. точность расчета. Однако данный метод расчета в отличие от других позволяет полнее компенсировать ошибки приближенного рассмотрения. Поэтому при сопоставлении теплот образования двух сходных рядов соединений необходим строгий учет степени подобия, родственности веществ с точки зрения важной проблемы - «свойство-строение».

Тепловые эффекты в термохимии рассматриваются с точки зрения термодинамики, а строению вещества уделяется мало внимания. «Отсутствие обобщений, связывающих тепловые эффекты с электронной конфигурацией, затрудняет рациональную систематизацию имеющихся данных, предвидение неизвестных и взаимное коррелирование полученных величин. Теплота образования, несомненно, связана со строением реагирующих атомов, поэтому необходимо ввести в теорию термохимии наряду с термохимическими методами метод, базирующийся на теории электронного строения вещества» [1]. Разрабатывая это направление, А. Ф. Капустинский предложил правило термохимической логарифмики [1, 8], в котором классические уравнения термодинамики связываются с порядковым номером элемента, т. е. числом электронов в атоме. Но с применением правила логарифмики расчетные величины регулярно отклоняются от действительных, которые сам автор объяснял «различием во внутренних оболочках атомов при сравнении по группам периодической системы». Закономерность этих отклонений В. П. Шишочкин [3] объяснил проявлением вторичной периодичности и показал лучшую линейную зависимость при использовании суммарных ионизационных потенциалов. Таким образом, единая математическая зависимость теплоты образования от какого-либо одного свойства соединения, связанного с электронным строением, не дает точности в расчетах.

Следовательно, к принципу периодичности нужно подходить глубже, с учетом современных положений о строении электронных оболочек, с использованием фундаментальных физических характеристик атомов - спектральных термов, ионизационных потенциалов, механических и магнитных моментов и т. д. В этом отношении наиболее совершенной представляется работа [9] о новой форме таблицы периодической системы Д. И. Менделеева, где критерием положения элемента в группе наряду с порядковым номером берется структура трех внешних электронных оболочек. Показано также, что относительные смещения элементов в группах возникают вследствие различного экранирующего действия внутренних s^2 -, d^{10} -, p^6 - оболочек и что эти смещения можно характеризовать количественно через потенциалы ионизации и электроотрицательности. При этом элементы, объединенные в группы - групповые аналоги, расчленяются; возникает их различие, ограничивается аналогия, ибо относительным смещениям в группе, но подвержены только элементы, сходные по структуре всех трех внешних электронных оболочек. Получается парадокс - большая часть элементов группы (6 из 9) не является подобной. В этом отношении, вероятно, более удачна трехстепенная классификация электронных аналогов в группах, предложенная авторами работы [10], по сходству элементов в структуре одной внешней оболочки, затем двух и, наконец, всех трех внешних оболочек. Различие в степенях подобия зависит от деформации оболочек: чем сильнее деформация, тем больше роль нижних оболочек.

Мы полагаем, что такая классификация электронных аналогов дает возможность полнее выразить современное представление о периодичности, поскольку она позволяет учитывать не только конфигурацию электронных оболочек, но и их деформацию. Эта классификация проверена с помощью зарядовой и потенциальной логарифмики [10]. Установлено, что при использовании потенциальной логарифмики можно точно определить класс электронной аналогии в данном ряду соединений, а зарядовая логарифмика эти закономерности сглаживает. Поэтому при использовании сравнительного метода расчета за функциональную зависимость $f(x)$, приводящую к выравниванию зави-

симости $\Delta H_2 = f(\Delta H_1)$ в двух родственных рядах соединений, предлагается брать зависимость $\Delta H = f(I_{\text{экв}})$ в форме потенциальной логарифмики

$$\text{Lg } I_{\text{экв}} \sim - \frac{\Delta H}{W} + \text{const.}$$

Размещая экспериментальные данные в координатах потенциальной логарифмики и соединяя прямой линией точки, отклонения которых от прямой не превышают погрешности эксперимента, получим систему отрезков (точки, дающие большие отклонения, соединяются отрезками), по которой можно выбрать наиболее подходящую развертку аналогов того или иного класса подобия.

Для того чтобы количественно охарактеризовать размещение экспериментальных данных на этих отрезках, предлагается измерять угол пересечения, а между линиями, проведенными по элементам главной и побочной подгрупп (штриховое изображение на рис. 1). Рассмотрим технику размещения экспериментальных данных в координатах потенциальной логарифмики на примере галогенидов групп I и II. Для получения наглядной графической картины необходимо правильно подобрать масштаб сопоставляемых величин. Так, для потенциальной логарифмики, где рассматриваются, с одной стороны, эквивалентные теплоты образования (ккал/моль) и, с другой стороны, логарифм эквивалентных потенциалов ионизации (безразмерная величина), необходимо соблюдать соотношение шкал по осям абсцисс и ординат

$$\frac{\Delta H}{W} : \text{lg } I_{\text{экв}} = 1000:1$$

(например, на 1 см шкалы должно приходиться 40 ккал/моль по оси ординат и 0,04 доли единицы по оси абсцисс). Только при таком соотношении получается наибольший разброс точек в квадранте и линии будут проходить под углом 45° или 135° к оси абсцисс, а углы пересечения окажутся наибольшими.

Для сравнения графических данных с возможными вариантами групповой аналогии приведена развертка аналогов согласно трехступенной их классификации по [10]:

Группа I

Аналоги первого класса: (Li-Na-K-Cu -Rb -Ag-Cs-Au -Fr),
Второго (Li), (Na-K-Cs-Rb-Fr), (Cu-Ag-Au),
Третьего (Li), (Na),(K),(Rb-Cs-Fr), (Cu),(Ag), (Au).

Группа II

Аналоги первого класса (Be - Mg-Ca - Zn - Sr - Cd - Ba -Hg - Ra),
Второго (Be), (Mg-Ca-Sr -Ba-Ra), (Zn-Cd-Hg),
Третьего (Be), (Mg), (Ca), (S-Ba-Ra), (Zn), (Cd), (Hg).

Из данных рисунка 1 (сплошные линии) следует, что фториды обеих групп проявляют аналогию 3-го класса, хлориды и бромиды - 2-го класса, а иодиды II группы - уже аналогию 1-го класса, в то время как иодиды I группы еще остаются аналогами 2-го класса.

Таким образом, во-первых, только фториды, в отличие от остальных галогенидов, характеризуются третьим классом аналогии (графически самый большой разброс точек), что объясняется высоким поляризующим действием аниона фтора по сравнению с другими галогенами. Во-вторых, галогениды группы II более склонны к аналогии первого класса, чем галогениды группы I. Здесь уже сказываются свойства катионов, а именно, катионы группы II труднее деформируются, так как имеют большой положительный заряд и меньшие размеры. Эти закономерности легко прослеживаются при сопоставлении углов α (град) для галогенидов групп I и II:

Номер группы	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
I	30	15	12	8
II	30	12	8	3

При проведении прямых линий (штриховое изображение) и вычислении угла были использованы уравнения, найденные по методу наименьших квадратов. Из данных следует, что в обеих группах фториды не являются аналогами остальных галогенидов, поэтому и сравнивать их с остальными галогенидами по методу М.Х.Карапетьянца нельзя. Для фторидов допустимо сравнение лишь с другими рядами соединений, которые имели бы сопоставимую картину размещения в координатах потенциальной логарифмики, а, следовательно, тот же класс аналогии и

близкие значения углов α . Остальные галогениды, проявляющие второй и первый классы аналогии, могут быть сопоставлены между собой. Чтобы проверить верность наших суждений, рассчитаем величины тепловых эффектов тех соединений, для которых имеются достоверные данные [11-17], например галогенидов натрия и магния приняв их за неизвестное. Тепловые эффекты определим по методу М. Х. Карапетьянца, сравнивая сопоставимые и несопоставимые, на наш взгляд, соединения.

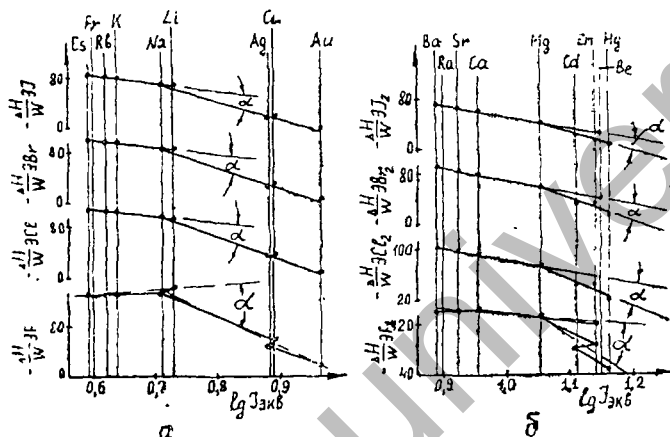


Рис.1. Галогениды групп I (а) и II (б) в координатах потенциальной логарифмики.

Результаты расчетов приведены в таблицах 1, 2 и показаны на рисунке 2. Из расчетных данных вытекает, что при сопоставлении фторидов с остальными галогенидами (рис.2,а,г) получаются большие ошибки: свыше $\pm 3,5$ ккал/моль для группы I и свыше ± 19 ккал/моль для группы II. Хлориды дают хорошие результаты при сравнении с бромидами (рис.2,б,д). Ошибка для группы I составляет $d = 1,6$, для группы II- $\pm 3,42$ ккал/моль. Иодиды обнаруживают при сравнении с бромидами лучшие результаты (рис.2,в,е), чем с хлоридами. Ошибки составляют $\pm 1,7$ ккал/моль для группы I и $\pm 4,6$ ккал/моль для группы II.

Если проследить за изменением величины ошибок расчетных тепловых эффектов и разностью углов α между сопоставляемыми рядами, то можно прийти к заключению, что с увеличением разности углов α увеличивается и величина ошибок

Таблица 1

Результаты расчета теплот образования галогенидов натрия

Определяемые соединения	Сопоставляемые ряды	Класс аналогии	$\Delta H_2 = K\Delta H_{1+v}$		$\Delta\alpha$, град	- $\Delta H_{обр}$, ккал/моль		Ошибки	
			к	в		Экспериментальные	Расчетные	ккал/моль	%
NaF	ЭФ-ЭС1*	3-2	0,81	-9,00	15	136,30	132,83	-3,47	2,55
NaF	ЭФ-ЭВг	3-2	0,75	-12,00	18	136,30	131,46	-4,84	3,55
NaF	ЭФ-ЭJ	3-2	0,66	-15,88	22	136,30	129,06	-7,24	5,31
NaCl	ЭС1-ЭФ	2-3	1,20	14,31	15	98,60	101,67	3,07	3,12
NaCl	ЭС1-ЭВг	2-2	0,93	-3,72	3	98,60	97,00	1,60	1,62
NaCl	ЭС1-ЭJ	2-2	0,83	-9,45	7	98,60	96,30	2,30	2,33
NaBr	ЭВг-ЭФ	2-3	1,27	19,67	18	86,50	91,83	5,33	6,16
NaBr	ЭВг-ЭС1	2-2	1,07	4,37	3	86,50	86,06	1,56	1,80
NaBr	ЭВг-ЭJ	2-2	0,90	-6,06	4	86,50	83,75	-2,75	3,18
NaJ	ЭJ-ЭФ	2-3	1,40	29,58	22	69,30	76,22	6,92	9,98
NaJ	ЭJ-ЭС1	2-2	1,20	11,83	7	69,30	72,30	3,00	4,33
NaJ	ЭJ-ЭВг	2-2	1,12	6,97	4	69,30	71,00	1,70	2,45

*Э - элемент - металл.

Таблица 2

Результаты расчета теплот образования галогенидов магния

Определяемые соединения	Сопоставляемые ряды	Класс аналогии	$\Delta H_2 = K\Delta H_{1+v}$		$\Delta\alpha$, град	- $\Delta H_{обр}$, ккал/моль		Ошибки	
			К	В		Экспериментальные	Расчетные	ккал/моль	%
MgF ₂	ЭФ ₂ -ЭС1 ₂	3-2	0,73	-28,84	19	268,70	249,10	-19,60	7,29
MgF ₂	ЭФ ₂ -ЭВг ₂	3-2	0,66	-37,10	23	268,70	243,67	-25,03	9,32
MgF ₂	ЭФ ₂ -ЭJ ₂	3-1	0,55	-45,67	28	268,70	239,40	-29,30	10,90
MgCl ₂	ЭС1 ₂ -ЭФ ₂	2-3	1,21	60,75	19	153,00	171,87	18,87	12,33
MgCl ₂	ЭС1 ₂ -ЭВг ₂	2-2	0,93	-15,41	4	153,00	149,58	-3,42	2,24
MgCl ₂	ЭС1 ₂ -ЭJ ₂	2-1	0,82	-32,67	9	153,00	144,72	-8,28	5,41
MgBr ₂	ЭВг ₂ -ЭФ ₂	2-3	1,24	86,60	23	123,70	146,85	23,15	18,71
MgBr ₂	ЭВг ₂ -ЭС1 ₂	2-2	1,07	16,36	4	123,70	127,70	4,00	3,23

Определяемые соединения	Сопоставляемые ряды	Класс аналогии	$\Delta H_2 = K\Delta H_1 + v$		$\Delta \alpha$, град	- $\Delta H_{обр}$, ккал/моль		Ошибки	
			К	В		Экспериментальные	Расчетные	ккал/моль	%
$MgBr_2$	$\text{Э}Br_2 - \text{Э}J_2$	2 - 1	0,90	-20,21	5	123,70	118,00	5,70	4,61
MgJ_2	$\text{Э}J_2 - \text{Э}F_2$	1 - 3	1,28	122,74	28	86,00	114,03	28,03	32,60
MgJ_2	$\text{Э}J_2 - \text{Э}Cl_2$	1 - 2	1,15	44,00	9	86,00	94,78	8,78	10,20
MgJ_2	$\text{Э}J_2 - \text{Э}Br_2$	1 - 2	1,10	24,00	5	86,00	90,64	4,64	5,40

Так, группа II более склонна к аналогии первого класса, чем группа I, а при сравнении методом М. Х. Карапетьянца дает больший разброс точек. Это объясняется большей разностью между углами α в сопоставляемых рядах, чем для группы I, несмотря на меньшие абсолютные значения этих углов. Значит, родственными рядами могут быть только соединения электронных аналогов одного класса с близкими значениями углов α и только их сопоставление дает прямолинейную зависимость по методу М. Х. Карапетьянца. Из наших расчетов следует, что углы в пределах $0-5^\circ$ отвечают аналогии первого класса, $6-20^\circ$ - аналогии второго класса, 21° и выше - аналогии третьего класса.

Таким образом, величина угла α может служить количественным критерием аналогии, с ее помощью можно не только ограничить, уточнить, но и расширить применение сравнительных методов расчета. Так, например, нами установлено, что фториды можно сопоставлять с окислами, потому что они имеют близкие значения углов α и сопоставимую картину размещения данных в координатах потенциальной логарифмики:

Номер группы	Фториды	Окислы
I	30	25
II	30	28

Один из родоначальников термохимии А. И. Каблуков [18] писал, что «теплоты образования окисей наиболее близко подходят к таковым фтористых соединений», объясняя этот факт соседством кислорода и фтора в периодической системе. Действительно, малый размер ионов, низкая энергия диссоциации, большая электроотрицательность, слабое экранирование ядра $1s^2$ -оболочкой объединяют фтор и кислород, и их соединения в третий класс аналогии

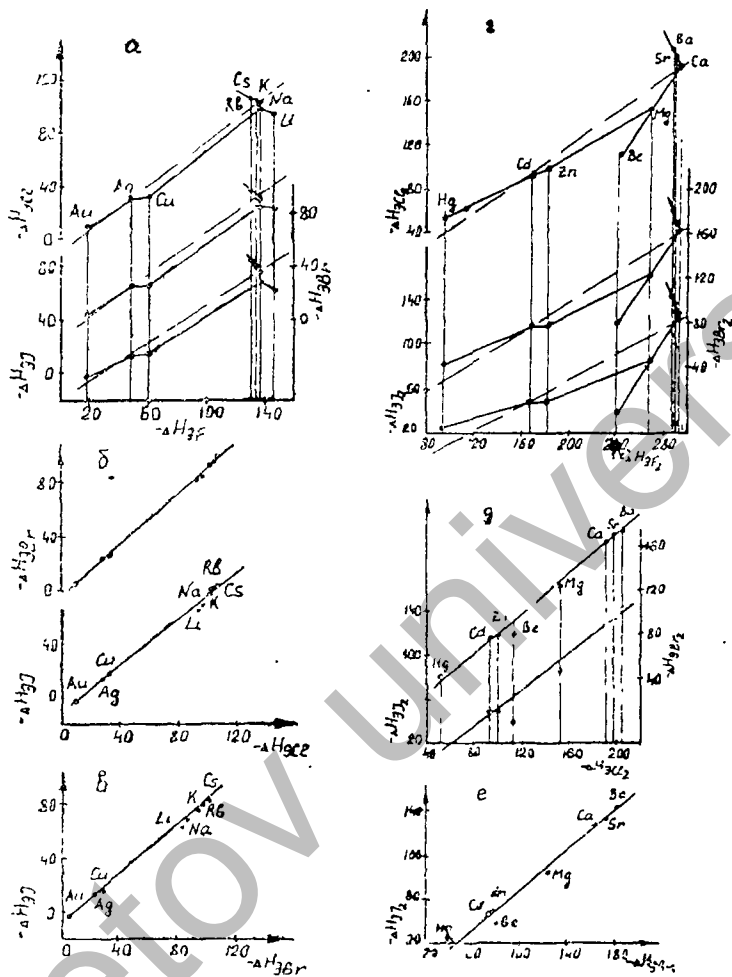


Рис 2 Сравнение галогенидов групп I и II. а, г- фторидов с остальными галогенидами, б, д-хлоридов с остальными галогенидами, в, е-бромидов с йодидами.

Сопоставив фториды групп I и II с их окислами, за исключением значений теплот образования фторидов натрия и магния, для группы I можно записать уравнение: $\Delta H_2 = 0,65\Delta H_1 - 36,97$ и для группы II- $\Delta H_2 = 0,95\Delta H_1 - 31,43$.

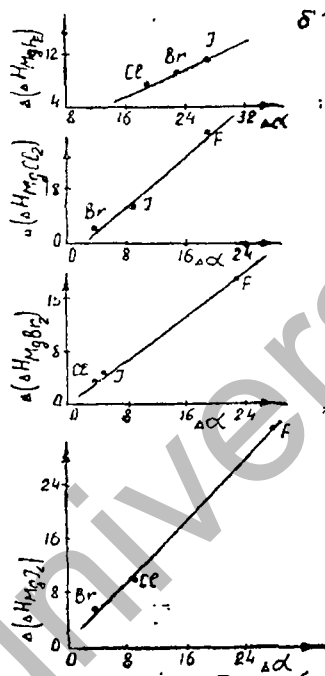
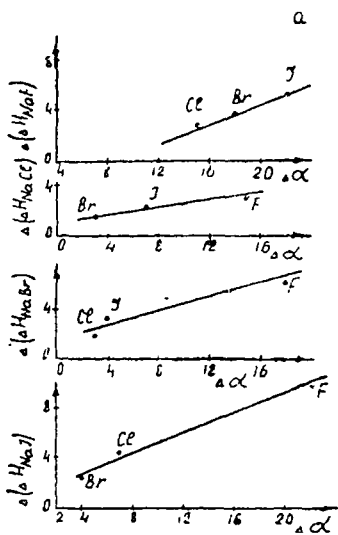


Рис. 3. Зависимость величин ошибок расчета от изменения критерия аналогии для групп I (а) и II (б).

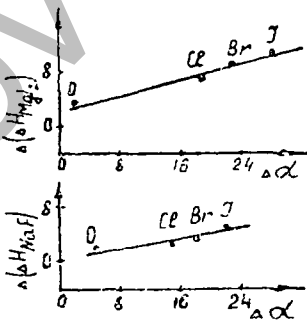


Рис. 4. Зависимость величин ошибок расчета при сравнении фторидов с окислами для групп I и II.

Из рисунка 4 видно, что ошибка при сопоставлении фторидов с окислами меньше, чем с галогенидами.

М. Х. Карапетьянц проводил сопоставления только по подгруппам, при этом ошибки расчетов, естественно, намного снижаются. Однако и в этом случае, как можно судить по рисунку 1, разброс данных в подгруппах зависит от класса аналогии и определяется величиной угла α . Теплоты образования галогенидов, рассчитанные путем сравнения по подгруппам (табл. 3), показывают, что основные расхождения наблюдаются лишь у фторидов. М. Х. Карапетьянц отмечает постоянное выпадение фторидов из прямолинейной зависимости при сопоставлении их с галогенидами: «Выпадение фторидов является естественным, но данные разноречивы, и их мало, поэтому облечь количественную форму это соотношение пока невозможно». Тем не менее, пользуясь своим методом и сопоставляя фториды с галогенидами, он рекомендует расчетные теплоты образования для фторидов Be, Hg, Zn, Cu, Ra, Fr. Мы считаем естественным не только упомянутое выпадение фторидов, но и их сопоставимость с окислами (см. табл. 3).

Таблица 3

Определяемые соединения	- Δ Нобр, ккал/моль				
	Экспериментальные данные	Данные по М. Х. Карапетьянцу	Сопоставляемые ряды по М. Х. Карапетьянцу	Наши данные	Наши сопоставляемые ряды
BeF ₂	241,2[19]	235,0	ЭF ₂ - ЭГ ₂ *	213,15	ЭF ₂ - ЭО
HgF ₂	95,0[15]	100,0; 95;	ЭF ₂ - ЭГ ₂	90,30	ЭF ₂ - ЭО
ZnF ₂	182,7[20]	176,0	ЭF ₂ - ЭF ₂	184,80	ЭF ₂ - ЭО
CuF	60,5[4]	50,0; 60	ЭF - ЭГ	76,00	ЭF - ЭаО
CuBr	26,7[13]	30,0	ЭBr - ЭГ	25,10	ЭBr - ЭCl
BeBr ₂	79,4[13]	79,4	ЭBr ₂ - ЭГ ₂	79,10	ЭBr ₂ - ЭCl ₂
CaBr ₂	163,6[14]	163,0	ЭBr ₂ - ЭГ ₂	164,10	ЭBr ₂ - ЭCl ₂
BeI ₂	39,4[13]	39,4	ЭI ₂ - ЭГ ₂	39,60	ЭI ₂ - ЭBr ₂
AuF	-	18,0	ЭF - ЭГ	33,90	ЭF - Э ₂ O
FrF	-	122,0	ЭF - ЭГ	141,50	ЭF - Э ₂ O
RaF ₂	-	290,0	ЭF ₂ - ЭГ ₂	269,70	ЭF ₂ - ЭО
FrCl	-	104,0	ЭCl - ЭГ	107,00	ЭCl - ЭBr
FrBr	-	95,0	ЭBr - ЭГ	98,00	ЭBr - ЭCl
FrI	-	88,0	ЭI - ЭГ	83,00	ЭI - ЭBr

Определяемые соединения	-ΔНобр, ккал/моль				
	Экспериментальные данные	Данные по М. Х. Карапетьянцу	Сопоставляемые ряды по М. Х. Карапетьян-	Наши данные	Наши сопоставляемые ряды
RaCl ₂	-	208,0	ЭCl ₂ - ЭГ ₂	212,00	ЭCl ₂ - ЭBr ₂
RaBr ₂	-	185,0	ЭBr ₂ - ЭГ ₂	187,00	ЭBr ₂ - ЭCl ₂
RaI ₂	-	149,0	ЭI ₂ - ЭГ ₂	152,00	ЭI ₂ - ЭBr ₂

- Э - катион, Г - анион - галоген.

так как для фторидов, теплоты образования которых экспериментально еще не определены или найдены с малой точностью (например, для фторидов бериллия), сопоставление с окислами дает более достоверные результаты.

ВЫВОДЫ

1. При расчетах по методу М. Х. Карапетьянца родственными рядами могут быть только соединения электронных аналогов одного класса.

2. Показано, что критерием классовой аналогии является величина угла Δ между основной и побочной подгруппами в координатах потенциальной логарифмики.

3. Для фторидов золота, франция и радия рекомендуются значения теплот образования (-33,9; -131,5 и -269,7 ккал/моль), найденные из сопоставления фторидов с окислами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капустинский А. Ф. - «Изв. АН СССР, ОХН», 1948, № 6, 568.
2. Голутвин Ю.М. - «Ж. физ. хим.», 1956, 30, № 1, 232.
3. Шишочкин В.П. - «Ж. общ. хим.», 1954, 24, № 5, 745; «Ж. физ. хим.», 1957, 31, № 6, 1414.
4. Резницкий Л.А. - «Ж. физ. хим.», 1961, 35, № 8, 185?
5. Ария С.А., Морозова М. П., Щукарев С. А. - «Ж. общ. хим.», 1957, 2,7, № 5, 1131.
6. Карапетьянц М.Х. - «Ж. физ. хим.», 1956, 30, № 3, 593; 30, № 5, 1104.
7. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965.
8. Капустинский А.Ф. - «Изв. АН СССР, ОХН», 1948, № 6, 581.
9. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М., «Наука», 1966.

- 10 Букетов Е А , Малышев В П «Ж физ хим » 1967, 41 № 5, 1057
- 11 Rossini F D Wagman D D Evans W H, Levie J Jaffe Selected values of chemical thermodynamic properties Circ Natl Bur Stand, 1952
- 12 Брицке О В и др Термодинамические константы неорганических веществ М Изд во АН СССР, 1949
- 13 Кубашевский О, Эванс Э Термохимия в металлургии М, ИЛ, 1954
- 14 Уикс К Е Блок Ф Е Термохимические свойства 65 элементов, их окислов галогенидов, карбидов и нитридов М, «Металлургия», 1965
- 15 Ворятин У Д и др Термодинамические свойства неорганических веществ М Атомиздат 1965
- 16 Карапетьянц М Х Карапетьянц М Л Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ М, Воениздат, 1961
- 17 Карапетьянц М Х, Карапетьянц М Л Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ М, «Химия», 1968
- 18 Каблуков И А Термохимия М, Госхимтехиздат, 1934
- 19 Колесов В П, Попов М М, Скуратов С М - «Ж неорг хим », 1959, 4, № 6 1233
- 20 Rudrits E Feder M H Hubbard W N - «J Phys Chem », 1963, 67, 2388

РЕЗЮМЕ

Бұл мақалада гермодинамикалық константаларды есептеуге қолданылатын М Х Карапетьянцтың салыстырмалы әдісін пайдаланудың иенін анықтау үшін электрондық ұқсастарды үш дәрежеге бөлу ұсынылады Бұл дәрежелері е бөлудің критерилері мен бұлардың шегі көрсетілген

Химико-металлургический институт

АН КазССР, г Караганда

Статья поступила в редакцию 17 марта 1970 г.

З Б САГИНДЫКОВА, Г В МАКАРОВ, С Н НОВИК, М. З УГОРЕЦ,
Е А БУКЕТОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРООКИСИ ЦИРКОНИЯ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ДЛЯ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ

Гидроокиси таких элементов, как железо, цирконий, торий, лантан, иттрий, иттербий и магний, применяют для соосаждения металлов [1], а также полуметаллов (например, мышьяка и сурьмы). При аналитическом определении небольших количеств мышьяка [2] лучшим соосадителем в щелочных растворах служит гидроокись железа (III), при этом из раствора могут быть удалены, в случае их присутствия, также сурьма, селен, теллур и олово. Однако многие промышленные растворы электрогидрометаллургического производства меди имеют кислую среду, для которых применение гидроокиси железа становится неприемлемым.

В настоящем сообщении приведены результаты опытов по изучению возможности применения труднорастворимой гидроокиси циркония для удаления мышьяка и сурьмы из сернокислых растворов электрорафинирования меди, содержащих в качестве примесей железо, цинк, никель, висмут, свинец и олово.

Гидроокись циркония была получена из азотнокислого раствора соли циркония нейтрализацией раствором водного аммиака. Осадок тщательно промывали дистиллированной водой, содержащей аммиак ($\text{pH} = 9,0$), и выдерживали на воздухе в течение 10 дней. Перед опытом осадок сушили при 100° в сушильном шкафу в течение 2 час. Пробы промышленных растворов анализировались на содержание мышьяка и сурьмы как после, так и до опыта [2].

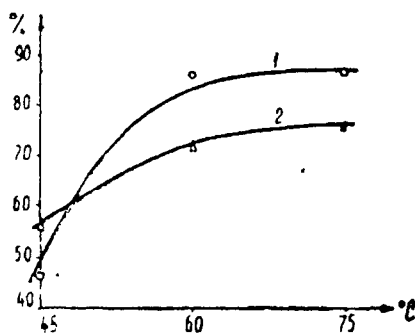


Рис. 1. Влияние температуры на степень сорбции мышьяка и сурьмы (%) гидроокисью циркония. 1 - мышьяк, 2 - сурьма.

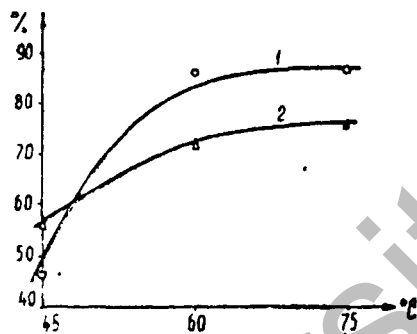


Рис. 2. Зависимость степени сорбции мышьяка (1) и сурьмы (2) от соотношения циркония с мышьяком. -W - молярное отношение циркония к мышьяку.

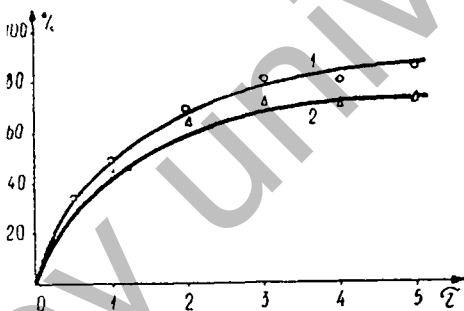


Рис. 3. Зависимость степени сорбции мышьяка (1) и сурьмы (2) от продолжительности контакта (II) фаз. τ' - время, час.

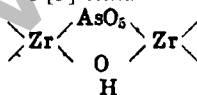
Сернокислый раствор, содержащий 150 г/л H_2SO_4 , 40 г/л Cu, 10,0 г/л As и 0,65 г/л Sb, в объеме 100 мл помещали в стакане на водяную баню и нагревали до заданной температуры с помощью термостата ($\pm 1,0^\circ$), после чего загружали сорбент. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой (120 об/мин). Результаты опытов представлены на рисунках 1 - 3. В опытах по влиянию температуры на степень сорбции мышьяка и сурьмы (рис. 1) было выбрано молекулярное соотношение $Zr : As = 3:1$. Температура варьировалась в пределах $45-75^\circ$, поскольку промышленный раствор имеет температуру около 60° . Продолжитель-

ность контакта фаз равнялась 5 час.

Как следует из рисунка 1, увеличение температуры наиболее заметно сказывается на сорбции мышьяка (кривая 1), чем сурьмы (кривая 2). При 45° степень извлечения мышьяка примерно вдвое меньше, чем при 60°, а выше 60° остается без изменения.

Увеличение молекулярного соотношения между цирконием и мышьяком в растворе в пределах от 1 до 3 (рис. 2) мало отражается на степени сорбции мышьяка и сурьмы, которая в среднем составляет 75 - 80%. Процесс «захвата» элементов происходит в основном сразу же после внесения гидроокиси в исследуемый раствор. Так, спустя 30 мин извлечение мышьяка и сурьмы составляет 30-35%, после 1 часа - 45-50%. С увеличением продолжительности опыта до 3 час (рис. 3) степень сорбции для мышьяка возрастает до 80%, для сурьмы - 70%; более длительное время контакта фаз не способствует дополнительной сорбции мышьяка и сурьмы.

На основании проведенных исследований можно заметить, что труднорастворимая гидроокись циркония может служить достаточно хорошим сорбентом не только для ионов металлов [3], но и для мышьяка и сурьмы, которые в анионной форме присутствуют в сернокислом растворе меди, применяемом при электролитическом рафинировании последней. Поскольку для гидроокиси циркония, как и для гидроокисей других многозарядных элементов, характерно образование большого количества оловых группировок [4], способных замещаться на лиганды многоосновных кислот, то становится ясной ее возможность сорбировать ионы полуметаллов в кислых средах. Возможность образования прочных мостиков [5] типа



позволяет полагать, что процесс сорбции мышьяка и сурьмы гидроокисью циркония не представляет собой механическое; увлечение компонентов, а имеет химическую природу.

ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность сорбции мышьяка и сурьмы труднорастворимой гидроокисью циркония в сернокислых растворах.
2. Показано, что степень сорбции мышьяка может достигать 85% при исходной содержании его в растворе 10,0 г/л, а сурьмы - 80% при 0,65 г/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Плотников В. И., Новиков В. П. - «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1970, № 6, 24.
2. Гиллебранг В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганической химии. М., «Химия», 1966. 308.
3. Плотников В. И., Гибова Э. Г.- «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1970, № 2, 12.
4. Тищенко А. Ф., Кокот И. Ф. - «Изв. вузов. Хим. и химич. технология», 1970, т. XIII, № 4, 461.
5. Долматов Ю. О., Д., Шеинкман А. И.- «Ж. прикл. хим.», 1970, т. XVIII, № 2, 249.

РЕЗЮМЕ

Мыстың күкірт қышқылды ертінділерінен мышьяк пен сурьманы сорбциялауға цирконит гидрат тотығын қолдануға болатындығы зерттелген.

*Химико-металлургический институт
АН КазССР, г. Караганда.*

Статья поступила в редакцию 19 февраля 1971 г.

Т. А. ЖУНУСОВ, Н. У. УСКУМБАЕВ, Е. А. БУКЕТОВ

СИНТЕЗ ГИДРОАЛЮМИНАТОВ БАРИЯ АВТОКЛАВНЫМ МЕТОДОМ

Гидроалюминаты бария впервые синтезированы Мартином [1] и Мальвери [2] растворением в воде безводного алюмината и последующей кристаллизацией гидратированных солей. Безводный алюминат бария при этом был получен прокаливанием смеси карбоната бария с окисью алюминия при 1150-1500°. Позднее в работе [3] описан синтез $BaAl_2O_4 \cdot 4H_2O$; $BaAl_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $BaAl_2O_4 \cdot H_2O$ обработкой семиводного моноалюмината бария ($BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$) раствором алюмината бария в платиновых автоклавах при температурах 60-123, 124-222, 228-298° в течение 2-7 суток. Семиводный алюминат бария был осажден из пересыщенного раствора безводного алюмината бария. Для всех вышеуказанных соединений авторами получены оптические и рентгеноструктурные характеристики.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что гидроалюминаты получены на основе безводного алюмината бария. Между тем синтез безводных алюминатов бария термическим путем [4-7] является трудоемким процессом, требующим тонкого измельчения и тщательного перемешивания, брикетирования и продолжительного высокотемпературного обжига. Целью настоящей работы является изучение возможности синтеза гидроалюмината бария в водной среде непосредственно из гидроокисей алюминия и бария в условиях повышенных температур.

Опыты проводили в автоклавах объемом 50 см³, изготовленных из нержавеющей стали марки Х18Н10Т.

Навески гидроокисей алюминия и бария помещали в автоклав, затем вливали 50 см³ дистиллированной воды. Молярные отношения компонентов BaO : Al₂O₃ изменяли от 1:1 до 3:1 в зависимости от состава получаемых гидроалюминатов.

Автоклавы (до 8 штук) укрепляли специальными зажимами

и в рамках воздушного термостата, приваренных к валу, соединенному через редуктор с электродвигателем мощностью 0,6 квт. Скорость вращения вала 60 об/мин. Необходимую температуру поддерживали в каждом случае с точностью до $\pm 2^\circ$. Продолжительность опытов от 0,5 до 3 ч в зависимости от температуры. Твердые фазы отделяли от маточного раствора на стеклянной воронке Шотта № 4 при остаточном давлении 600 - 620 мм рт. ст. Осадки промывали от маточного раствора и высушивали 2 ч при 110° . Твердые фазы изучали химическим, кристаллооптическим и рентгеноструктурным методами анализа [8-10].

Проведенные исследования показали, что в интервале температур $110-120^\circ$ в качестве основной донной фазы всегда получался пятиводный дибариевый алюминат $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, хотя, по литературным данным [3], должен образоваться тетрагидроалюминат бария $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Чистота получаемого соединения зависит от молярного отношения $\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходном компоненте.

Микроскопическим и рентгеноструктурным анализами установлено, что при начальной концентрации гидроокиси бария 111,7-167,5 г/л (в пересчете на BaO - 100-150 г/л) и молярном соотношении $\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ образующийся дибариевый алюминат загрязнен значительным избытком гидроокиси алюминия. Уменьшение концентрации гидроокиси алюминия до молярных соотношений $\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1$ при той же исходной концентрации гидроокиси бария приводит к получению $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, имеющего лишь следы $\text{Al}(\text{OH})_3$. Наличие гидроокиси алюминия в осадке вызвано, по-видимому, частичным гидролизом гидроалюмината бария и отсутствием избытка $\text{Ba}(\text{OH})_2$ для подавления этого процесса. Достаточно чистый пятиводный дибариевый алюминат был выделен при соотношении BaO и Al_2O_3 2,10 : 1,0.

При повышении соотношения BaO и Al_2O_3 до 3:1, температуре 150° и продолжительности опыта 2 ч также образовался монофазный продукт $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а при уменьшении этого отношения до 2:1 (BaO -150 г/л, Al_2O_3 -100 г/л) осадки состояли из смеси $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 25-30% дигидроалюмината бария. Процесс образования пятиводного дибариевого алюмината при $120-150^\circ$ завершается за 2 ч.

Размеры кристаллов $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ колеблются в пределах 15-60 мк; по форме это пяти- и шестиугольные пластинки с показателями преломления Np-1,642; Nm-1,655; Ng-1,676. Кристаллооптические и рентгеноструктурные данные пятиводного дибариевого и других изученных алюминатов согласуются с данными других авторов [3].

При температуре 150° и выше (150-250°) из смесей гидроокисей бария и алюминия в пределах широкого интервала их концентраций выделено соединение, отвечающее формуле дигидроалюмината бария $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с незначительной примесью гидраргиллита и бемита. В этих условиях возможность перехода гидраргиллита в бемит подтверждается данными работ [11]. Алюминат бария, образованный при отношении $\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,1:1,0$, соответствует формуле $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что с повышением температуры содержание гидроокиси алюминия в осадке уменьшается и при 250° практически отсутствует; при этой температуре осадки состоят из смеси одно- и двухводных монобариевых алюминатов.

С увеличением продолжительности опыта кристаллы $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ укрупняются от 2 до 20 мк и образование соединения, при указанных выше температурах заканчивается за 1 ч. Дигидроалюминат бария представлен в основном в виде мелкозернистых кристаллов со слабым двупреломлением (Np-1,610, Ng - 1,613).

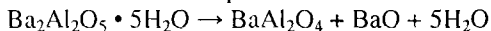
При температуре 270° и стехиометрическом соотношении исходных гидроокисей алюминия и бария менее чем за час образуется монофазный продукт белого цвета - одноводный моноалюминат бария $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Его кристаллы в форме правильных шестигранных пластинок раз мерами 15-25 мк имеют изотропный характер с прямым погасанием и показателем преломления $N = 1,644$.

Моно- и дигидроалюминаты в процессе обезвоживания при температуре 1000° переходят в безводную форму BaAl_2O_4 , кристаллооптические константы которой согласуются с данными работы [4]. Обезвоженный продукт представляет собой прозрачное изотропное вещество с $N=1,682$. В очень незначительных количествах обнаружены кристаллы BaCO_3 (Np-1,530, Ng-

1,675), которые, вероятно, образуются вследствие контакта гидроалюмината бария с углекислым газом воздуха.

В результате обезвоживания гидроалюмината $Ba_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O$ получается безводный алюминат бария с примесью окиси бария, которая, по-видимому, выделяется в результате разложения пятиводного дибариевого алюмината согласно уравнению



ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза гидроалюминатов бария авто плавной водной обработкой смеси окиси бария и гидроокиси алюминия.

2. Экспериментально установлены оптимальные условия образования гидратированных алюминатов $Ba_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O$, $BaAl_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $BaAl_2O_4 \cdot H_2O$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Martin E - «Mont sci», 1915, 5, 225
- 2 Malgou G - «Gazz chim ital», 1929, 56, 51
- 3 Carlson T, Welles S - «J Res nat bur stand», 1948, 103.
- 4 Гопоров Н А - «Докл АН СССР», 1935, 1, № 2-3
- 5 Будников П П, Савельев В Г - Труды Московского технологического института им Д И Менделеева, 1961, вып 36
- 6 Журавлев В Ф Химия вяжущих веществ М, Госхимиздат, 1951
- 7 Матвеев Р - «Огнеупоры», 1937, № 10, 648
- 8 Шарло Г Методы аналитической химии Т 2 М, «Химия», 1969, стр 700 - 708
- 9 Компанец М П Кристаллооптический анализ в алюминиевом производстве М, Металлургия издат, 1959
- 10 Винчелл А Н, Винчелл Г Оптические свойства искусственных минералов М, «Мир», стр 106 - 107
- 11 Вольф Ф Ф, Кузнецов С И - «Ж прикл хим», 1953, 26, вып 3, стр. 298 - 302

РЕЗЮМЕ

Барий гидроалюминаттарын автоклав әдісімен синтездеу және $Ba_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O$, $BaAl_2O_4 \cdot 2H_2O$, $BaAl_2O_4 \cdot H_2O$ алюминаттардың оптималдық тизілу жағдайлары анықталған

Химико-металлургический институт

АН КазССР, г Караганда

Статья поступила в редакцию 24 августа 1970 г.

В. Г. ШКОДИН, Е. А. БУКЕТОВ, Е. Г. АСТРАХАНЦЕВ, В. Н. ДЕСЯТНИК

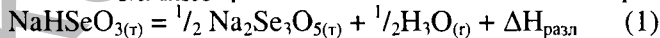
О СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЯХ И КИНЕТИКЕ РАЗЛОЖЕНИЯ БИСЕЛЕНИТА НАТРИЯ

При реализации термических процессов в технологии селена возможно образование кислой соли селенистой кислоты - пироселенита натрия. З. В. Рощина и К. М. Селиванова [1] установили, что гидрохимическим путем получить безводную соль $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ невозможно, поскольку из растворов в основном кристаллизуется гидроселенит натрия. Известно, что биселенит разлагается по схеме [2] $\text{NaHSeO}_3 = \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. В работе [2, 3] показано, что после плавления пироселенита натрия (352°C) начинается его разложение с выделением двуокиси селена. К. М. Селиванова и З. В. Рощина [4] двумя способами определили стандартную теплоту образования биселенита натрия ($-182,2$ и $-186,56$ ккал/моль). Другие значения термодинамических характеристик NaHSeO_3 в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы - расчет стандартных термодинамических функций кислых селенитов натрия на основе экспериментальных данных и изучение кинетики разложения NaHSeO_3 .

Для проведения опытов был приготовлен биселенит натрия состава 52,6% Se (IV) и 5,98% конституционной влаги, что соответствует расчету (52,4 и 5,96%) Других форм селена не обнаружено.

Определение стандартных ($298,15^\circ\text{K}$) термодинамических функций $\Delta\text{H}^0_{298\text{NaHSeO}_3}$ рассчитывали для химической реакции



Теплоту разложения определяли с помощью автоматического микрокалориметра Кальве с термопарой ХА, предварительно проградуированного по теплотам растворения хлоридов натрия и калия. Чувствительность микрокалориметра составляла $0,1806$ кал/см². Для проведения опыта брали навеску биселенита $0,21$ -

0,24 г. Скорость подъема температуры составляла 1,05 град/мин. в качестве эталона применяли прокаленную окись алюминия. Начало эффекта разложения гидроселенита натрия отмечено при 75°C полностью разложение заканчивается при 127°C. Теплота разложения NaHSeO_3 , составила 6,650 ккал/моль, что согласуется с расчетными данными по методике [5] для кристаллогидратов. Раздвоение эндоэффекта разложения биселенита натрия, наблюдаемое на дериватограммах, возможно, связано с присутствием в образце двух генераций соединения, либо с наличием в структуре NaHSeO_3 двух типов анионов [6].

Дальнейшее нагревание навески привело к плавлению пироселенита натрия при 353°C. Форма эффекта согласуется с дифференциальной записью. Теплота плавления соли оказалась равной 5,890 ккал/моль.

Для расчета ΔH^0 и $S^0_{298\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5}$ использовали экспериментальные величины термодинамических функций, полученные в равновесных условиях. Методом „точки росы“ для $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ определяли тепловой эффект реакции $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5(\text{ж}) = \text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5(\text{т}) + \text{SeC}_{2(\text{т})}$ при 833°K, составивший 35,905 ккал/моль и $\Delta S^0_{\text{дисс}} = 37,68$ кал/моль·град. По уравнению

$$\Delta H^0_{\text{дисс}} = \Delta H^0_{(\text{т}) \text{Na}_2\text{SeO}_3} + \Delta H^0_{(\text{т}) \text{SeO}_2} - \Delta H_{(\text{т}) \text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5}$$

вычислили $\Delta H_{833 \text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5} = 255,705$ кал/моль. Аналогично определили $S_{833} = 107,95$ кал/моль·град. В расчетах использовали стандартные термодинамические функции нормального селенита натрия и двуокиси селена из [7 - 9], а теплоту сублимации SeO_3 заимствовали из работы [10]. $\Delta H_{\text{пл}} \text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_3$ нашли из 12 термограмм биселенита натрия, снятых на пирометре Курнакова в инертной атмосфере при малых скоростях нагрева. Путем сравнения площадей эффектов разложения биселенита, плавления пироселенита и метоселенита натрия определили теплоту плавления Na_2SeO_3 ($3,35 \pm 0,15$) ккал/моль; отсюда $\Delta H_{\text{полимер}} = 1,790$ ккал/моль. Функции теплоемкости Na_2SeO_3 с учетом полиморфизма рассчитали по методу Ландия [7] ($C_{p298-773} = 24,90 + 15,00 \cdot 10^{-3} T$ и $C_{p733-T_{\text{пл}}} = 29,27 + 10^{-2} T$), теплоемкость расплавленного пироселенита (60,8 кал/моль·град) -аддитивным методом [11]. Используя эти значения теплоемкостей, нашли термо-

динамические функции кристаллического $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$, при температуре плавления (626°K), составившие - $274,760$ ккал/моль $80,30$ ккал/моль·град. Далее, путем последовательных приближений, применяя метод Ландия, произвели расчет температурной зависимости теплоемкости кристаллического пироселенита ($C_p = 44,56 + 1340 \times 10^{-3} T$), а по данной $C_p = f(T)$ определили его стандартную энтропию ($44,50$ Э. е.). Отсюда стандартная теплота образования пироселенита натрия равна - $291,515$ ккал/моль.

По найденным термодинамическим функциям пироселенита для реакции (1) нашли $\Delta H_{375\text{NaHSeO}_3} = -179,123$ ккал/моль.

При анализе табличных данных [7, 9, 11] по реакциям дегидратации кристаллогидратов и разложения гидроокисей на твердые окислы и $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ оказалось, что удельное изменение энтропии для таких процессов примерно одинаково. По мнению В. А. Киреева [12] такое постоянство энтропии диссоциации связано с тем, что энтропия воды в составе твердого кристаллогидрата или гидроокиси практически не отличается от энтропии свободного льда [9, 12]. На рис. 1 изображен характер интегрального распределения, который свидетельствует, что оно сдвинуто от нормального в сторону меньших ошибок.

Используя среднюю величину $\Delta S_{\text{дисс}}$, рассчитали $S_{375\text{NaHSeO}_3}^0 = 32,78 \pm 1,02$ Э. е. Теплоемкость кристаллической соли NaHSeO_3 оценили аддитивным методом [11] в $28,9$ ккал/моль·град. Окончательный расчет дал следующие величины стандартных термодинамических функций гидроселенита натрия: $\Delta H_{298}^0 = -181,353$ ккал/моль, $S_{298}^0 = (26,23 \pm 1,02)$ ккал/моль·град. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [4].

Кинетику разложения NaHSeO_3 изучали термографическим методом на установке непрерывного взвешивания в атмосфере сухого аргона. Результаты опытов изображены на рис. 2. По уравнению

$$\lg K = - \frac{2040}{T} + 3,04$$

вычислили среднее значение кажущейся энергии активации (E)

и предэкспоненциального множителя (A_0) для реакции разложения кислого селенита натрия. Эти величины соответственно составили 9,350 ккал/ моль и 1090 сек^{-0,63}. Общее уравнение кинетики после подстановки полученных данных приняло вид

$$\alpha = 1 - \exp \left[-1090 \tau^{0,690} \exp \left(-\frac{4720}{T} \right) \right].$$

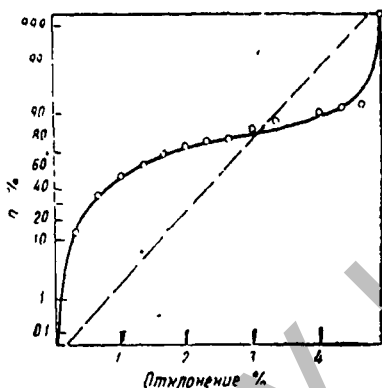


Рис 1 Номограмма выравненной кумуляты плотности вероятностей отклонении ΔS_0 от $\Delta S^{\text{ср}}$ (--- нормальное распределение)

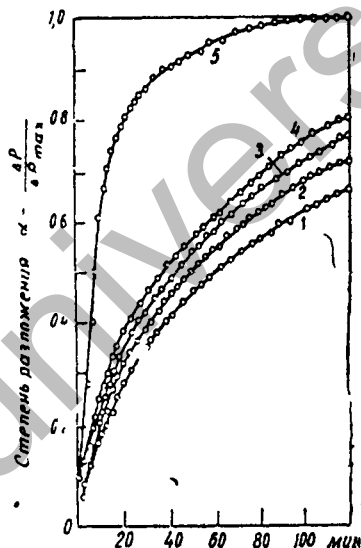


Рис 2 Кинетические кривые разложения биселенита натрия при температурах (°K) 371 (1), 283 (2), 399 (3), 394 (4) и 407 (5)

Исходя из полученных величин кажущейся энергии активации и порядка процесса, можно предположить, что процесс разложения NaHSO_3 лимитируется диффузионными затруднениями.

ВЫВОДЫ

1. Микрокалориметрически определены теплоты разложения гидроселенита натрия и плавления пироселенита, составившие 6,65 и 5,89 ккал/моль соответственно.
2. На основании термографических данных и результатов

исследований в равновесных условиях найдены стандартные (298,15°K) термодинамические функции NaHSeO_3 и $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$:

$$H_{298\text{NaHSeO}_3} = -181,353 \text{ ккал/моль, } 3$$

$$\Delta H_{2,98\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5}^0 = -291,515 \text{ ккал/моль,}$$

$$S_{298\text{NaHSeO}_3}^0 = (26,23 \pm 1,02) \text{ кал/моль/град,}$$

$$S_{298\text{NaHSeO}_5}^0 = 44,50 \text{ кал/моль} \cdot \text{град,}$$

$$C_{p\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_3}(298 - 626^\circ\text{K}) = 44,56 + 13,40 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

3. Термовесовым методом найдено общее уравнение кинетики разложения биселенита натрия

$$\alpha = 1 - \exp(1090 \cdot t^{-0,630}) \cdot \exp\left(-\frac{4720}{T}\right)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Рощина З. В., Селиванова Н. М. Ж. неорган. химии, 1969, т. 14, вып. 4, стр. 877
2. Рощина З. В., Селиванова Н. М., Анапшина М. С. Изв. вузов, Химия и хим. технология, 1969, т. XII, № 5, стр. 535.
3. Селиванова Н. М., Рощина З. В., Анапшина М. С., Хуторян-ский О. М. Ж. прикл. химии, 1970, т. 43, стр. 975.
4. Селиванова Н. М., Рощина З. В. Ж. неорган химии, 1968, т. 13, вып. 3, стр. 630.
5. Розенфельд М. Г. Ж. физ. химии, 1969, т. 43, № 6, стр. 1410.
6. Chou-Kung-du, Hu-Sin-Chou, Gu da-Jiun. «Sientica Sinica», 1963, 12, № 12, 1938 – 1940; РЖ «Химия», 1964, 22Б224.
7. Термодинамические свойства неорганических веществ. Под ред. А. П. Зефинова. М., Атомиздат, 1965.
8. Гаджиев С. Н. Ж. физ. химии, 1966, вып. 1, стр. 241.
9. Rossini F. D. etc. Selected Values of chemical thermodynamic properties Washington, 1952.
10. Сонин В. М., Новиков Г. И., Поляченко О. Г. Ж. физ. химии, 1969, т. 43, II, стр. 2980.
11. Справочник химика под ред. Никольского, т. 1, 1964.
12. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., изд-во «Химия», 1970.

Поступила в редакцию 28.VII.1971.

М. З. УГОРЕЦ, Е. А. БУКЕТОВ и Х. И. БАЙКЕНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Изучение процессов окисления халькогенов и халькогенидов в щелочных растворах представляет большой интерес. В настоящее время известны методы извлечения селена и теллура из промышленных продуктов С[1, 2] и тяжелых цветных металлов из сульфидных полиметаллических концентратов [3] выщелачиванием в щелочных растворах. Во всех случаях халькогены в той или иной степени претерпевают превращения, чаще окисляются.

Настоящее сообщение посвящено рассмотрению особенностей окисления теллуридов 1-й побочной группы (меди, серебра и золота). Халькогениды металлов обладают существенно-ковалентной связью с некоторой долей металлической связи. В большей степени это относится к теллуридам, причем для металлов 1-й побочной группы все сказанное выражено в наибольшей мере. Так, степень ковалентности связи изменяется от 97 до 100% в ряду теллуридов меди, серебра, золота, и элементарного теллура [4]. Это обстоятельство в значительной мере отражается на поведении соединений в щелочных растворах. В отсутствие окислителей элементарный теллур переходит в раствор в основном в виде полителлурид-иона, теллурид золота AuTe_2 при температуре выше 150° распадается на металлическое золото и немедленно растворяющийся элементарный теллур. Теллуриды же серебра и меди вплоть до 250° не распадаются. В присутствии окислителя указанные соединения разлагаются и составлявшие их элементы окисляются до различных степеней окисления в зависимости от типа и концентрации окислителя. В частности, теллур окисляется до теллурит- или теллурад-иона. Продукты окисления металлов остаются в твердом состоянии. Суммарные уравнения окисления, например, окисью меди, и соответствующие изобарно-изотермические потенциалы приведе-

**Изобарно - изотермические потенциалы окисления теллуридов
окисью меди**

ΔG°_{298} исход- ного теллури- да	Реакция	ΔG°_{298} реакции (ккал./мо- ль)
- 8,0	$\text{Ag}_2\text{Te} + 4\text{CuO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	- 27,5
- 6,6	$\text{Cu}_2\text{Te} + 6\text{CuO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 4\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	- 33,1
- 3,5	$1/2\text{AuTe}_2 + 4\text{CuO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{Au} + \text{H}_2\text{O}$	- 34,0
- 0	$\text{Te} + 4\text{CuO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	- 35,4

Экспериментально эти процессы изучались нами в условиях повышенных температур (до 250°) и давлений (в автоклавах) при концентрации едкого натра до 3 н. [5-7]. В качестве окислителя для окисления элементарного теллура и теллуридов меди, серебра и золота была использована окись меди, для окисления теллурида серебра - газообразный кислород. Элементарный теллур и теллуриды меди и золота брались в виде прессованных образцов с измеренной геометрической макроповерхностью. Окисление теллурида серебра изучалось на прессованных, плавленных и порошкообразных (определенного класса крупности) образцах. Автоклавы имели устройства для изменения интенсивности перемешивания и отбора проб раствора. Твердые фазы анализировались рентгенофазовым и микроскопическим методами. Глубина превращения веществ была небольшая, при этом скорость окисления не изменялась во времени. Константы скорости окисления окисью меди не зависят от интенсивности перемешивания. При окислении теллурида серебра кислородом была достигнута интенсивность перемешивания, дальнейшее изменение которой уже не отражалось на скорости реакции. В табл. 2 приведены кинетические уравнения и кажущиеся энергии активации процессов окисления.

Остановимся на некоторых особенностях изученных реакций.

1. Обращает на себя внимание близость процессов окисления теллурида серебра окисью меди и газообразным кислородом при небольших его давлениях.

Результаты кинетических исследований окисления теллуридов

Исходные соединения	Интервал изменения температуры (°C)	Кажущая энергия активации (ккал/моль)	Кинетическое уравнение C_{O_2} [моль/л], C_{CuO} [моль/л]. K [г/атом Te/м ³ • сек]
Te прессованный	110 - 180	14,3	$K = 1,21 \cdot 10^3 \cdot e^{-7210/T} \cdot (2,40 + 0,44 \cdot C_{O_2} -) * 1,60 + 31,3 \cdot C_{CuO}) \pm 30\%$
LiTe ₂ прессованный	110 - 210	9,3	$K = 3,05 \cdot e^{-4700/T} \cdot (1,60 + 0,58 C_{O_2} -) \cdot (1,56 + 18,8 \cdot C_{CuO}) \pm 10\%$
Cu ₂ Te прессованный	110 - 210	4,6	$K = 4,17 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-2100/T} \pm 10\%$
Ag ₂ Te прессованный	120 - 250	15,4	$K = 1,95 \cdot 10^2 \cdot e^{-7760/T} \cdot C_{O_2} \pm 10\%$
Ag ₂ Te плавный, кислород	130 - 200	19,5	$K = 7,50 \cdot 10^5 \cdot e^{-9830/T} \cdot C_{O_2} \pm 10\%$
Ag ₂ Te порошок, кислород	120 - 175	14,1	$K = 6,32 \cdot e^{-7110/T} \cdot C_{O_2} \cdot P^{1/2}_{O_2} \pm 5\%$

В обоих случаях теллур окисляется лишь до теллурит-иона и переходит в раствор; зависимости скорости процесса от концентрации едкого натра и температуры близки, близки также и величины удельных скоростей окисления. На рис. 1 представлены зависимости концентраций растворенного кислорода за счет газообразного [8] и «активного» кислорода системы CuO_{aq}/Cu_2O_5 , за счет растворенной окиси меди [9] от температуры. Эти концентрации близки при давлении кислорода 3-4 атм. Действительно, это предельные давления кислорода, выше которых интенсивно протекает окисление теллурит-иона в теллурат-ион, и концентрация теллура в растворе резко падают. Можно предполагать, что в обоих случаях эффективно участвует в процессе одна и та же кислородсодержащая частица.

2. Интересно сравнить результаты окисления кислородом плавного порошкообразного образцов теллурида серебра при одинаковых условиях. За реагирующую поверхность в первом случае принимали измеренную поверхность образца, во втором -

рассчитанную из средней крупности частиц и шарообразной их формы. При 200° скорость окисления плавленого образца приблизительно в 200 раз выше, чем для порошкообразного.

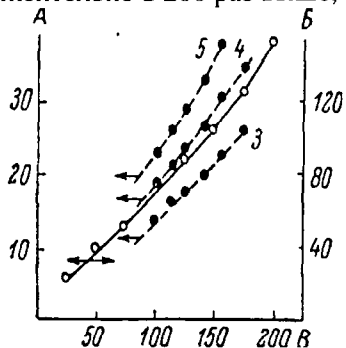


Рис. 1. Зависимость растворимости газообразного кислорода при 3 - 5 атм. и окиси меди в 1 н. щелочи от температуры.

А и Б - растворимости газообразного кислорода и окиси меди (г-моль/л) $\cdot 10^5$ соответственно, В - температура (°C). Цифры у кривых - давление (атм.).

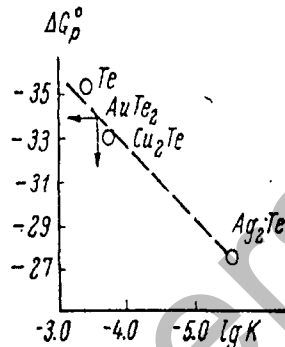


Рис. 2. Зависимость изобарно-изотермического потенциала (ккал./моль) окисления теллуридов от логарифмов удельной скорости $\lg K$ (г-атом Те/м²-сек.)

Расчет теоретического времени выщелачивания теллура из медноэлектролитного шлама дал 0,5 минуты из кинетического уравнения для плавленого образца и 90 минут - для порошкообразного. Практически шлам необходимо выщелачивать около 2-3 часов. Ясно, что измеренная поверхность плавленого образца значительно меньше реагирующей. В то же время поверхность, рассчитанная из средней крупности порошкообразных частиц, оказалась весьма близка к истинно реагирующей. Отсюда следует практический вывод, что для технологии выщелачивания большее значение имеют кинетические исследования на порошкообразных образцах. В реакциях, подобных обсуждаемым, весьма велика роль твердых продуктов. При окислении теллура и теллурида меди единственным твердым продуктом окисления является закись меди. При окислении теллуридов золота и серебра кроме закиси меди выделяются элементарные серебро и золото.

Наблюдения над кинетикой процессов показали, что лишь в

случае теллурида меди образуется очень плотная пленка закиси меди, процесс контролируется диффузией через этот слой. В остальных случаях пленка рыхлая, часто наблюдаются крупные, хорошо сформировавшиеся кристаллы закиси меди, и, как следствие, диффузия через слой продуктов реакции не играет заметной роли в контролирующих стадиях реакции.

4. В порядке уменьшения удельных скоростей реакций окисления соединения теллура располагаются в следующий ряд: Te , AuTe_2 , Cu_2Te , Ag_2Te . Этот ряд не соответствует принятому в литературе [10] ряду сродства теллура к металлам, согласно которому изученные халькогениды должны расположиться в ряд: Cu_2Te , Ag_2Te , AuTe_2 . Анализ истоков принятого в литературе ряда сродства металлов к теллуру привел нас к выводу, что он отражает не абсолютное, а лишь относительное сродство к теллуру по сравнению с серой. Абсолютное сродство должно соответствовать ряду энергий кристаллических решеток соответствующих соединений. Действительно, если взять диаграмму последовательности кристаллизации теллуридов, полученную на основе изучения месторождений и соответствующую изменениям энергии кристаллической решетки [11], то найденный нами ряд скоростей окисления теллуридов хорошо вписывается в эту диаграмму. Следовательно, должен быть пересмотрен принятый в литературе ряд сродства металлов к теллуру.

5. При изучении сравнительной скорости окисления теллуридов обращает на себя внимание также возможность корреляции между удельными скоростями окисления теллуридов окисью меди и изобарно-изотермическими потенциалами реакций.* Коррелируя изобарно-изотермические потенциалы реакций с логарифмами удельных скоростей реакций (рис. 2), мы оценили неизвестную величину свободной энергии образования теллурида золота. Изобарно-изотермические потенциалы реакции окисления и стандартный потенциал образования для AuTe_2 соответственно равны (-34.0 и -3.5 ккал./моль). Характерно, что величина свободной энергии образования также коррелирует со скоростью их окисления - разложения. В литературе известны суждения о прямой связи стандартной свободной энергии образования полупроводников с некоторыми физико-химическими

процессами в них. Так, устанавливается равенство энергий активации собственных носителей тока (ширина запрещенной зоны) стандартной свободной энергии образования полупроводника [12]. В одной из гипотез электропроводности полупроводниковых стекол [13] основным является положение о локальной диссоциации парноэлектронной химической связи. Можно предполагать, что диссоциация халькогенида, особенно в случае теллуридов металлов, играет важную роль в процессах разложения, окисления и растворения их в водных растворах. Процесс диссоциации их в водных растворах протекает в какой-то мере и в отсутствие окислителя. Так, теллурид золота в щелочных растворах разлагается, а элементарный теллур растворяется с образованием полителлурид-иона.

6. На основе всего сказанного отметим некоторые особенности предлагаемой нами схемы механизма реакций окисления теллуридов. Эта схема предполагает образование кислородсодержащей частицы на поверхности окисляемой частицы и диффузию ее через слой продуктов реакции как в случае окисления окисью меди, так и газообразным кислородом. Далее важной стадией является локальная диссоциация полупроводника на элементы. Как следствие этого твердые продукты реакции имеют двойное происхождение и размещение (в случае окисления окисью меди). Одни образуются из раствора на поверхности частицы, хорошо формируются и не дают заметного диффузионного торможения (закись меди). Другие образуются на основе кристаллической решетки самого окисляемого соединения и в зависимости от условий окисления могут приводить к значительному диффузионному торможению (например, внутренняя «маточная» закись меди при окислении теллурида меди) или не приводить к нему (металлические серебро и золото при окислении теллуридов серебра и золота). Выдвигаемая схема механизма реакций окисления теллуридов соответствует полученным результатам и позволяет ставить новые эксперименты для ее проверки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E Vaalei, ам, pag 2990248, 27 VI 1961
- [2] С. А. Букетов, М. З. Угорец, Х. И. Байкенов, Авт. свид. № 193076, 23 VI 1962
- [3] Е. И. Пономарева, Е. Г. Свирчевская, Тр. Инст. металлург. и обогащения АН КазССР, 1, 58 (1958)
- [4] С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд. СО АН СССР, Новосибирск (1962)
- [5] Е. А. Букетов, М. З. Угорец, О. Ю. Моисеевич, Тр. Инст. металлург. и обогащения АН КазССР, 9, 136 (1964)
- [6] Х. И. Байкенов, Б. А. Букетов, М. З. Угорец, Тр. Химико-металлург. инст. АН КазССР, 31, 30 (1967)
- [7] Х. И. Байкенов, Тр. Химико-металлург. инст. АН КазССР, 3, 129 (1967)
- [8] Основы металлургии. Металлургиздат, М., т. 1, ч. 2, 228 (1961)
- [9] К. М. Лхметов, Е. А. Букетов, М. З. Угорец, Тр. Химико-металлургич. инст. АН КазССР, 3, 119 (1967)
- [10] Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Геохимия редких элементов. Изд. «Наука», М., т. 1, (1964)
- [11] В. В. Щербина, Изв. АН СССР, Сер. геол., 5, 965 (1937)
- [12] С. А. Семенович, ДАН СССР, 158, 2, 442 (1964)
- [13] Химия твердого состояния. Изд. ЛГУ, Л., 5 (1965)

Статья поступила в Редакцию 22 июля 1969 г.

А. А. ФОТИЕВ, Е. А. БУКЕТОВ, Н. Х. ВАЛИХАНОВА и П.
МАЛЫШЕВ

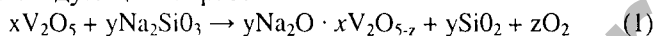
ОБРАЗОВАНИЕ ВАНАДИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $V_2O_5 - Na_2SiO_3$

В отечественной технологической практике производства ванадия и его соединений на стадии окислительного обжига ванадийсодержащих шлаков широкое применение в качестве солевой добавки получил сильвинит - $(Na, K) Cl$. Однако выделяющийся в результате процесса хлор при увеличении масштаба производства в сильной степени отравляет атмосферу, в связи с чем необходима организация системы очистки. Это обстоятельство поставило перед исследователями задачу замены сильвинита такой солевой добавкой, при взаимодействии которой с пятиокисью ванадия не образуется токсичных газов. Одним из принципиально возможных технологических вариантов при соответствующей аппаратурной разработке является применение в качестве натрирующего агента силиката натрия [1] - отхода алюминиевого производства. При использовании силиката натрия в качестве добавки к заводским шлакам получены достаточно прочные гранулы, поступающие на обжиг, где обеспечивается высокая степень извлечения ванадия (92 - 96%), в том числе в водорастворимую форму до 90% при температурах 600 - 650°. В связи с этим в настоящей работе освещены вопросы фазового состава, термодинамической характеристики, термических свойств системы $V_2O_5 - Na_2SiO_3$, а также химизма и механизма твердофазного взаимодействия между компонентами, протекающего в данной системе.

Фазовый состав. Рентгенографическое исследование (УРС - 50ИМ) продуктов реакции пятиокиси ванадия с метасиликатом натрия при нагревании до 600° показало, что в зависимости от взятого соотношения исходных реагентов образуются кислородные ванадиевые соединения, существующие в

условиях атмосферы воздуха в системе $V_2O_5-NaVO_3$ [2]. В области высоких концентраций пятиокси ванадия, как следует из рис. 1, найдены ванадиевые бронзы, при 75-95% $V_2O_5 - NaV_6O_{15}$, при 60-70% $V_2O_5 - Na_2O_5O_{13,3}$. В области 50-60% V_2O_5 зафиксировано образование метаванадата натрия. Во всех случаях продуктом реакции является SiO_2 в форме α -кристобалита. Каких-либо тройных кислородных соединений, содержащих атомы ванадия, кремния и натрия, не обнаружено.

Схематически изучаемое взаимодействие можно представить следующим образом:



Следовательно, поведение метасиликата натрия при высокотемпературном взаимодействии с пятиокисью ванадия до 50 мол. % V_2O_5 аналогично щелочи с той лишь разницей, что одним из продуктов реакции является окись кремния.

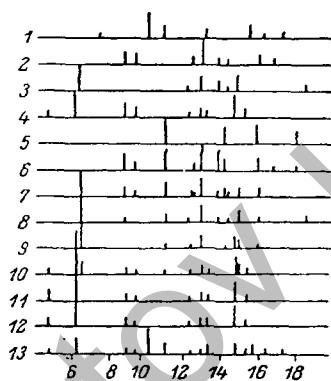


Рис. 1. Штрихдиаграммы рентгено-фазового анализа.

1- V_2O_5 , 2- $NaVO_3$, 3- $Na_2V_5O_{13,3}$,
4- NaV_6O_{15} , 5- SiO_2 (α -кристобалит);
продукты взаимодействия
 Na_2SiO_3 с V_2O_5 , содержащие
 V_2O_5 (%): 6-50, 7-60, 8 -70, 9-75,
10 -80, 11 -85, 12 -90, 13 -95.

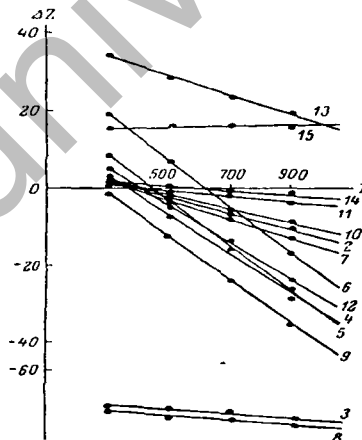
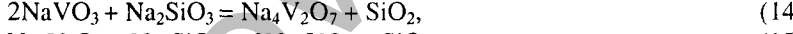
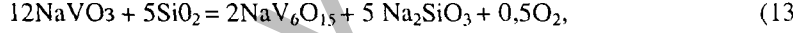
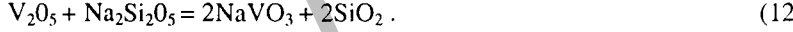
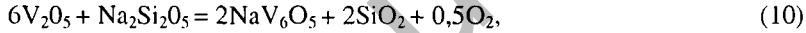
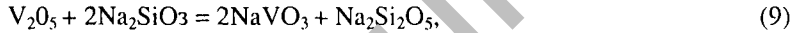
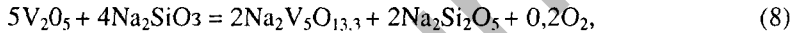
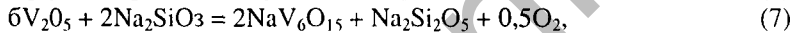
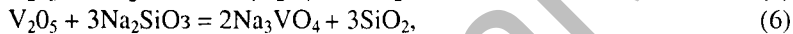
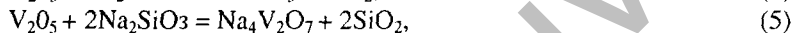
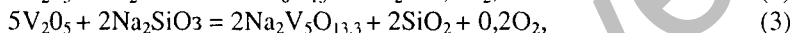
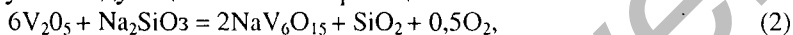


Рис. 2. Термодинамический анализ реакций, возможных в системе $V_2O_5-Na_2SiO_3$.

ΔZ - изобарно-изотермический потенциал (ккал./моль), T - температура ($^{\circ}K$). Цифры у кривых - номера реакций.

Термодинамический расчет. Ввиду отсут-

ствия работ, посвященных экспериментальным определениям стандартных величин энтальпии и энтропии ванадиевых бронз $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ и $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$, эти значения оценены с помощью сравнительных методов расчета. Путем сопоставления зависимости изменения энтальпии от ионного радиуса катиона ванадиевых бронз второй группы [3] определены значения $\Delta H^0_{\text{NaV}_6\text{O}_{15}} = -400$ ккал./моль и $S^0_{\text{NaV}_6\text{O}_{15}} = 205$ э. е. Для бронзы $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ методом, описанным ранее, [4] получены соответствующие значения $\Delta H^0_{\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}} = -1250$ ккал./моль и $S^0_{\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}} = 157$ э.е. Термодинамические характеристики взяты для ванадатов натрия из работы [5], для остальных соединений - из справочника [6]. Термодинамическому анализу в области температур 298 - 900°K подвергнуты следующие основные реакции:



Как следует из полученных данных (рис. 2), приведенных для удобства сопоставления к 1 молю пятиоксида ванадия, в системе $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$ из исходных компонентов термодинамически благоприятно образование ванадиевых бронз [реакции (2), (3)], метаванадата натрия [реакция (4)] и пированадата натрия [реакция (5)] в широком интервале температур. Выше 600° K протекает реакция (6) получения ортованадата натрия. В качестве промежуточных продуктов могут образоваться силикаты натрия, существующие в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$, например дисиликат натрия - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [реакции (7)-(9)], который активно участвует в образовании ванадиевых соединений [реакции (10)-

(12)]. Следует отметить, что метаванадат натрия не взаимодействует с двуокисью кремния [реакция (13)] и наоборот, метасиликат натрия в присутствии кислорода воздуха реагирует с ванадиевой бронзой $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ с образованием метаванадата натрия. В ходе последовательного превращения метаванадата натрия (в пределах ошибки расчета) с крайне незначительной вероятностью реагирует с метасиликатом натрия [реакция (14)]. Дальнейшее взаимодействие пированадата с метасиликатом натрия [реакция (15)] невозможно.

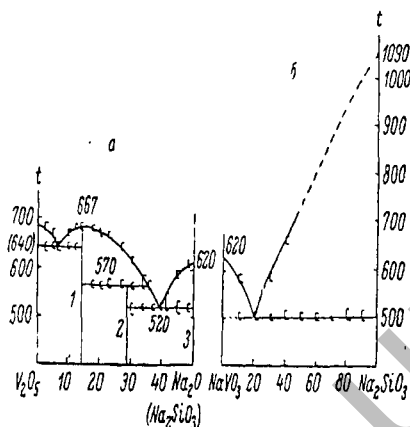


Рис. 3. Диаграммы плавкости систем V_2O_5 - NaVSiO_3 (а) и NaVO_3 - Na_2SiO_3 (б). T - температура ($^{\circ}\text{C}$).

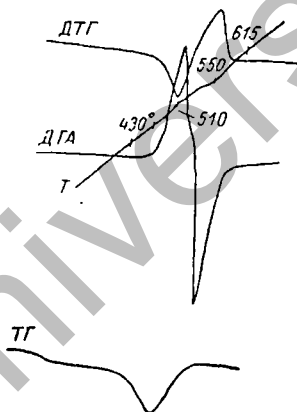


Рис. 4. Дериватографический анализ смеси V_2O_5 с Na_2SiO_3 (1:1).

Условия съемки: $T=900^{\circ}$, ДТА, ДТГ-1/10, ТГ 2.0, скорость нагревания $10^{\circ}/\text{мин.}$, навеска 0.5г.

Термические свойства. В результате термографического исследования (скорость нагревания 10° в минуту, эталон Al_2O_3) предварительно сплавленных смесей Na_2SiO_3 с V_2O_5 (до 50 мол. %) установлено полное соответствие температур фазовых превращений (рис. 3, а) с системой V_2O_5 - NaVO_3 [2]. Таким образом, образующаяся в смеси в результате реакций (2)-(4) двуокись кремния, по-видимому, играет роль твердого инертного разбавителя. Выполненный в тех же условиях термический анализ системы NaVO_3 - Na_2SiO_3 (рис. 3, б) показал

на образование простой эвтектики при 20 мол. % Na_2SiO_3 с т. пл. 500°C . Однако в результате рентгенофазового анализа продуктов нагревания отмечено появление небольшого количества \square -кристобалита, что указывает на протекание реакции (14) с незначительной скоростью и согласуется с выводами термодинамического расчета.

Дериватографический анализ (скорость нагревания 10° в минуту, навеска 0.5 г, ТГ - 20, ДТГ, ДТА - 1/10, $T = 900^\circ$) смеси V_2O_5 с Na_2SiO_3 в молярном соотношении 1:1, приведенный на рис. 4, показал, что уменьшение массы навески происходит при 430° , максимальная скорость изменения массы достигается при $500 - 510^\circ\text{C}$, т. е. при этих температурах протекают реакции (2), (3). Эндотермический эффект $520 - 615^\circ\text{C}$ соответствует плавлению эвтектической жидкой фазы, причем частично образовавшаяся ванадиевая бронза окисляется с увеличением массы навески. Предшествующий экзотермический эффект можно объяснить окислением бронзы в твердой фазе. Следовательно, зафиксированное уменьшение массы навески является суммарным эффектом, с одной стороны, образования бронзы, с другой - ее последующего окисления.

Кинетика взаимодействия. Исследование кинетики взаимодействия V_2O_5 с Na_2SiO_3 осуществлено для смеси с соотношением компонентов по реакции (4). Определение кинетических закономерностей взаимодействия проведено по накоплению продукта реакции SiO_2 . Из рис. 5 следует, что взаимодействие начинается около 400°C и наиболее полно протекает при $550 - 600^\circ\text{C}$. В ходе дальнейшего нагревания обнаруживается экстремальный характер образования SiO_2 . По-видимому, выше температуры плавления NaVO_3 часть SiO_2 в данных условиях переходит в растворимое состояние и тем более, чем выше температура. Как показали химический и рентгенографический фазовые анализы (рис. 6), пятиокись ванадия при низких температурах в начальный момент реагирует с Na_2SiO_3 с образованием ванадиевой бронзы $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ и затем, $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13}$ [реакции (2), (3)]. При температурах $600-700^\circ\text{C}$ вначале образуется смесь $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13.3}$ и NaVO_3 , затем ванадиевая бронза реагирует и переходит в метаванадат натрия.

Полученные результаты исследования системы $V_2O_5 - Na_2Si_3$ позволяют объяснить данные технологических опытов по обжигу Чусовского ванадийсодержащего шлака с добавками метасиликата натрия, проведенных в ХМИ АН Казахской ССР.

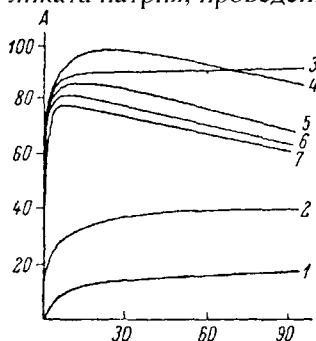


Рис. 5. Кинетика образования нерастворимого α -кристобалита при взаимодействии V_2O_5 с Na_2SiO_3 (1:1) при различных температурах. А - степень образования SiO_2 (%), Б - время (мин.). Температура ($^{\circ}C$): 1 - 400, 2 - 500, 3 - 550, 4 - 600, 5 - 700, 6 - 800, 7 - 900.

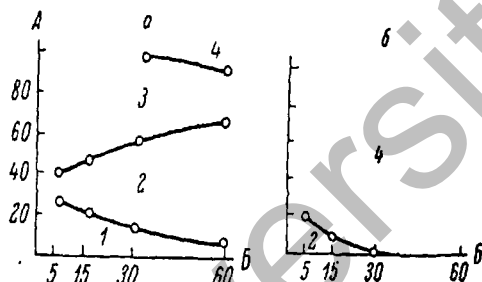


Рис. 6. Фазовый анализ ванадийсодержащих продуктов в смеси V_2O_5 с Na_2SiO_3 (1:1), выдержанных различное время при температурах 400 (а) и 600 $^{\circ}$ (б). А - содержание продукта (%), Б - время (мин.). 1 - NaV_6O_{15} , 2 - $Na_2V_2O_{13}$, 3 - V_2O_5 , 4 - $NaVO_3$.

Небольшое извлечение соединений ванадия при кислотном выщелачивании (7% H_2SO_4) зафиксировано после обжига смеси шлака и силиката натрия, добавленного из расчета стехиометрического соотношения, при температурах 400 - 500 $^{\circ}C$. В этом случае ванадий в окисленном шлаке после взаимодействия с Na_2SiO_3 находится в форме соединений кислородных ванадиевых бронз (преимущественно $Na_2V_5O_{13,3}$), которые не реагируют с водой и растворяются лишь в кислых средах. С повышением температуры эти бронзы окисляются, и после реакции из них последовательно образуется метаванадат натрия, максимальное извлечение которого в водную фракцию достигается при температуре обжига около 700-750 $^{\circ}C$.

Сопоставление технологических данных, полученных в

единых методических условиях при добавлении к шлаку силивинита или сульфата натрия, показало на определенные преимущества силиката натрия как со стороны более высокой степени извлечения, так и отсутствия газовыделения при обжиге. В связи с этим метасиликат натрия можно рекомендовать как активный реагент для образования ванадиевых соединений натрия в технологической практике.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования фазового состава показано, что в системе $V_2O_5 - Na_2SiO_3$ возможно образование $NaVO_3$, ванадиевых бронз типа NaV_6O_{15} , $Na_2V_5O_{13,3}$ и SiO_2 (α -кристобалита).

2. Построена диаграмма состояния системы $V_2O_5 - Na_2SiO_3$ (до 50 мол. % Na_2Si_3), которая соответствует двойной диаграмме $V_2O_5 - NaVO_3$. В системе $NaVO_3 - Na_2SiO_3$ установлено образование простой эвтектики, плавящейся при температуре $500^\circ C$.

3. При исследовании кинетики взаимодействия найдено, что образование $NaVO_3$ и SiO_2 протекает наиболее полно в интервале температур $550 - 600^\circ C$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. П. Малышев, И. В. Егорова, Е. А. Букетов. Авт. свид. № 283587.
- [2] М. П. Глазырин, А. А. Фотиев. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 4, 82 (1968).
- [3] В. Л. Волков. Автореф. канд. дисс. УФАН СССР, Свердловск (1969).
- [4] Г. М. Матвеев. Изв. вузов, Хим. и хим. технолог., 2, 135 (1958).
- [5] Б. В. Слободин. Тр. Инст. хим. УФАН СССР, «Физико-химические исследования соединений редких тугоплавких элементов», 9, 51 и 71 (1966).
- [6] Справочник. Термодинамические свойства неорганических веществ. Атомиздат, М. (1965).

УДК546.881

Статья поступила в Редакцию
7 октября 1970 г.

Е.А. БУКЕТОВ, А.Н. ПОЛУКАРОВ, С.М. ИСАБАЕВ, М.И. ЖАМБЕКОВ

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АРСЕНАТОВ НАТРИЯ

Сведения о термической устойчивости арсенатов натрия и их синтезе твердофазным взаимодействием гидроокиси или карбоната натрия с пятиокисью мышьяка весьма ограничены. Метаарсенат натрия плавится при 615° [1], а ортоарсенат претерпевает полиморфные превращения при 390 и 470° [2].

Арсенаты вначале получали из раствора взаимодействием стехиометрических количеств гидроокиси натрия и пятиокиси мышьяка. После упаривания растворов и выдержки солей над серной кислотой выделены кислые одно- и двузамещенные арсенаты натрия - $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и ортоарсенат натрия - $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [3].

Для выяснения температур и характера превращений арсенатов использовали термографический, химический, рентгеноструктурный и кристаллооптический методы анализа. Кривые нагревания записывались на пирометре Курнакова ФРУ-64 при скорости подъема температуры $8-10$ град/мин. Эталонем служила прокаленная окись алюминия. Навеску (1 г) помещали в корундовый тигель диаметром 16 мм, замер температуры производили платино-платинородиевой термопарой.

На термограмме однозамещенного гидроарсената натрия (рис. 1, а) имеются эндозффекты при $60 - 220$, $270 - 330$ и $600 - 615^\circ$, соответствующие удалению кристаллизационной воды, разложению соли по реакции $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \rightarrow \text{NaAsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ и плавлению образовавшегося метаарсената.

Двузамещенный арсенат натрия (рис. 1, б) обезвоживается при $60 - 125^\circ$ и разлагается в интервале $200 - 250^\circ$:



Эндозффекты при 680 и 815° , ранее неизвестные, соответствуют полиморфному превращению и плавлению пироарсената, что

подтверждается обратной записью и химическим анализом. При дальнейшем нагревании до 1000° соль не претерпевает изменений.

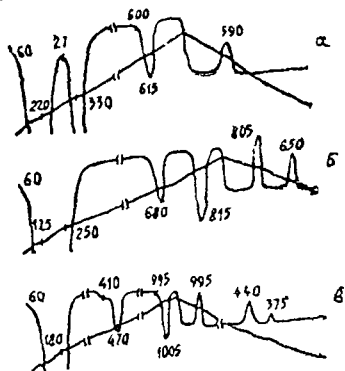


Рис. 1. Термограммы: а — $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; в — $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Химический состав безводных арсенатов натрия

Соль	Теоретическое содержание, %		Содержание по анализу, %		Атомное соотношение по анализу	
	Na	As	Na	As	Na	As
Метаарсенат NaAsO_4	15,75	51,37	15,86	51,8	1,00	1
Пироарсенат $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$	26,00	42,37	26,24	42,65	2,02	1
Ортоарсенат Na_3AsO_4	33,18	36,06	32,95	35,67	3,01	1

Двенадцативодный ортоарсенат натрия (рис. 1, в) теряет кристаллизационную воду при 60-180° с образованием $\alpha\text{-Na}_3\text{AsO}_4$, который при 390-410° переходит в (α -форму, а при 450-470° - в устойчивую γ -модификацию. Эндозэффект плавления соли при 995-1005° установлен нами впервые.

Химический состав и рентгенограммы мета-, пиро- и ортоарсенатов натрия, полученных после выдержки исходных солей при 350°, представлены в таблице и на рисунке 2.

На рентгенограммах отсутствуют линии исходных гидроксида натрия и пентоксида мышьяка, и вместе с тем они отличаются друг от друга. Просмотр под микроскопом показал, что эти соли представлены монофазами.

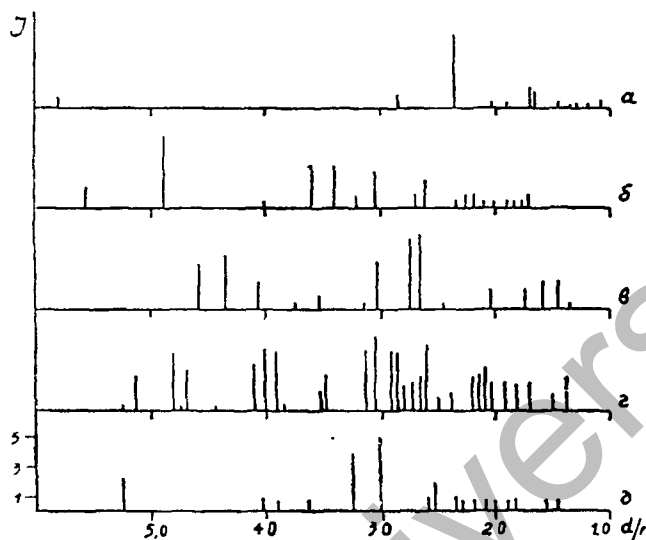


Рис. 2. Штрихрентгенограммы: а — NaAsO_2 ; б — $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$; в — Na_3AsO_4 ; г — As_2O_5 ; д — NaOH .

С целью изучения характера твердофазного взаимодействия пятиоксида мышьяка с гидроокисью и карбонатом натрия, а также возможности синтеза арсенатов таким способом сняты термограммы указанных смесей и исходных веществ. На термограмме гидроокиси натрия (рис. 3, а) наблюдаются эндоэффекты при 290 и 315° , соответствующие ее полиморфному превращению и плавлению [4]. Карбонат натрия (рис. 3, б) претерпевает полиморфные превращения и при 850° плавится [4]. Пятиокись мышьяка (рис. 3, в), полученная окислением трехоксида азотной кислотой, при $180 - 210^\circ$ теряет кристаллизационную воду, а при $700 - 740^\circ$ плавится и разлагается на трехокись и кислород [5].

На термограммах смесей пятиоксида мышьяка с едким натром (рис. 3, г, д, е) экзоэффекты при $35 - 80^\circ$ отвечают образованию арсенатов. В зависимости от молярного соотношения щелочи и пятиоксида в основном образуется соответствующая соль с примесью других арсенатов.

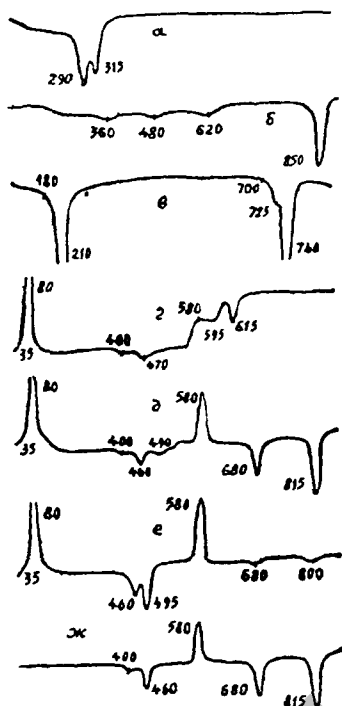


Рис. 3. Термограммы: а — NaOH; б — Na₂CO₃; в — As₂O₅; г — 2NaOH · As₂O₅; д — 4NaOH · As₂O₅; е — 6NaOH · As₂O₅; ж — NaAsO₃ · Na₃AsO₄.

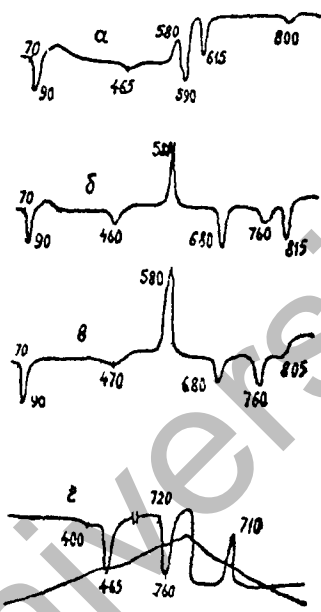


Рис. 4. Термограммы смесей: а — Na₂CO₃ · As₂O₅; б — 2Na₂CO₃ · As₂O₅; в — 3Na₂CO₃ · As₂O₅; г — Na₂CO₃ · Na₃AsO₄.

Эндоэффекты при 400 и 470° относятся к полиморфным превращениям ортоарсената. Четкий экзоэффект при 580° соответствует взаимодействию ортоарсената с метаарсенатом по схеме: $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaAsO}_3 = \text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$, что подтверждается снятием термограммы смеси чистых солей (рис.3, ж). Наибольшая величина этого эффекта отмечается на термограмме смеси NaOH : As₂O₅ = 6 : 1 (рис. 3, е). На этой же термограмме наблюдается глубокий эндоэффект при 470-495°, который одновременно соответствует полиморфному превращению ортоарсената и разложению химического соединения 2NaOH - Na₃AsO₄ [6]. На смесях NaOH : As₂O₅ = 2 : 1 и 4 : 1 (рис. 3, г, д) проявляются эффекты, аналогичные для мета- и пироарсенатов натрия.

Взаимодействие соды с пятиокисью (рис. 4, а, б, в), взятой с

молярным отношением 1 : 1; 2 : 1 и 3 : 1, протекает с эндоэффектом при 70-95° с образованием преимущественно соответствующих арсенатов. Характер термограмм в дальнейшем в основном подобен взаимодействию пятиокси мышьяка с едким натром. Только в смесях $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{As}_2\text{O}_5 = 2 : 1$ и $3 : 1$ (рис. 4, б, в) при 760° наблюдается эндоэффект, отвечающий плавлению эвтектической смеси Na_2CO_3 и Na_3AsO_4 . Образование эвтектики подтверждается термографической записью смеси соды и арсената натрия (рис. 4, г), визуальным наблюдением и химическим анализом. На кривой охлаждения смеси также наблюдается экзоэффект при 710°, соответствующий затвердеванию эвтектики.

Таким образом, проведенным исследованием установлено поведение арсенатов натрия при нагревании и показана возможность твердофазного синтеза этих соединений из соответствующих смесей пятиокси мышьяка и карбоната или едкого натра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Ч. II. Л., «Химия», 1970, стр. 1394.
2. Palazzi Marcel et Remy Francis. Polymorphisme des arseniates et des phosphates trisodique anhydres. «Bulletin de la chimique Societe de France», 1971, № 8, p 2795 - 2798.
3. Mellor J. W. A comprehensive treatise on inorganic and teoretical chemistry, Vol. 9. London - New - York - Toronto. 1933, p. 150 - 153.
4. Rossini F. D. Selected values of chemical thermodynamic properties. Washington, National Bureau of standards. 1952, p. 448, 468.
5. Полукаров А. М., Махметов М. Ж., Букетов Е. А. О диссоциации мышьякового ангидрида «Ж. физ. химии», 1971, т. XLV, 10, стр. 2688.
6. Лоскутов Ф. М. Металлургия свинца. М., Металлургиздат, 1965, стр 325.

РЕЗЮМЕ

Химиялык және дифференциалды термиялык анализ әдістерін пайдалану арқылы натрий арсенаттарының термиялык тұрақтылығы зерттелген. Мышьяк ангидридінің натрий тотығы гидраты және карбонатымен әрекеттесуі корсетілген.

М. ШАРИПОВ, М. З. УГОРЕЦ, Е. А. БУКЕТОВ

ТЕРМОХИМИЯ ЧАСТИЧНО ГИДРАТИРОВАННОЙ ОКИСИ МЕДИ

Микрокалориметрическим методом изучены термохимические свойства гидратированной окиси меди. Обнаружена определяющая роль структурно связанной воды в процессе образования фаз с избыточной энтальпией.

Известно [1, 2], что при дегидратации гидроокисей металлов полное удаление воды из кристаллической решетки достигается при температурах, значительно превышающих термодинамические или кинетические температуры основного процесса. Авторы работы [2] показали, что в случае частично гидратированной окиси кобальта содержание воды определяется термодинамическими факторами - температурой и давлением.

Факты неполной дегидратации гидроокиси меди в щелочных растворах [3] и на воздухе [4, 5] вплоть до 300 - 400° (температура дегидратации, определенная дифференциально-термическим анализом, 130 - 180° [6 - 8] в свое время приводили исследователей к выводу о существовании либо твердых растворов гидроокиси и окиси меди [3], либо промежуточных гидратов ($\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 > n > 1/8$)). Однако позднее с помощью рентгенофазового анализа частично гидратированные продукты были идентифицированы как окись меди. В связи с этим представляет определенный интерес получение термодинамической, в частности, термохимической характеристики частично гидратированной окиси меди. Это тем более необходимо, что подобные исследования практически отсутствуют и для других металлов. Отметим, что приводимое в литературе значение ΔH_{298}^0 , ккал / моль, для окиси меди колеблется в интервале от - 33,02 до - 38,40 (наиболее достоверное - $37,20 \pm 0,1$ [9, 10]), а для гидроокиси меди составляет - 107,2 [11].

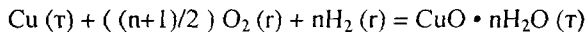
n	ΔH_1 , ккал/моль	ΔH_{298}^0 ккал/моль CuO nH ₂ O	ΔH_{298}^0 ккал/моль CuO
Исходная Cu(OH) ₂			
1.07	- 14,40	- 112,2	- 39,13
CuO· nH ₂ O			
0,62	- 14,63	- 80,66	- 38,76
0,57	- 14,51	- 77,48	- 38,87
0,47	- 15,77	- 69,42	- 37,62
0,35	- 16,27	- 60,27	- 36,78
0,28	- 17,02	- 55,64	- 36,34
0,26	- 17,29	- 53,72	- 36,10
0,17	- 17,67	- 47,28	- 35,69
0,16	- 17,49	- 46,66	- 35,83
0,12	- 17,57	- 43,17	- 35,80
0,11	- 17,58	- 43,30	- 35,79
0,08	- 17,63	- 41,22	- 35,75
Активная CuO			
0,05	- 18,03	- 38,77	- 35,38
Неактивная CuO			
0,00	- 16,15	--	- 37,23

* Для стехиометрической гидроокиси меди (при этой же величине ΔH_1) ΔH_{298}^0 составляет - 107,23 ккал/моль.

Экспериментальная часть

В данной работе исследованы активная и неактивная формы окиси меди [11], близкая к стехиометрической кристаллическая гидроокись меди и продукты ее дегидратации в растворах едкого натра (до 3 н.) в интервале 40 - 70°C после установления равновесия. Все препараты отмывали и высушивали при 105° до постоянного веса, после чего они имели состав, приведенный в таблице. По данным рентгенофазового анализа продукты с $n < 0,5$ представляют собой окись меди - тенорит.

Калориметрические измерения проводили в автоматическом дифференциальном микрокалориметре системы Тиана - Кальве с максимальной чувствительностью $2 \cdot 10^{-6}$ кал/сек • мм (с точностью ~0,5%) при 25° С. Определяли выделение тепла при растворении 0,01 г навески в 1-2 г раствора H₂SO₄. Каждый опыт повторяли 2-4 раза. Величину энтальпии образования ΔH гидратированной окиси меди.



определяли по циклу:

$$\begin{aligned} \text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}(\tau) &= (1+a) \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot b\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \\ &= \text{CuSO}_4 \cdot a\text{H}_2\text{SO}_4(b+n+1) \text{H}_2\text{O}(\text{ж}), \Delta H_1 \end{aligned}$$

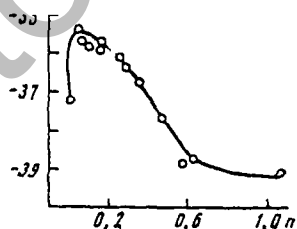
$$\begin{aligned} \text{CuO}(\tau) + n\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + (1+a) \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot b\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \\ = \text{CuSO}_4 \cdot a\text{H}_2\text{SO}_4(b+n+1) \text{H}_2\text{O}(\text{ж}), \Delta H_2 \end{aligned}$$

$$\text{CuO}(\tau) + n\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = (\text{CuO}(\tau) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})), \Delta H_3$$

$$\text{Cu}(\tau) + 1/2 \text{O}_2(\tau) = \text{CuO}(\tau), \Delta H_4$$

$$n\text{H}_2(\tau) + \frac{n}{2} \text{O}_2(\tau) = n\text{H}_2\text{O}(\text{ж}), n\Delta H_5$$

Для уточнения величины энтальпии образования используемой нами безводной неактивной окиси меди (ΔH_4 для $\text{CuO}(\tau)$) дополнительно определяли теплосодержание растворов сернокислой меди в серной кислоте по теплотам смешения растворов CuSO_4 и H_2SO_4 с известными теплосодержаниями. Величина ΔH_4 $\text{CuO}(\tau)$ составила - 37,23 ккал/моль. Для определения ΔH_1 и ΔH_2 брали 5 - 8-кратный избыток 1н. раствора H_2SO_4 . Величина ΔH_3 (теплота смачивания CuO неактивной водой) для указанных навесок оказалась за пределами чувствительности прибора. Значение ΔH_5 принято равным -68,32 ккал/моль [9]. Полученные данные приведены в таблице. Зависимость энтальпии образования $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от содержания воды в значительной степени нивелируется вкладом последней. Более четкой энергетической характеристикой окиси меди в промежуточных ее гидратах является «приведенная» энтальпия образования, т. е. $\Delta H - n\Delta H_5$ (последняя колонка таблицы, рисунок).



Зависимость приведенной энтальпии образования окиси меди от содержания воды

Обсуждение результатов

Из полученных результатов следует два важных вывода. Во-первых, величина ΔH_{298}^0 меняется не по прямой, соединяющей уровни энтальпии гидроокиси и неактивной окиси меди. Во-вторых, в процессе дегидратации величина «приведенной» энтальпии окиси меди проходит через максимум (при $0,05 < n < 0,20$) и далее падает до величины, характерной для неактивной CuO ($n = 0,00$). Кристаллическая решетка соединения в процессе превращения приобретает определенный избыток теплосодержания, прежде чем произойдет образование термодинамически устойчивой фазы, в данном случае неактивной окиси меди. Из полученных данных следует, что в процессе образования фаз с избыточной энтальпией исключительную роль играет структурно связанная вода. Она способствует «замораживанию» искаженной структуры окиси меди и в связи с этим «аккумуляции» избыточного теплосодержания. Максимум теплосодержания в нашем случае достигается при содержании воды $\sim 0,05$ моля. Удаление этой воды приводит к быстрому переходу в стабильную в термодинамическом смысле неактивную форму окиси, т. е. к «срывной» кристаллизации, наступающей после основной дегидратации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, «Мир», М., 1969.
2. В.Б.Глушкова, Я.Г.Щербакова, Докл. АН СССР, 197, 377, 1971.
3. E.Mutter, Z. phys. Chem., 105, 73, 1923.
4. P.Sabotter, Compt. rend., 125, 101, 1897.
5. L.Losana, Gazz. Chem., 53, 75, 1923.
6. M.O Bindei, Compt. rend. 209, 1995, 1939.
7. М.З.Угорен, Е.А.Букетов, К.М.Алметов, Ж. неорган. химии, 13, 1525, 1968.
8. Х.М.Карапетьяни, М.Л.Карапетьяни, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, «Химия», М., 1968.
9. Я.И.Герасимов, А.Н.Крестовников, А.С.Шахов, Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. II, М., 1961.
10. O.Kubaschewski, E. Evans, C.V.Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 4-th Ed. Oxford-London, 1967.
11. М.З.Угорен, К.М.Алметов, Д.Аргинбаев, З.П.Ундасынова, Тр. Химико-металлургического ин-та АН КазССР, «Наука», Алма-Ата, 1972, стр. 24.
Химико-металлургический институт Академии наук КазССР Караганда
Поступила 12 V 1972

М. З. УГОРЕЦ, О. И. СЕМИНА, Е. А. БУКЕТОВ

ДИАГРАММА φ - pH ДЛЯ СИСТЕМЫ $Ag_2Se - H_2O$

Селенид серебра - одно из наиболее распространенных соединений селена в земной коре. В медеэлектролитном шламе - основном промежуточном продукте, концентрирующем селен, 80 - 90 % его также находится в форме селенида серебра [1 - 3]. Это соединение отличается повышенной устойчивостью к гидротермальному окислению [4, 5]. Для термодинамического анализа возможных превращений селенида серебра в контакте с водой в зависимости от pH, температуры, окислительно-восстановительного потенциала среды и концентрации растворенных частиц целесообразно использование диаграммы φ - pH системы $Ag_2Se - H_2O$. Однако в доступной литературе сведений о ней нами не найдено.

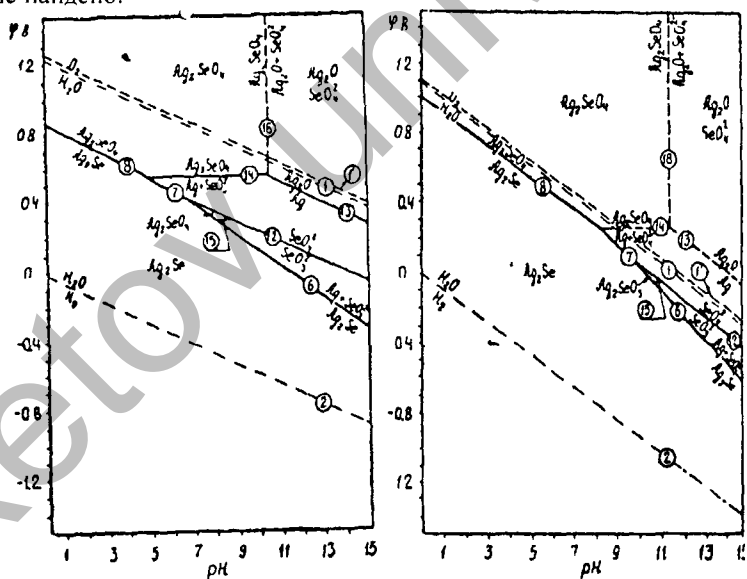


Рис. 1 Диаграмма φ -pH для $Ag_2Se - H_2O$ при 25°C. Рис. 2. Диаграмма φ -pH для $Ag_2Se - H_2O$ при 200°C.

При построении данной диаграммы мы использовали общие методы, рекомендуемые в работе [6]. Зависимости φ - pH рассчитаны и

построены для температур 25 (рис. 1), 100 и 200°C (рис 2) при условной активности селена 0,1 М. В расчетах учтены следующие возможные реакции

- 1) $2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{O}_{2(г)} + 4\text{H}^+_{(ж)} + 4\text{e}$,
- 2) $\text{H}_2(г) \rightleftharpoons \text{H}^+_{(ж)} + 2\text{e}$;
- 3) $\text{Ag}_2\text{Se}_{(ТВ)} + 2\text{OH}^-_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}_{(ТВ)} + \text{Se}^0_{(ТВ)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2\text{e}$;
- 4) $\text{Ag}_2\text{Se}_{(ТВ)} + 8\text{OH}^-_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}_{(ТВ)} + \text{SeO}^{2-}_{3(ж)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 6\text{e}$;
- 5) $\text{Ag}_2\text{Se}_{(ТВ)} + 10\text{OH}^-_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}_{(ТВ)} + \text{SeO}^{2-}_{4(ж)} + 5\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 8\text{e}$;
- 6) $\text{Ag}_2\text{Se}_{(ТВ)} + 2\text{OH}^-_{(ж)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^0_{(ТВ)} + \text{SeO}^{2-}_{3(ж)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 4\text{e}$;
- 7) $\text{Ag}_2\text{Se}_{(ТВ)} + 8\text{OH}^-_{(ж)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^0_{(ТВ)} + \text{SeO}^{2-}_{4(ж)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 6\text{e}$;
- 8) $\text{Ag}_2\text{Se}_{(ТВ)} + 8\text{OH}^-_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{SeO}_{4(ТВ)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 8\text{e}$;
- 9) $\text{Ag}_2\text{Se}_{(ТВ)} + 2\text{OH}^-_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}_{(ТВ)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + \text{Se}^{2-}_{(ж)}$;
- 10) $\text{Se}^0_{(ТВ)} + 6\text{OH}^-_{(ж)} \rightleftharpoons \text{SeO}^{2-}_{3(ж)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 4\text{e}$;
- 11) $\text{Se}^0_{(ТВ)} + 8\text{OH}^-_{(ж)} \rightleftharpoons \text{SeO}^{2-}_{4(ж)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 6\text{e}$;
- 12) $\text{SeO}^{2-}_{3(ж)} + 2\text{OH}^-_{(ж)} \rightleftharpoons \text{SeO}^{2-}_{4(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2\text{e}$;
- 13) $2\text{Ag}^0_{(ТВ)} + 2\text{OH}^-_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}_{(ТВ)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2\text{e}$;
- 14) $2\text{Ag}^0_{(ТВ)} + \text{SeO}^{2-}_{4(ж)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{SeO}_{4(ТВ)} + 2\text{e}$;
- 15) $2\text{Ag}^0_{(ТВ)} + \text{SeO}^{2-}_{3(ж)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{SeO}_{3(ТВ)} + 2\text{e}$;
- 16) $\text{Ag}_2\text{O}_{(ТВ)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+_{(ж)} + 2\text{OH}^-_{(ж)}$;
- 17) $\text{Ag}_2\text{O}_{(ТВ)} + \text{SeO}^{2-}_{3(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{SeO}_{3(ТВ)} + 2\text{OH}^-_{(ж)}$;
- 18) $\text{Ag}_2\text{O}_{(ТВ)} + \text{SeO}^{2-}_{4(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{SeO}_{4(ТВ)} + 2\text{OH}^-_{(ж)}$;
- 19) $\text{SeO}^{2-}_{4(ж)} + \text{H}^+_{(ж)} \rightleftharpoons \text{HSeO}^-_{4(ж)}$;
- 20) $\text{Ag}_2\text{SeO}_{4(ТВ)} + \text{H}^+_{(ж)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+_{(ж)} + \text{HSeO}^-_{4(ж)}$.

Окислительно-восстановительные потенциалы рассчитаны по уравнению

$$\varphi_I = \varphi^0_I + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Па}_{ox}}{\text{Па}_{red}},$$

где φ_I - потенциал полуэлемента относительно стандартного водородного электрода, в; φ^0_I - стандартный потенциал полу элемента; R - газовая постоянная; F - число Фарадея; T - температура реакции; n - число электронов; Па_{ox} и Па_{red} - произведение активностей веществ, участвующих в полуреакции. Стандартные потенциалы полуэлементов определены по уравнению

$$\varphi^0_I = \frac{\Delta G^0_{T \text{ реакции}}}{nF}$$

Значения свободной энергии реакций при температуре T рассчитаны по формуле уравнению Темкина и Шварцмана [7].

Для реакций, не сопровождаемых изменением валентных состояний, значения рН рассчитаны из соотношения

$$G_{\text{Т реакции}}^0 = -RT \ln K,$$

где K - константа равновесия реакции. Входящие в значение K активности твердых компонентов, а также активность воды приняты за единицу. Вместо активностей газообразных компонентов в расчет взяты значения их давления.

Реакции 1 и 2 при $P_{\text{O}_2} = 1$ атм и $P_{\text{H}_2} = 1$ атм соответствуют верхнему и нижнему пределам устойчивости воды. Окисление Ag_2Se по реакциям 3 - 5 маловероятно в силу того, что их потенциалы лежат в области неустойчивости окиси серебра. Реакция 9 возможна лишь при высоких, лежащих за пределами диаграммы, значениях рН (35,1 для 25° и 27,4 - для 200°). На диаграммах не отражены также взаимодействия 10 и 11, поскольку они невозможны без прохождения реакции 3. Не может осуществиться и реакция 17 ввиду несовместимости полей Ag_2O и SeO_4^{2-} . Значения рН взаимодействия по реакции 20 лежат вне пределов диаграмм (-4,5, -2,2 и -0,42 соответственно для 25, 100 и 200°). В связи с этим на диаграммах не отражены взаимодействия 16 и

$$\Delta G_{\text{Т реакции}}^0 = \sum \Delta G_{\text{Т продуктов}}^0 - \sum \Delta G_{\text{Т исходных веществ}}^0$$

Значения $G_{\text{Т}}^0$ для воды и всех ионов взяты по справочнику [7]. Ввиду отсутствия в справочной литературе значений $G_{\text{Т}}^0$ твердых веществ при повышенных температурах величины свободной энергии образования твердых Ag_2Se , Ag_2O , Ag_2SeO_3 и Ag_2SeO_4 рассчитаны по 19.

Условия устойчивости Ag_2Se описываются реакциями 6 - 8. При 25° продуктом разложения в области низких (0 - 5) рН является твердый селенат серебра, при рН 5 - 7 - серебро и селенат-ион, при рН 7 - 8 - твердый селенит серебра; в щелочной области образуются серебро и селенит-ион (реакция 6). Элементарное серебро - устойчивая форма в области между линиями 6, 7, 14 и 13, выше 13 устойчива окись серебра. После устойчивости твердого Ag_2SeO_3 очень мало и сокращается при повышении температуры. Выше линии 14 находится обширная область устойчивости твердого селената серебра (ограниченная 8, 14, 18).

Повышение температуры сдвигает границу разложения Ag_2Se по реакции 8 в сторону более высоких потенциалов и рН (от 0 до 8 при 200°). Разложение по реакции 6 смещается в область более низких потенциалов и проходит в более узком интервале рН (от 9,8 до 15 при 200°).

Диаграммы ϕ - рН выражают термодинамическую устойчивость

селенида серебра и продуктов его окисления. Однако взаимодействие Ag_2Se с кислородом в геологических условиях и технологических процессах выщелачивания связано с рядом кинетических затруднений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hennig U., Pawlek F. Изучение фазового состава анодных шламов электролиза меди. «Z. für Erzberg. und Metallhüttenwes.», 1960, № 5, s. 205.
2. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М., «Металлургия», 1968, стр. 242.
3. Громакова З. И. Формы соединений селена и теллура в медьэлектролитных шлаках и их определение. Канд. дисс. Караганда, 1968.
4. Букетов Б. А., Угорец М. З., Моисеевич Ю. Ю. О продуктах окисления соединений селена в щелочной среде кислородом под давлением. Сб. «Комплексная переработка рудного сырья Казахстана». Алма-Ата, Изд-во «Наука», 1964, стр. 168.
5. Семина О. И., Угорец М. З., Букетов Е. А. Автоклавное окисление селенида серебра кислородом. «Цветные металлы», 1972, № 5, стр. 23.
6. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.
7. Наумов Г. Б., Рыженко Б. П., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., «Атомиздат», 1971.

М. З. УГОРЕЦ, О. И. СЕМИНА, Е. А. БУКЕТОВ

О КИНЕТИКЕ ОКИСЛЕНИЯ СЕЛЕНИТА НАТРИЯ КИСЛОРОДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Степень окисления селена в промышленных растворах в значительной степени определяет технологию его извлечения [1,2]. Восстановление селенат-ионов как в щелочной, так и в кислой среде требует очень жестких условий. Наоборот, селенит-ион легко восстанавливается рядом веществ даже при низких температурах. Однако в большинстве технологических способов переработки селенсодержащих материалов образуется именно селенат-ион. Так, при спекании медьэлектролитных шламов с содой в шахтной печи при хорошем доступе кислорода воздуха селен в значительной мере переходит в шестивалентное состояние [2]. То же имеет место при автоклавном выщелачивании шламов в щелочных растворах [3]. Окисление селена в присутствии соды в термических условиях изучалось в ряде работ [4]. Образование шестивалентного селена в термических процессах определяется температурой (выше 300–400°) и степенью доступа воздуха к окисляемым частицам. Окисление селенит-иона в водных растворах практически не изучалось. Ранее [5] нами качественно было показано, что этот процесс протекает очень медленно при температурах выше 200°, но ускоряется в присутствии катализаторов. Исследование этого процесса представляет интерес и в плане сравнения с сульфит - [6-8] и теллурит-ионом [9-10].

В данной работе приводятся результаты изучения условий образования шестивалентного селена при окислении селенита натрия кислородом в щелочной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в автоклаве из нержавеющей стали 1X18H9T емкостью 300 мл с электромагнитным экранированным приводом. Интенсивность перемешивания менялась при

использовании винтовых мешалок с различными углами наклона лопастей. Измерение, регулирование и запись температуры проводили с помощью электронного автоматического потенциометра. Давление в автоклаве измеряли образцовым манометром. Изучали влияние температуры, концентрации щелочи, давления кислорода, интенсивности перемешивания и катализаторов на скорость процесса.

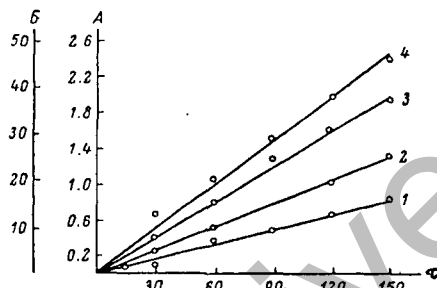


Рис. 1. Зависимость концентрации Se^{6+} A (г/л) и относительного содержания Se^{6+} B (%) от продолжительности опытов t (мин.) в 1 н. растворе едкого натра.

Условия опытов - температура ($^{\circ}C$), давление O_2 (атм.) и содержание CuO (г): 1 - 185, 10 и 3; 2 - 185, 20 и 3; 3 - 220, 10 и 1; 4 - 200, 10 и 3.

В качестве катализаторов опробованы металлическое серебро и активные окислы железа, никеля и меди. Продолжительность каждого опыта 150 минут, в течение этого времени в рассматриваемых условиях окислялось не более 50% селенита (рис. 1). Более полного окисления не проводили, поскольку целью работы было лишь выяснение условий образования селенат-ионов.

Растворы едкого натра готовили из реактива марки х. ч., растворы селенита натрия - из двуокиси селена, для синтеза которой был использован элементарный селен марки «особой чистоты». Концентрацию едкого натра и селена в исходных растворах уточняли титрованием. Для каждого опыта брали 150 мл раствора с содержанием 5.2 г/л четырехвалентного селена. Количество четырехвалентного селена в отбираемых пробах раствора определяли прямым титрованием или осаждением хлористым оловом на холоду, а общего - осаждением гидразином.

Концентрацию шестивалентного селена определяли по разности.

Опыты по окислению селенита натрия в щелочных растворах при давлениях кислорода от 5 до 20 атм. и температурах от 163 до 220° в отсутствие каких-либо добавок показали, что селенит-ион в этих условиях практически не окисляется. Образование селенат-ионов при давлении кислорода 10 атм. наблюдалось лишь при температурах выше 200° и то в незначительной степени (5% при 200°, 12.5% при 220° после 2.5 часа окисления в 1 н. растворе едкого натра). Поэтому представляло интерес исследование данного процесса в присутствии возможных катализаторов.

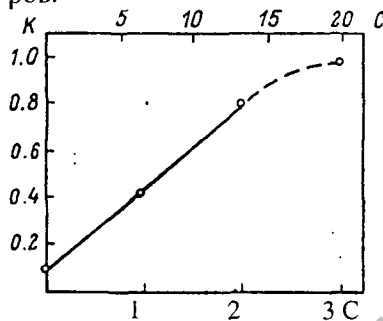


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от количества окиси меди.
 $t = 200^\circ$, $PO_2 = 10$ атм., $C_{NaOH} = 1.0$ н
 K – константа скорости реакции (г/л. час),
 C – количество окиси меди (г),
 C_{CuO} – условная концентрация CuO (г/л).

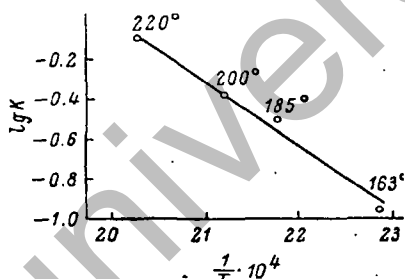


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости ($lg K$) от обратной абсолютной температуры $1/T$.
 $PO_2 = 10$ атм., $C_{NaOH} = 1.0$ н, $CuO - 3$ г.

Серебро и окислы железа и никеля лишь в небольшой степени катализируют окисление селенит-иона. В присутствии $NiOH_2O$ при 200° в 1 н. растворе щелочи через 3 часа обнаружено 14% и через 4 часа 20% Se (VI). В присутствии Fe_2O_3 в тех же условиях обнаружено соответственно 5 и 20% Se (VI). При использовании серебряной проволоки образование селенат-ионов не наблюдалось, а в случае добавки гидroxимически восстановленного порошкового серебра при 200° через 2.5 часа в шестивалентную форму перешло 17% селена. Значительно большее катализирующее действие оказывает окись меди, в связи с чем

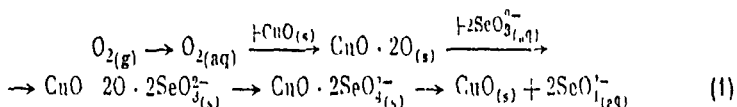
процесс окисления в ее присутствии изучен нами более подробно.

Кинетические зависимости образования Se (VI) в присутствии окиси меди, часть которых представлена на рис.1, в большинстве своем с точностью $\pm 3\%$ выражаются прямыми линиями. Лишь при более значительных степенях превращения селенит-ионов (например, линия 4 на рис. 1) отклонения от прямой достигают 4 : 9%. Значения констант скорости определены с указанными погрешностями как тангенс угла наклона прямых. Из кинетических зависимостей можно сделать вывод, что скорость окисления селенит-ионов в пределах небольших степеней превращения практически не зависит от концентрации SeO_3^{2-} . По-видимому, до определенного содержания селенит-ионов лимитирующая общую скорость стадия предшествует вступлению в процесс SeO_3^{2-} - ионов. Такое предположение подтверждается зависимостями скорости процесса от других параметров - концентрации окиси меди и давления кислорода. Однако увеличение отклонений кинетических зависимостей от прямой при более высоких степенях превращения позволяет предполагать, что значительное снижение концентрации SeO_3^{2-} - ионов должно вызывать уменьшение скорости окисления до предельного значения.

Влияние количества окиси меди, температуры, парциального давления кислорода и концентрации щелочи показано на рис. 2-5. Интенсивность перемешивания практически не влияет на величину константы скорости.

Форма кинетической зависимости, близкая к линейной, отсутствие окисления без катализаторов и влияние количества окиси меди на скорость процесса (рис. 2) свидетельствуют о том, что здесь мы имеем гетерогенную, каталитическую реакцию. При добавлении окиси меди до 2 г скорость процесса увеличивается пропорционально ее количеству. Если учесть сравнительно малую растворимость окиси меди в щелочных растворах [11], можно констатировать, что каталитический процесс протекает на поверхности частиц окиси меди. О том же говорит определенное нами количество растворившейся в процессе окисления меди, не превышающее равновесное [11]. В то же время окись

меди не претерпевает никаких превращений (по данным химического и рентгенофазового анализа). Следовательно, весь процесс можно представить схемой:



Температурная зависимость константы скорости реакции удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса:

$$\lg K = -\frac{3190}{T} + 6,39. \quad (2)$$

Отсюда величина кажущейся энергии активации составляет 14,6 ккал./моль. Она свидетельствует о лимитировании процесса химической стадией. Полученная величина меньше значения кажущейся энергии активации для окисления без катализаторов (около 20 ккал./моль). Зависимость константы скорости от корня квадратного из давления кислорода, близкая к линейной, говорит о диссоциации сорбированного на поверхности окиси меди молекулярного кислорода и о том, что этот процесс проходит до лимитирующей стадии.

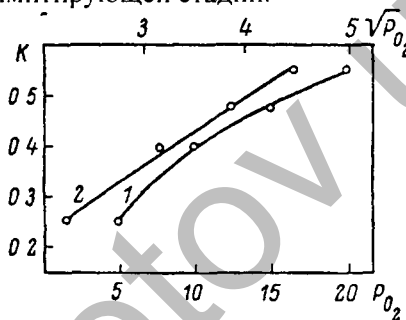


Рис. 4 Зависимость константы скорости реакции от давления кислорода (1) и корня квадратного из давления кислорода (2).

$t = 185^\circ$, $C_{\text{NaOH}} = 10$ н., $C_{\text{CuO}} = 3$ г
 K — константа скорости реакции (г/л час)
 P_{O_2} — давление кислорода (атм).

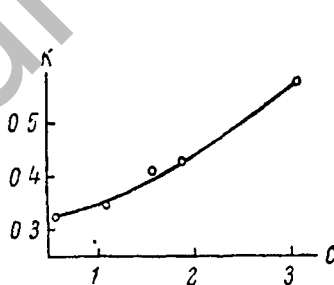


Рис. 5 Зависимость константы скорости реакции от концентрации щелочи ($t = 185^\circ$, $P_{\text{O}_2} = 10$ атм., $C_{\text{CuO}} = 3$ г).

K — константа скорости реакции (г/л час), C — концентрация щелочи (нормальность)

Константа скорости, как видно из рис. 5, имеет тенденцию к росту по мере повышения концентрации щелочи. Можно было

бы предположить, что это связано с повышением концентрации меди в щелочном растворе. В интервале 0.5 - 3.0 н. NaOH растворимость окиси меди увеличивается почти в 6 раз [11]. Однако скорость повышается в соответствующем интервале концентраций щелочи менее чем в 2 раза. По-видимому, роль анионных гидроксокомплексов $[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ в виде которых медь присутствует в щелочных растворах, в процессе окисления SeO_3^{2-} кислородом невелика. Следовательно, влияние концентрации щелочи скорее можно объяснить активацией поверхности: частиц окиси меди.

Как следует из работ [6-8], окисление сульфит-иона молекулярным кислородом также происходит лишь в присутствии металлов переменной плотности. По данным работы [6] вначале образуются высокоактивные ион-радикалы по схеме:



При взаимодействии образовавшихся ионов-радикалов с растворенным молекулярным кислородом образуется ряд анионов, в конечном итоге сульфат-ион. Подобное начало взаимодействия может быть только в близкой к нейтральной среде. В нашем случае в сильно щелочной среде концентрация катионов меди мала. Как показывают зависимости скорости окисления от количества окиси меди, давления кислорода и концентрации щелочи, активную роль играют твердые частицы окиси меди. Если в нейтральной среде первичным актом является присоединение электрона к Cu^{2+} , то в щелочной среде вероятнее всего - адсорбция и диссоциация молекулярного кислорода на поверхности частиц окиси меди. По-видимому, именно диссоциация O_2 контролирует общую скорость процесса, что подтверждается линейной зависимостью скорости от количества окиси меди и корня квадратного из величины давления кислорода.

При сравнении скоростей окисления халькогенит-ионов кислородом в щелочных растворах видно, что сульфиты окисляются с более высокими скоростями уже при низких: температурах (20 - 30°). Даже следы ионов переменной валентности в значительной мере ускоряют окисление сульфит-иона кислородом [6-8]. Как следует из вышеприведенных результатов, селенит-ион

окисляется лишь при высоких температурах в присутствии катализаторов. Окисление теллуриит-ионов в растворах едкого натра проходит при температурах 100-150°, давлении кислорода более 5 ат и сопровождается образованием нерастворимых теллуриатов натрия типа $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9,10]. Термодинамическая оценка величин ΔG^0_{298} реакций окисления халькогенит-ионов кислородом, сделанная на основе справочных данных [12], показала, что они равны -61.4, -18.5 и -0.1 ккал./моль соответственно для сульфит-, селенит- и теллур-ионов. Расчеты ΔG^0_{298} произведены для реакций окисления сульфит- и селенит-ионов до сульфата и селената, а TeO_3^{2-} - до $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$ ввиду отсутствия данных для $\text{Na}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, результаты кинетических исследований соответствуют термодинамической вероятности окисления сульфит- и селенит-ионов кислородом.

ЛИТЕРАТУРА

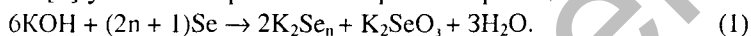
- [1] А.А.Кудрянцов. Химия и технология селена и теллура. Изд. «Металлургия», М. (1968).
- [2] Е.А.Букетов, В.П.Малышев. Извлечение селена и теллура из медь-электролитных шламов. Изд. «Наука», Алма-Ата (1969).
- [3] Е.А.Букетов, Х.И.Байкенов, М. З.Угорец, Е.Н.Глазков, Ю.П.Купряков, А.С.Антонов, Цвет. мет., 9, 72 (1968).
- [4] А.А.Тищенко, В.И.Смирнов, Изв. вузов, Цвет. металлург., 3, 49 (1962).
- [5] Е.А.Букетов, М.З.Угорец, О.Ю.Моисеевич, Тр. Инст. металлург, и обогащ. АН КазССР, 11, 168 (1964).
- [6] H.L. J. Vach-strom, Z. phys. Ch., B25, 122 (1934).
- [7] Н.Н.Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, М. (1958).
- [8] В.В.Свиридов, Г.Л.Щукин, Вести. Белорусского гос. унив., 2, 1, 10 (1969).
- [9] С.М.Бондин. Сб. «Автоклавные методы переработки минерального сырья». Изд. «Наука», Л., 10 (1964).
- [10] Х.И.Байкенов, Е.А.Букетов, М.З.Угорец, Г.Н.Доброхотов, Тр. Химико-металлург. инст. АН КазССР, 3, 129 (1967).
- [11] К.М.Ахметов, Е.А.Букетов, М.З.Угорец, Тр. Химико-металлургического инст. АН КазССР, 3, 119 (1967).
- [12] Г.Б.Наумов, Б.Н.Рыженко, И.Л.Ходаковский. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, М. (1971).

Поступила в Редакцию 18 июня 1971 г.

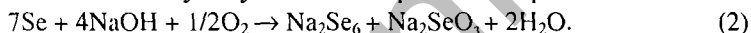
К. Т. РУСТЕМБЕКОВ, М. З. УГОРЕЦ, Е. А. БУКЕТОВ,
К. М. АХМЕТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА СО ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

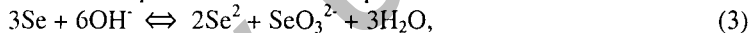
О взаимодействии элементарного селена со щелочными растворами в литературе имеются противоречивые данные [1-7]. Эшпил [1] указал на протекание при этом реакции



И. Г. Зайцева и Т. Н. Грейвер [2] пришли к выводу, что селен реагирует со щелочными растворами с образованием тетраселенида, а в работе [3], где растворение селена в едком натре проводили на воздухе, указано на протекание реакции



Шулек и Кереш [4] на основании термодинамических расчетов и экспериментальных исследований полагают, что в отсутствие кислорода имеет место реакция



которая сильно сдвинута влево. Однако они обращают внимание на то, что кристаллический селен в результате взаимодействия со щелочью переходит в красную коллоидную форму. По их мнению, этот процесс протекает с участием Se^{2-} и SeO_3^{2-} как промежуточных соединений.

Взаимодействие теллура со щелочными растворами обычно представляют реакциями, аналогичными (1)-(3), хотя специальных исследований в литературе нами не найдено.

Процессы взаимодействия селена и теллура со щелочными растворами лежат в основе ряда гидрометаллургических способов извлечения халькогенов [8-9] и поэтому представляют также практический интерес.

Целью данной работы являлось изучение взаимодействия селена и теллура со щелочными растворами методом автоклав-

ного дифференциально-термического анализа (АДТА). Как следует, например, из работ [10, 11], модификационные превращения в селене хорошо проявляются. Если, как это полагают Шулек и Кереш [4], кристаллический селен в присутствии раствора щелочи действительно переходит в коллоидную форму, то на термограмме АДТА должен проявиться эндотермический эффект, соответствующий переходу $S_{\text{крист}} \rightarrow S_{\text{аморф}}$.

Методика исследования

Взаимодействие гексагонального селена “ос. ч. - кл. V_3 ” и теллура Т-А1 (99, 93%) с растворами щелочи исследовано методом АДТА в интервале концентраций едкого натра 1,98 - 15,70 н. до температуры 350° . В случае селена исследование проведено в основном до температуры 150° , так как предварительные опыты показали отсутствие эффектов в интервале температур 150 - 350° , кроме плавления непрореагировавшего селена. Методика проведения опытов АДТА аналогичная описанной нами ранее [12] при исследовании взаимодействия серы с растворами едкого натра. Обычно брали 0,7 или 1,0 мл раствора NaOH и 0,7 или 1,0 г селена или теллура соответственно (объем автоклава для ДТА - 1,5 мл).

Термографическую ячейку-автоклав после опыта охлаждали в проточной воде и открывали. Содержимое ячейки представляло собой смесь красного (селен) или фиолетового (теллур) раствора с мелкодисперсным красным селеном или черным теллуrom. Так как разделение фаз в щелочной среде оказалось невозможным, особенно в столь малом объеме, всю смесь перенесли в стакан, разбавляли водой и нейтрализовали соляной кислотой до pH 1 - 2. Селен (или теллур) фильтрацией отделяли от раствора, промывали, сушили над H_2SO_4 и исследовали рентгенофазовым и обычным термографическим методами. Естественно, что та часть селена (теллура), которая прореагировала по реакциям (1) или (3), при разбавлении и подкислении снова перешла в элементарное состояние.

Результаты исследования и их обсуждение

На термограммах суспензии гексагонального селена со щелочными растворами наблюдается эндотермический эффект при температурах ниже 130° (рис. 1), который можно было ожидать исходя из результатов Шулека и Кереша [4]. Его температура на кривых нагревания понижается с увеличением концентрации щелочи (рис. 2).

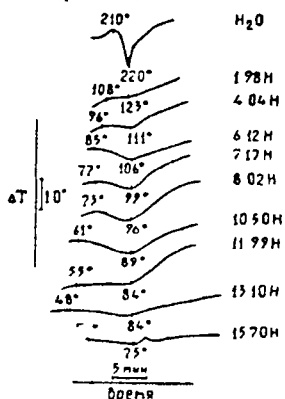


Рис. 1. Термограммы взаимодействия селена со щелочными растворами ($W=4,4$ град/мин).

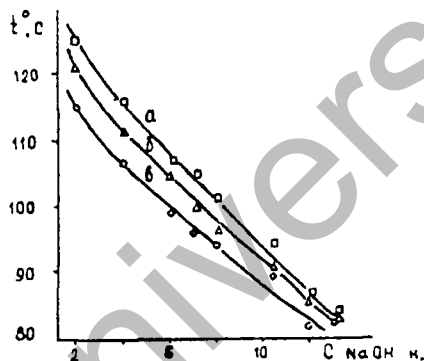


Рис. 2. Зависимость пиковой температуры взаимодействия селена с растворами едкого натра от концентрации щелочи при скоростях нагревания (град/мин): а — 7,8; б — 4,4; в — 2,4.

Кроме того, с повышением концентрации щелочи возрастают продолжительность и площадь термического эффекта (см. рис. 1); цвет раствора после АДГА меняется от бледно-розового до кроваво-красного. Отметим, что при охлаждении обратный эффект отсутствует.

Цвет осадков селена, полученных по вышеописанной методике, меняется от темно-серого до кирпично-красного с повышением концентрации едкого натра. На рисунке 3 представлены рентгенограммы этих осадков и исходного селена. Интенсивность линий оценивали относительно гексагонального селена. Сравнение рентгенограмм показывает, что интенсивность дифракционных полос уменьшается с повышением концентрации щелочи и при концентрации 12,0 н. препараты становятся рентгеноаморфными. Полное превращение селена в аморфную фор-

му при 12,0 н. соответствует наибольшей величине эндотермического эффекта по АДТА. Исходя из этого можно рассчитать количество образовавшегося аморфного селена в зависимости от концентрации щелочи¹ (см. табл.).

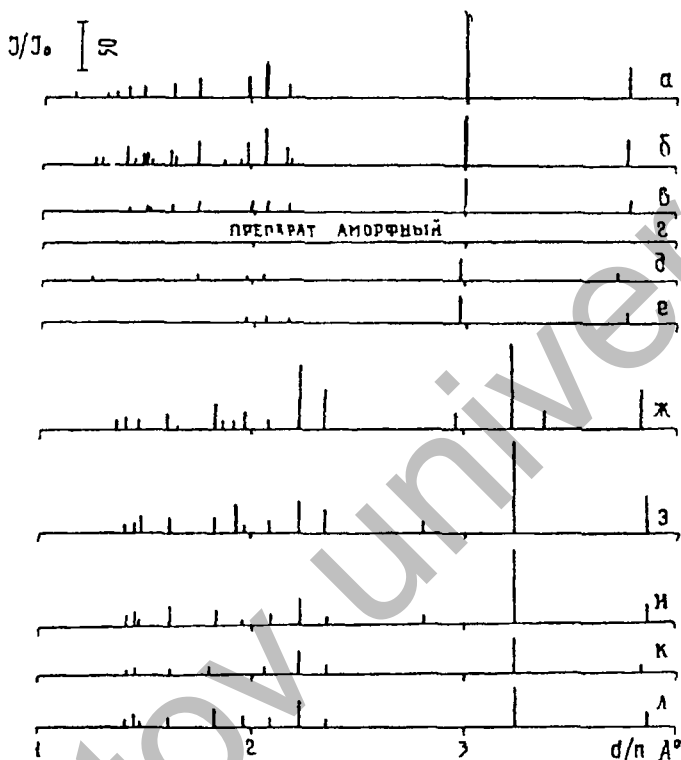


Рис. 3 Рентгенограммы исследованных препаратов а — селена гексагонального; б — 2 — то же, после обработки 4, Он. (б), 7,2 н. (в) и 12,0 н. (г) щелочью; д — е — препаратов (12, Он) после сушки 6 суток (д) и 16 суток (е); ж — л — теллура исходного ТА1 (ж), то же, после обработки 4,0 н. (з), 6,1 н. (и), 10,5 н. (к) и 12,0 н. (л) щелочью.

¹Пересчетный коэффициент составляет 307 град·сек/Sec·г (для скорости нагревания ~4,4 град/мин).

Площадь термического эффекта калибровали по теплоте полиморфного превращения серы в воде [12]. Вычисленная величина теплового эффекта взаимодействия $Se_{гекс}$ со щелочными растворами составила $\Delta H = +1,13$ ккал/г·атом.

Результаты расчета количества аморфного селена по данным АДТА (взято $Se_{гекс}$ 700 мг или 8,7 мг·атом)

Взято NaOH (0,7 мл)			Найдено $Se_{аморф}$		$Se_{аморф}$ NaOH
конц., Н.	мг	ммоль	мг	мг·атом	мг·атом/ммоль
1,98	55,44	1,4	114,0	1,4	1,00
4,04	113,12	2,8	240,9	3,1	1,11
6,12	171,36	4,3	465,6	5,9	1,37
7,17	199,92	5,0	494,9	6,3	1,26
8,02	224,56	5,6	491,6	6,2	1,11
10,50	294,00	7,4	631,6	8,0	1,08
11,99	335,71	8,4	700,0	8,7	1,04

Это весьма близко к известной величине теплоты обратного превращения $Se_{кр·морф}$ в $Se_{гекс}$ ($-1,18 \pm 0,07$ [7], $-1,32$ [13]). Энергия активации, рассчитанная методом Киссингера [14], не меняется от концентрации щелочи и составляет $32,9 \pm 1,6$ ккал/г·атом.

Постоянство энергии активации в широком интервале концентрации щелочи и ее величина свидетельствуют о неизменности механизма процесса, а также о том, что его скорость определяется химической стадией.

Полученные факты, а именно: знак эффекта взаимодействия гексагонального селена со щелочными растворами, величина этого эффекта и кажущейся энергии активации, постоянство последней, необратимость процесса по термограмме и наличие красного селена в щелочном растворе после открытия ячейки-автоклава, позволяют считать, что при этом происходит превращение гексагонального селена в красный аморфный. Такой вывод, как было указано выше, соответствует предположению Шулека и Кереша [4]. Однако то обстоятельство, что в наших условиях невозможно было исследовать твердую фазу без изменения концентрации щелочи в растворе, позволяет сделать и другое предположение: не отражает ли обсуждаемый эффект химическое взаимодействие по реакциям (1) или (3). Обработка про-

дуктов взаимодействия по вышеописанной методике могла бы действительно привести в этом случае к образованию красного аморфного селена.

Тем не менее против последнего предположения можно привести целый ряд доводов. Величина рассчитанного по данным [15] изобарно-изотермического потенциала реакции (3) составляет $\Delta G^{\circ}_{298} = + 30,3$ ккал/моль и почти не меняется вплоть до 200° . Целый ряд исследований показывает, что в водном растворе предельной полиселенидной формой является Se_4^{2-} . Для реакции (1) при $n = 4$ [2] величина $\Delta G^{\circ}_{298} = + 7,9$ ккал/моль. Следовательно, равновесие реакции (3) сдвинуто влево даже при высоких концентрациях щелочи, а по реакции (1) в 10 - 12 н. растворе щелочи в наших условиях возможен переход в раствор лишь 30 - 40% селена, и поэтому столько же должно образоваться и аморфного селена. Опыты же показывают, что уже в 12 н. растворе гексагональный селен полностью переходит в аморфное состояние. Кроме того, если бы величина ΔG°_T сильно уменьшалась с повышением температуры, то должен был наблюдаться обратный эффект на кривых охлаждения.

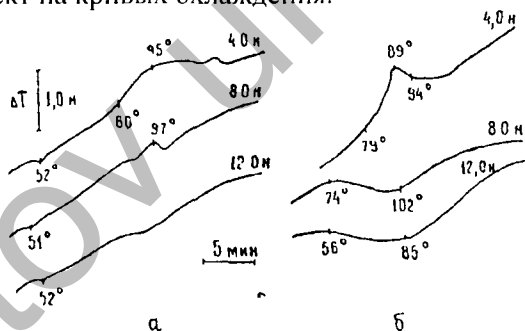


Рис. 4. Термограммы взаимодействия стекловидного (а) и красного моноклинного (б) селена с растворами едкого натра.

Далее, расчетная величина ΔH°_{298} для реакции (3) составляет $+ 11,3$ ккал/г • атом, а для реакции (1) - около 6 ккал/г • атом при ΔH°_{298} для Se_4^{2-} , равном 24,8 ккал/моль [2], или $+ 3,5$ ккал/г • атом, если допустить близость ΔH°_{298} для Se^{2-} и Se_4^{2-} (аналогично сере [15]). Хотя знак эффекта совпадает с найденным

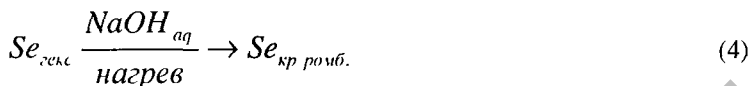
нами, его величина значительно выше и, следовательно, наблюдаемый на термограмме эндозэффект не может объясняться химическим взаимодействием по реакции (1) или (3).

Существенным доводом являются и термограммы стекловидного селена ("о с.ч. - 17 - 4", рентгеноаморфный) в растворе щелочи (рис. 4). Хотя в 12 н. растворе происходит его полное превращение в красный аморфный, заметного эффекта не наблюдается. Гипотеза аморфизации селена в щелочном растворе легко объясняет этот факт. Действительно, такое превращение должно сопровождаться очень небольшим эндозэффектом - около 0,25 ккал/г·атом - и поэтому очень слабо отражается на термограмме. Наоборот, по гипотезе химического взаимодействия величина эффекта в случае стекловидного селена должна была существенно не отличаться от опытов с гексагональным селеном.

Таким образом, следует считать доказанным, что при взаимодействии гексагонального селена со щелочным раствором превалирующим является процесс аморфизации селена.

Из таблицы видно, что аморфизация 1 г атома селена требует около 1 моля NaOH. При меньшем количестве щелочи аморфизация полностью не проходит. С целью выяснения роли щелочи был поставлен ряд специальных опытов, в частности, сняты термограммы АДТА стекловидного и красного аморфного селена в щелочных растворах. При нагревании красного аморфного селена (полученного в 12н. растворе NaOH) в 4 н. NaOH (отношение Se / NaOH около 3, т. е. в условиях недостатка щелочи) почти половина селена с экзоэффектом (!) снова превратилась в кристаллическую форму. Экзоэффект кристаллизации в стекловидном селене замечается при концентрации NaOH 8,0 н. и меньше (рис. 4). Примечательно, что длительная (до 4 ч) выдержка гексагонального селена в 4н. NaOH при 110° в термографической ячейке дает постоянное количество аморфного селена (около 40%). При нагревании красного моноклинного селена в 4 н. NaOH также происходит частичное образование серого селена (рис. 4). При концентрации 8 н. и выше превалирует уже аморфизация селена.

Таким образом, основным процессом при взаимодействии селена элементарного со щелочными растворами является превращение его в красную аморфную форму. В случае селена гексагонального



Этот процесс следует понимать как превращение упорядоченных цепей $Se_{\text{гекс}}$ в неупорядоченные цепи $Se_{\text{аморф}}$ при воздействии щелочи (гидроксил-иона) и нагревании.

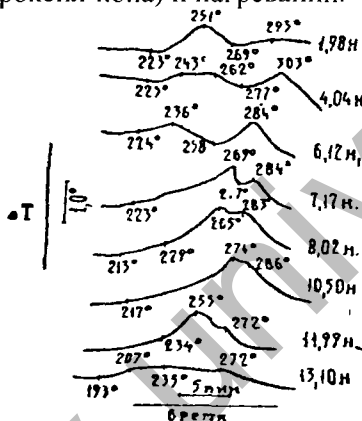


Рис. 5. Термограммы взаимодействия теллура со щелочными растворами ($W = 5,0$ град/мин).

Одновременно в соответствии с термодинамической возможностью протекает и реакция (1), что было подтверждено химическими анализами растворов. Механизм основного процесса (4), возможно, включает образование промежуточных SeO_3^{2-} - и Se_n^{2-} ионов, как это предполагали Шулек и Кереш [4].

На термограммах суспензии теллура с растворами едкого натра обнаруживается раздвоенный экзотермический эффект (рис. 5). Независимо от концентрации щелочи, скорости нагревания и крупности препарата температура эффекта находится в интервале $200 - 300^\circ$. Не исключено, что раздвоение есть результат наложения эндоэффекта. Суммарная площадь экзоэффектов увеличивается с повышением концентрации щелочи до $8,0$ н.

Параметры эффектов по АДТА взаимодействия теллура со щелочными растворами в отличие от серы и селена не дают хорошей воспроизводимости.

Растворы после опытов до концентрации щелочи 4,0 н. бесцветны, а выше становятся темно-фиолетовыми; цвет препаратов теллура при этом меняется от серебристого до черного. На рисунке 3 представлены также рентгенограммы исходного теллура и осадков после АДТА. Сравнение рентгенограмм показывает, что интенсивность полос уменьшается с повышением концентрации щелочи до 10-12н.

На термограммах влажных препаратов теллура после опыта кроме эндоэффекта удаления воды (115-117°) наблюдается небольшой экзоэффект при 150 - 170°, который можно отнести к кристаллизации аморфной части. На термограммах обезвоженных в эксикаторе осадков после щелочной обработки этот экзоэффект отсутствует. Как известно, существование аморфного теллура подвергается сомнению [7, 13], хотя в особых условиях, в частности при быстром охлаждении расплавленного теллура до температуры 1,3°К, предполагается частичное образование именно аморфного теллура [16].

Более детальная интерпретация термограмм затруднена. Реакции, аналогичные (1) и (3), для теллура сильно сдвинуты влево ($\Delta G^{\circ}_{298} = + 45,2$ ккал/моль при $n = 1$ и $+ 40,0$ ккал/моль при $n = 2$). Образование Te^{2-} -иона должно идти с большим поглощением тепла (около 16 ккал/г·атом), для Te_2^{2-} данных об энтальпии образования нами не найдено. В 10 н. растворе NaOH концентрация теллура достигала 110 г/л при содержании TeO_4^{2-} не более 5-10 г/л. Это наряду с обнаруженной частичной аморфизацией кристаллического теллура позволяет отнести серию эффектов при 200 - 300° к сложному взаимодействию теллура со щелочными растворами.

По результатам данного исследования и работы [12], реакционная способность халькогенов по отношению к гидроксил-ионам уменьшается в ряду элементов S-Se-Te. Сера и селен, обладающие наиболее прочными связями между атомами, легче активируются ионами OH^- , чем теллур. Это свидетельствует о том, что гидроксил-ионы "атакуют" цепь халькогенов, разрывая

связи в их многоатомных структурах. Можно предположить, что процесс этот происходит вследствие адсорбции гидроксил-ионов на поверхности элементарных халькогенов с образованием сначала поверхностных, а затем растворяющихся комплексов типа $X - OH$ или $OH - X - OH$. Такой механизм подтверждается уменьшением склонности к образованию полихалькогенидных ионов в ряду $S - Se - Te$. Если взаимодействие серы со щелочными растворами носит чисто химический характер [12], а для селена превалирующим является образование красной аморфной его формы, то в случае теллура наблюдается только частичное разрыхление кристаллической структуры.

ВЫВОДЫ

1. Методом АДТА изучено взаимодействие элементарных селена и теллура с растворами едкого натра ($2,0 + 15,7$ н.) до температуры 350° .

2. Установлено, что при взаимодействии гексагонального селена со щелочными растворами превалирующим является процесс аморфизации селена. Определены термодинамические и кинетические параметры процесса.

3. Взаимодействие теллура со щелочными растворами сопровождается экзо- и эндотермическими эффектами, отнесенными к растворению теллура и частичному превращению его в аморфную форму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Espil R. L. - "Bull. Soc. Chim. Fr.", 1910, 4, 7, 155.
2. Зайцева И. Г., Грейвер Т. П. - "Ж. прикл. хим.", 1967, 40, №9, 1923.
3. Бабенко П. Л., Бусев А. И., Блох М. Ш. - "Ж. прикл. хим.", 1971, 44, № 4, 912.
4. Schulek E., Körös E. - "I. Inorg. Nucl. Chem.", 1960, 13, 58.
5. Караев З. Ш., Насибов И. О., Алиева Ш. А., Багирова У. Э. - "Азерб. хим. ж.", 1962, № 1, 125.
6. Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды. М., "Наука", 1964.
7. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М., "Металлургия", 1968.
8. Букетов Е. А., Байкенов Х. И., Угоренц М. З. и др. Гидрометаллургический способ переработки медьэлектролитных селен- и теллуросодержащих шламов. Авт. свид. СССР № 174794, 6.06 1964; "Бюлл. изобр.", 1965, № 18.

9. Пономарева Е. И. и др. - В сб.: "Совершенствование технологии производства цветных металлов". М., "Химия", 1970, 56.
10. Gattow G. - "Z. anorg. und allgem. Chem.", 1962, 317, № 3-4, 245.
11. Gattow G., Heinrich G. - "Z. anorg. und allgem. Chem.", 1964, 331, № 5-6, 256, 275.
12. Угорец М. З., Рустембеков К. Т., Ахметов К. М., Букетов Е. А. - В сб.: "Химия и технология гидрометаллургических процессов". Алма-Ата, "Наука" КазССР, 1972, 77.
13. Бэгналл К. Химия селена, теллура и полония. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1971, 40, 45.
14. Kissinger H. E. - "Anal. Chem.", 1957, 29, № 11, 1702.
15. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
16. Koma A., Mizuno O., Tanaka S. - "Phys. status solidi (b)", 1971, 46, № 1, 225.

РЕЗЮМЕ

Мақалада селен және теллур элементтерінің $1,98 + 15,70$ н. күйдіргіш натр ерітінділерімен 350° -қа дейінгі әрекеттесуін дифференциалды - термиялық анализ әдісімен зерттеу нәтижесі келтірілген.

Тәжірибелер негізінде халькогендердің сілті ерітінділерімен әрекеттесу механизмі туралы тұжырым жасалған.

*Химико-металлургический институт АН КазССР, г. Караганда.
Статья поступила в редакцию 16 февраля 1972 г.*

Г. В. МАКАРОВ, Е. А. БУКЕТОВ, М. А. ЕДРИСОВА и Л. Г. КОЗОРИН

О ФУНКЦИОНИРОВАНИИ ПИРИТА КАК ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА

Исследована возможность применения некоторых минералов как индикаторных электродов [1-3]. Найдено, что роль индикаторных электродов выполняют лишь те соединения, структура которых подобна платине. Однако положительные результаты получены и при исследовании в качестве индикаторных электродов сульфидов с различной кристаллической структурой [4]. Применение сульфидов железа дало противоречивые результаты [5]. По данным [6, 7], пирит ведет себя подобно платине, принимая окислительно-восстановительный потенциал раствора, содержащего ионы Железа или сульфид-ионы. Представляло интерес изучить потенциалоопределяющую систему ионов для пирита в случае применения его в качестве индикаторного электрода при потенциометрическом титровании кислот, не содержащих названных ионов.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали природный монокристалл пирита месторождения Акчатау Казахской ССР. Грань (100) *, не подвергавшаяся механической обработке, служила рабочей поверхностью ($\square 1,0 \text{ см}^2$). Разность потенциалов между исследуемым сульфидным, контролирующим платиновым и насыщенным каломельным электродом сравнения, фиксировали потенциометром Р-307 с привлечением в качестве нульинструмента гальванометра М-195/2 [8]. рН определяли с помощью рН-метра ЛПУ-01. Исследования проведены при температуре 20°. Растворы готовили на бидистиллированной воде из соответствующих веществ х. ч.

* Электродный потенциал грани (100) выше потенциалов граней (210) и (111) соответственно на 0,03 и 0,07 в [3, с. 28].

Обсуждение результатов

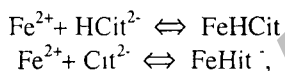
Величина скачка потенциала при нейтрализации, как известно, зависит от концентрации растворов. Опыты проводили в растворах с содержанием кислоты или щелочи в пределах от 0,1 до 0,001 г-экв/л. Результаты титрования растворов серной, уксусной и лимонной кислот щелочью и аммиаком с применением указанных электродов представлены на рис. 1 и 2. Потенциал платинового электрода перед титрованием колеблется в пределах от 0,75 до 0,80 в и не зависит от природы кислоты. Величина потенциала пиритового электрода в органических кислотах на 0,2 в ниже, чем в H_2SO_4 и составляет 0,25 - 0,30 в.

Добавление титранта (ионов OH^-) вызывает постепенное уменьшение потенциала до точки эквивалентности. В последней скачок на пиритовом электроде в сульфатных растворах составляет 0,25 - 0,35 в, в ацетатных и цитратных лишь 0,07 - 0,10 в. На платиновом электроде такой перепад потенциала в точке эквивалентности составляет примерно 0,25 в во всех изученных средах. Потенциалы исследуемых индикаторных электродов в одном и том же растворе изменяются одновременно и, как показывают дифференциальные кривые титрования (рис. 3, а), точки эквивалентности практически совпадают для концентраций H_2SO_4 и NaOH больших или равных 0,05 г-экв/л. При разбавлении растворов до концентрации меньшей или равной 0,025 г-экв/л пиритовый электрод отмечает точку эквивалентности раньше, чем платиновый, при этом разность объемов не превышает 2,2% от добавленного **. Платиновый электрод при концентрации веществ 0,010 г-экв/л уже не чувствует точки эквивалентности, тогда как на пиритовом еще наблюдается отчетливый скачок потенциала (рис. 3, б).

С целью установления потенциалоопределяющей системы для пиритового электрода изучены зависимости потенциала исследуемых электродов от pH среды (рис 4) ***.

* Разбавленные растворы уксусной и лимонной кислот не титровали
Опыты проведены в атмосфере аргона

В кислотах происходит растворение пирита с образованием ионов Fe(III) и (II), которые, как свидетельствуют кривые 1 и 2 на рис. 4, навязывают потенциал платиновому электроду. Экспериментально полученная зависимость потенциала платины от pH среды в этом случае практически повторяет диаграмму состояния системы ионы железа - вода [9]. Добавление гидроксил-ионов при pH выше 2,9 связывает ионы Fe(III) в комплексные ионы FeOH^{2+} с областью устойчивости до pH 4,6. В менее кислой среде и в щелочных растворах этот ион превращается в $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Ионы Fe(II) более устойчивы к изменению pH среды и переходят в HFeO_2 только при pH выше 10,7. В органических же кислотах возможно образование комплексных соединений как ионами Fe(II)



так и ионам Fe(III)

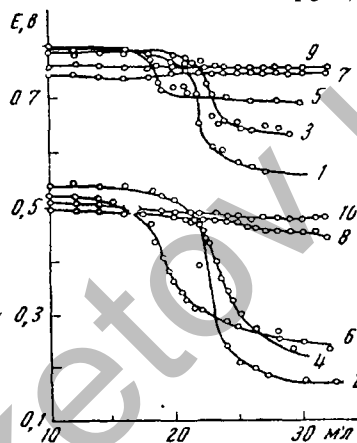
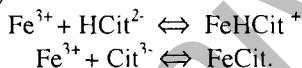


Рис. 1. Кривые титрования растворов H_2SO_4 раствором NaOH с применением платинового (1, 3, 5, 7, 9) и пиритового (2, 4, 6, 8, 10) индикаторных элементов

титруются 1, 2 — 0,1 н. H_2SO_4 , 0,091 н. NaOH; 3, 4 — 0,050 н. H_2SO_4 , 0,045 н. NaOH, 5, 6 — 0,025 н. H_2SO_4 , 0,028 н. NaOH, 7, 8 — 0,010 н. H_2SO_4 , 0,011 н. NaOH, 9, 10 — 0,005 н. H_2SO_4 , 0,0045 н. NaOH

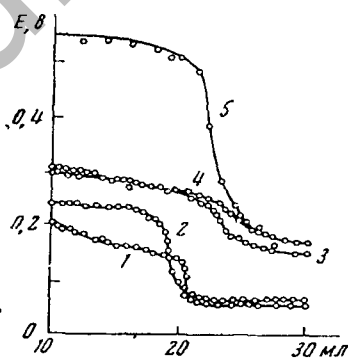


Рис. 2. Кривые титрования лимонной (1, 4), уксусной (2, 3) и серной (5) кислот с пиритовым индикаторным электродом

0,0930 н. лимонная (1) и 0,0890 н. CH_3COOH (2) титруются 0,091 н. NaOH, 0,0890 н. CH_3COOH (3) и 0,0930 н. лимонная (4) титруются 0,078 н. раствором NH_4OH , 5 — 0,10 н. H_2SO_4 титруется 0,091 н. NaOH

Результаты исследований не подтверждают линейную ибо зависимость [10] потенциала пирита от pH среды. Это естественно, ибо изменение состава и концентрации ионов железа при переходе из кислой среды в щелочную не могло не отразиться на величине потенциала электрода. Перегибы ломаных линий 1-4 на рис. 4 соответствуют взаимному превращению ионов, например, Fe^{3+} в $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ или FeHCit^+ и др. Из изложенного следует, что пирит выполняет функцию индикаторного электрода благодаря образованию в растворе ионами железа потенциалопределяющей пары. Так, до точки эквивалентности в неорганических кислотах потенциал обусловлен системой $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E = 0,771$ в), после - системой $\text{F}(\text{OH})_2/\text{HFeO}_2$ ($E = -0,675$ в).

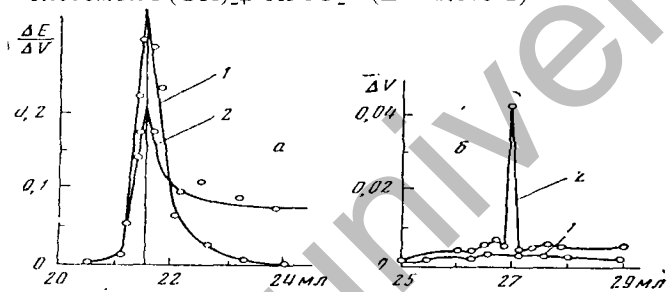


Рис. 3 Дифференциальные кривые титрования 0,1 н. (а) и 0,01 н. (б) растворов H_2SO_4 раствором NaOH на платиновом (1) и пиритовом (2) индикаторных электродах

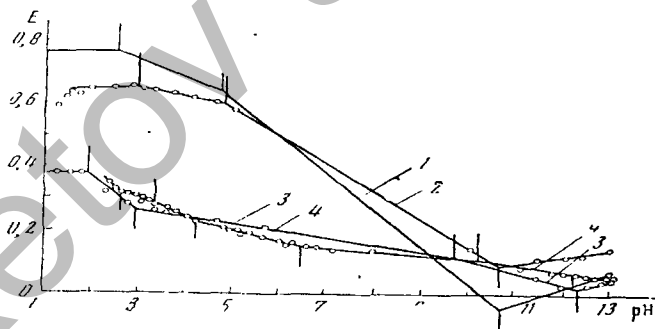


Рис. 4. Зависимость потенциала индикаторных электродов от pH среды
1 - теоретическая для системы ионы железа - вода, экспериментальная для платинового (2) и пиритового (3) электродов при титровании 0,1 н. H_2SO_4 ; 4 - то же, что к 3, но для раствора лимонной кислоты

Таким образом, пирит служит индикаторным электродом не только потому, что обладает структурой высшей симметрии, но и благодаря образованию в растворе ионами железа потенциалопределяющей пары.

ВЫВОДЫ

Пирит может быть использован в качестве индикаторного электрода для реакций нейтрализации при потенциометрическом титровании вследствие образования между ионами Fe(III) и (II) и сульфидным электродом электрохимических систем с потенциалом, зависящим от pH среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pungor E., Weser A. *Analyt. chim. acta*, 47, 145 (1969).
2. Weser A., Pungor E. *Acta chim. Acad. sci. hung.*, 64 (4), 311 (1970).
3. Pungor E., Weser A. *Acta chim. Acad. sci. hung.*, 61 (3), 241 (1969).
4. Кремер В. А., Мирошник А. Я. В сб.: «Контроль и автоматизация в процессах обогащения полезных ископаемых» М, «Недра», 1969, стр. 148.
5. Кремер В. А., Зареченский М. А. В сб.: «Контроль и автоматизация в процессах обогащения полезных ископаемых» М, «Недра», 1969, с 72.
6. Свешников Г. Б. *Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях* Л, Изд-во ЛГУ, 1967.
7. Wells R.S. *U. S. Geol Survey Bull.* 548, 70 (1914).
8. Ляликов Ю. С. *Физико-химические методы анализа* М-Л, «Химия», 1964, с 378.
9. *Справочник химика*, Т. III. М. - Л., «Химия», 1964, с 772
10. Takubo J *Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University*, ser B, № 10, 1, 3 (1934).

Поступила в редакцию. 21 VII 1971

Г. В. МАКАРОВ, А. БАЕШОВ и Е. А. БУКЕТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Возникновение мелкодисперсного порошка меди при электролитическом рафинировании металла - явление нежелательное - связывают с образованием одновалентных ионов [1-8]. Без наложения тока медь ионизируется по реакции $\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + e$ [9]; возможен также путь, обратный реакции диспропорционирования [10, 11], подвергаемый в последнее время сомнению [12].

В солянокислой среде существует зависимость между механизмом ионизации и налагаемым потенциалом [13, 14]. При $\varphi \leq 0,10 \text{ V}$ медь окисляется непосредственно до двухвалентного состояния, а при $\varphi \geq 0,15 \text{ V}$ - только до одновалентного. В сернокислых растворах ионизация происходит стадийно [15, 16], включая процесс образования одновалентных частиц:

$\text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Cu} + e$ и $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e$. От того, какая из этих реакций является лимитирующей [16, 17], в прианодном слое может появиться избыток купро-ионов по сравнению с равновесным количеством и, следовательно, медная мишура.

В настоящей работе приведены дополнительные данные к уже имеющимся в литературе [13] по влиянию низких плотностей тока на механизм ионизации меди.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с электродом ($S = 2 \text{ см}^2$) из полированной электролитической меди 99,999% в очищенных и перемешиваемых магнитной мешалкой растворах 0,629 м. $\text{CuSO}_4 + 1,53 \text{ м. H}_2\text{SO}_4$ и температуре 60° , т. е. в условиях, близких к условиям промышленного электролиза, но в атмосфере инертного газа - аргона 99,999%, из которого остаточный кислород удаляли по известной методике [18]. Поведение электрода изучали снятием поляризационных кривых при низких плотностях тока в гальваностатических условиях. Изучаемый образец был отделен от

Плотность тока (A/cm^2) 10^3	0,05	0 10	0 15	0,60	0,70	1,00	1 50
Изменение веса катода (мг)	-1,20	-1,10	-0,33	+0,45	+0,6 0	+0,6 3	+0,70

вспомогательного электрода. Медь перед опытом обезжиривалась, полировалась и взвешивалась. После опыта вес образца также фиксировался с точностью $\pm 0,1$ мг. Концентрацию купро-ионов определяли потенциометрически [19]

Влияние продолжительности опыта на убыль веса образца и концентрацию купро-ионов в растворе

Убыль меди с бестокового образца, близкая к концентрации купро-ионов, обнаруженных в растворе (см. таблицу), свидетельствует о преимущественном протекании процесса $Cu^0 \rightleftharpoons Cu^+ + e$.

Растворение меди с наложением тока отображается поляризационными кривыми, имеющими две волны, сохраняющиеся как при перемешивании, так и без перемешивания раствора (рис. 1). Одна из волн слабо выражена, другая же наиболее отчетлива. Эта волна появляется при незначительной катодной поляризации и, вероятно, соответствует не процессу восстановления ионов меди, а процессу растворения металла. Изменение веса катода после электролиза при низких плотностях тока также свидетельствует об этом.

Влияние плотности тока на изменение веса катода ($Q = 3,0$ кул.)

Продолжительность (мин)	Убыль веса образца (мг)	Количество меди (I) в рас- творе (μg)	Продолжи- тельность (мин)	Убыль веса образца (мг)	Количество меди (I) в рас- творе (μg)
60	4,60	4,40	180	5,90	6,35
60	3,70	3,89	240	6,60	6,50
120	4,60	4,69	240	8,20	6,85
150	4,70	5,24	300	8,60	8,50

Процесс ионизации меди $Cu^0 \rightarrow Cu^+ + e$ не зависит от плотности налагаемого тока [20], так что катодный выход по току не должен достигать 100%, поскольку на процесс разряда всегда налагается реакция, идущая в обратном направлении. Напротив, в анодной области на саморастворение металла налагается реакция растворения меди под током, протекающая в том же направ-

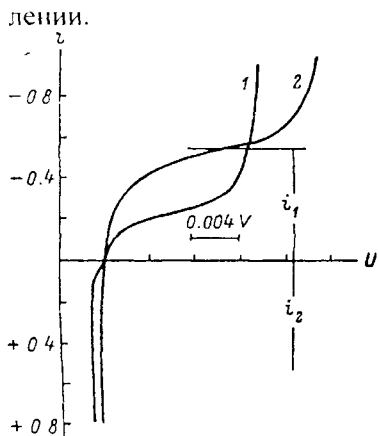


Рис. 1. Гальваностатические поляризационные кривые, снятые на медном электроде без перемешивания (1) и с перемешиванием (2) раствора. i — плотность тока, ($\text{A}/\text{см}^2 \cdot 10^3$), U — напряжение (V).

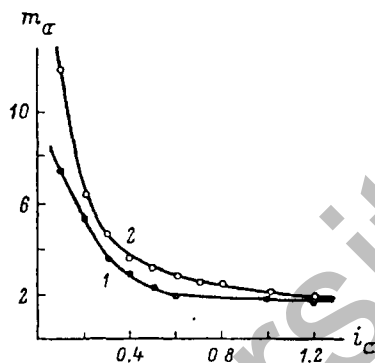


Рис. 2. Влияние плотности тока на анодно растворенное количество меди ($Q=3$ кул) (1) и теоретически рассчитанное (2).

m_α — убыль веса анода (мг), i_c — анодная плотность тока ($\text{A}/\text{см}^2 \cdot 10^3$).

Отсюда следует, что анодный выход по току будет всегда превышать 100%. Эти рассуждения полностью находят подтверждение в работе медного кулометра [21] и в производстве электро-рафинирования меди [3].

При данном составе и температуре раствора количестве растворенной по реакции $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+ + e$ меди будет постоянным m_1 и пропорциональным предельному току i_1 . Общая убыль металла в случае анодной поляризации $M = m_1 + m_2$, где m_2 - электрохимически растворенное количество меди. Согласно закону Фарадея

$$m_1 = q_1 \cdot Q = q_1 \cdot i_1 \cdot s \cdot \tau = 2,37i_1 \cdot s \cdot \tau,$$

$$m_2 = q_2 \cdot Q = q_2 \cdot i_2 \cdot s \cdot \tau = 1,185i_2 \cdot s \cdot \tau,$$

где 2,37 и 1,185 - электрохимические эквиваленты для одно- и двухвалентной меди, s - поверхность электрода (см^2), τ - время электролиза (час), i_1 - величина предельного тока в данном случае $0,55 \cdot 10^{-3} \text{ A}/\text{см}^2$, i_2 - практически налагаемый анодный ток.

Если $Q = \text{const}$. то убыль металла для любого значения i_2 определится по формуле

$$M = m_1 + m_2 = 2,37i_1 \cdot s \cdot \tau + 1,85 \cdot s \cdot \tau$$

или для данного случая

$$M = s \cdot \tau (0,00130 + 1,185 \cdot i_2).$$

Полученное уравнение было проверено экспериментально в широком интервале анодных плотностей тока при постоянном количестве электричества (3 кул.). Результаты опытов достаточно хорошо совпали с расчетными (рис. 2); они подтверждают предположение о возможности протекания реакции $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+ + e$ на медном электроде.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] F. Foerster, Z. Electroch. 5, 511 (1897)
- [2] Г. Грубе. Основы теоретической и прикладной электрохимии. ОНТИ (1932).
- [3] П. П. Федотьев. Электрометаллургия, 1, 21 (1921).
- [4] F. Foerster, O. Scidel, Z. anorg. Ch., 14, 106 (1897).
- [5] E. Abel, Z. anorg. Ch., 26, 381 (1901).
- [6] Н. Н. Милютин, ЖПХ, XXIV, 848 (1951).
- [7] А. И. Левин, ЖПХ, XXV, 616 (1952).
- [8] В. И. Черненко, Б. П. Косенко, Ж. П. Левитин и А. И. Петренко, ЖПХ, XXXVI, 2491 (1963).
- [9] Р. П. Слижис, Е. Ю. Саболене. Всесоюзная конференция по электрохимии. Тбилиси, 599 (1969).
- [10] В. М. Кадек, Л. К. Ленин, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 11, 121 (1957).
- [11] Ю. В. Плесков, Ю. В. Филиновский. Вращающийся дисковый электрод. Изд. «Наука», М., 304 (1972).
- [12] В. И. Барманенко, А. И. Молодов, В. В. Крачевская, В. В. Лосев, Электрохимия, VIII, 1333 (1972).
- [13] M - C. Petit. Electrochem. Acta, 10, 291 (1965).
- [14] M. - C. Petit et C. Faux. С. г., 256, 5551 (1963).
- [15] J. O' M. Bokris, M. Eno, Trans. Faraday Soc., 58, 1187 (1962).
- [16] Ю. С. Дмитриев, А. А. Муртазина, А. С. Колосов, Электрохимия, 5, 106 (1969).
- [17] В. В. Лосев, Л. Е. Скрибинь, А. И. Молодов. Электрохимия, 2, 1431 (1966).
- [18] Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская. Лабораторные методы получения чистых газов. Госхимиздат, М. (1963).
- [19] Г. В. Макаров. Сб. «Гидрохимические процессы в щелочной среде». Алма-Ата (1970).
- [20] A. Lange, D. Schab, Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwes., 20, 57 (1967).
- [21] А. И. Левин. Теоретические основы электрохимии Изд. «Металлургия», М. (1972).

Поступила в Редакцию 30 мая 1974 г.

А. С. ПАШИНКИН, Е. И. ЗДОРОВ, Е. А. БУКЕТОВ, С. С. БАКЕЕВА

ДИАГРАММЫ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ СИСТЕМ Zn - X - O (X = S, Se)

Еще в 1962 г. Е. А. Букетов и М. З. Угорец [1] показали, что окиси цинка выше 100 - 150°C не реагирует с сернистым газом - главной составляющей обжиговых газов сульфидных руд, однако в интервале 150 - 450°C окись цинка взаимодействует с газообразной двуокисью селена с образованием селенита цинка. Поэтому авторы [1] предложили окись цинка в качестве поглотителя двуокиси селена из обжиговых газов. Подробно взаимодействие гранул окиси цинка с газовыми потоками сернистого и серного ангидрида и двуокиси селена было изучено в работе [2] и позднее - в работе [3]. Затем было выяснено, что окись цинка может быть использована также для поглощения из газовой фазы трелокси мышьяка [4] и ренийевого ангидрида [5]. По-видимому, возможно улавливание из обжиговых газов и двуокиси теллура. Однако низкое давление ее пара [6] приводит к осаждению двуокиси теллура в более горячих зонах газоходов.

Физико-химической основой отделения окислов селена, мышьяка и рения от сернистого газа путем адсорбции первых трех на окиси цинка является низкая термическая устойчивость сульфита цинка, разлагающегося уже при 220°C [7], по сравнению с термической устойчивостью селенита, арсенита и перрената цинка.

Было показано, что серный ангидрид улавливается окисью цинка с образованием сульфата цинка, который отличается по термической устойчивости от селенита цинка и соответствующих производных мышьяка [2]. Содержание серного ангидрида в обжиговых газах невелико и его присутствие не является препятствием к использованию окиси цинка в качестве поглотителя окислов селена и мышьяка и, вероятно, рения. Данные [8] подтвердили эти результаты при полупромышленных испытаниях в

условиях контактного синтеза серной кислоты.

В настоящей работе рассмотрены и составлены диаграммы парциальных давлений систем Zn - Se - O и Zn - S - O для более детального выяснения причин, препятствующих взаимодействию между окисью цинка и сернистым газом.

Диаграммы парциальных давлений указанных выше систем были построены по данным [9] и [10]. Поскольку в интересующих нас условиях [2] невозможны реакции с образованием металлического цинка, были построены лишь части диаграмм. На рис. 1 и 2 показаны обе диаграммы, позволяющие судить о взаимном превращении фаз в обеих системах в зависимости от парциального давления сернистого газа или селенистого ангидрида и кислорода в интервале температур 500 - 800° К. Методика построения диаграмм парциальных давлений подробно изложена нами ранее [9]

Сравнивая рисунки 3а - 3в можно утверждать, что при всех рассматриваемых температурах и во всем практически реализуемом интервале давлений газов XO_2 и кислорода возможно образование селенита цинка и сульфата цинка.

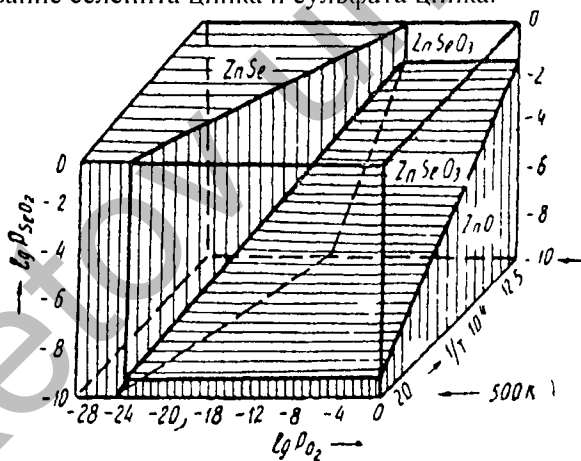


Рис 1 Диаграмма парциальных давлений в системе Zn—Se—O.

Отсутствие образования сульфата цинка при извлечении из обжиговых газов селена (мышьяка или рения) скорее всего объяс-

няется низким содержанием в газе серного ангидрида. Общеизвестно, что образование его в заметных количествах при окислении сернистого газа кислородом возможно лишь в присутствии катализаторов. Таким образом, количество сульфата цинка, образующееся при улавливании двуокиси селена, ограничено лишь незначительной степенью протекания реакции

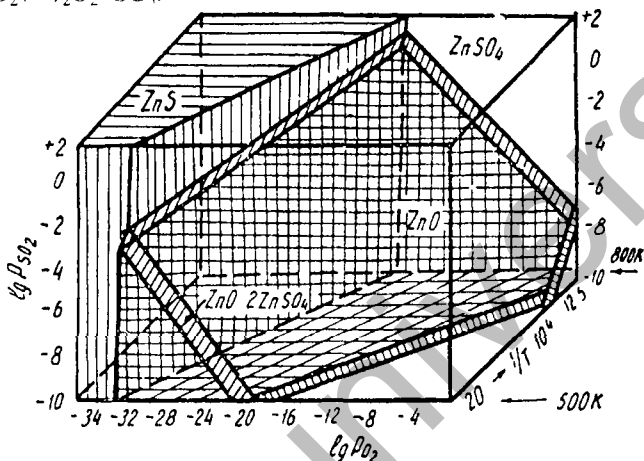
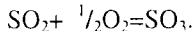


Рис 2 Диаграмма парциальных давлений в системе Zn—S—O

Применение других адсорбентов для двуокиси селена, например, соды [11] или окиси магния [8] приводит к большему проценту сульфатизации [2, 8], что, очевидно, обусловлено более высокой термической устойчивостью сульфитов натрия и магния по сравнению с сульфитом цинка [2, 8]. Последнее приводит к тому, что образовавшиеся в результате взаимодействия сернистого газа с содой или окисью магния сульфиты натрия и магния окисляются присутствующим в обжиговых газах кислородом до сульфатов.

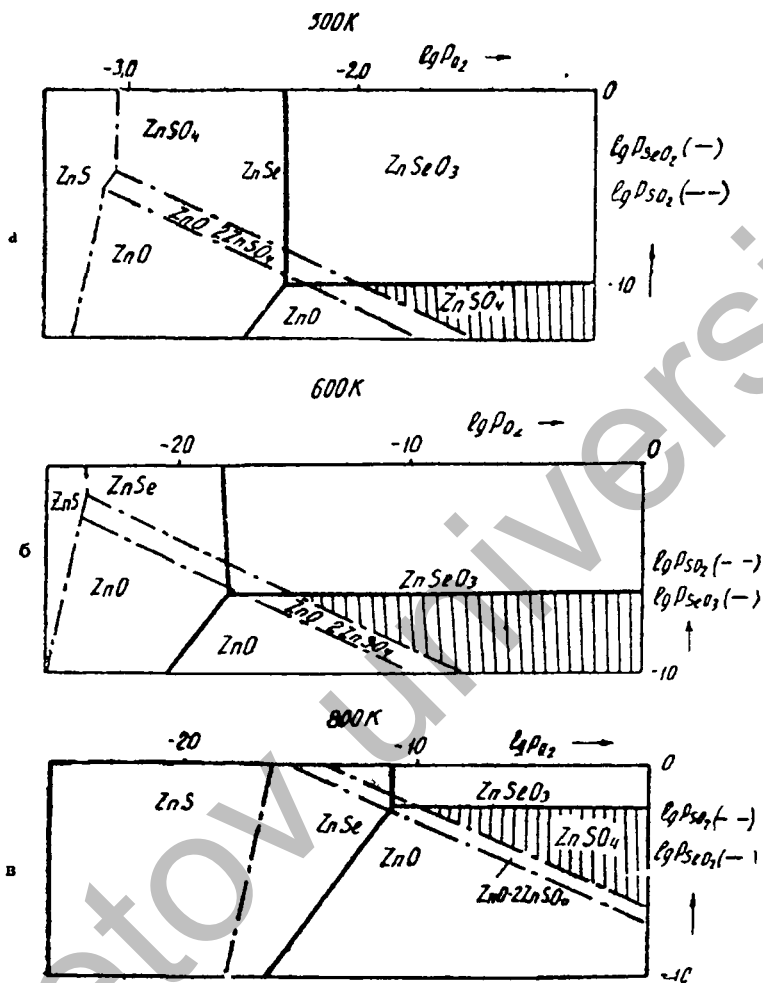


Рис 3 Изотермические разрезы диаграмм парциальных давлений в системах Zn—Se—O (сплошные линии) и Zn—S—O (штрих-пунктирные) при 500(а), 600(б) и 800 К(в).

Таким образом, строгое термодинамическое рассмотрение систем Zn - Se - O и Zn - S - O подтверждает выводы работы А. Н. Полукарова, Е. А. Букетова и М. Махметова [2], сделанные на основании изучения вещественного состава продуктов взаимодействия обжиговых газов с окисью цинка и сопоставления тер-

мической устойчивости возможных продуктов реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букетов Е. А., Угорец М. З. Авторское свидетельство СССР, № в213 от 19/III-1964 г.
2. Полукаров А. Н. и др. Тр хим - металлург ин-та АН КазССР, т 4, 1967.
3. Печковский В. В. и др. Материалы научно - техн. конференции по итогам научных работ, 1968 Минск, БТИ, им С. М. Кирова, 1969, 204
4. Полукаров А.Н. и др. Тр. Хим. - металлург. ин-та, АН КазССР, т. 15, 1970, 60.
5. Акимов Б. М. и др. Тр. Хим. - металлург. ин-та АН КазССР, т. 9, 1969, 78.
6. Зломанов В. П., и др. ЖНХ, т. 3, 1958, 1473.
7. Маргулис Е.В., Гришанкина П.С. ЖНХ, т. 8, 1963, 2638.
8. Березина М. П. Автореферат диссертации. Минск, БТИ им. С. М. Кирова, 1971.
9. Пашинкин А. С. и др. Хим. - металлург. ин-та АН КазССР, т 25, 1974, 142
10. Ingraham T. R., Kellogg H. H. Trans. Metall. Soc. AIME, vol 227, 1963, 1419.
11. Грейвер Г. П. Авторское свидетельство СССР № 581947, 1957.

Статья поступила 7 IV 1975.

*М. З. УГОРЕЦ, К. Т. РУСТЕМБЕКОВ, Е. А. БУКЕТОВ,
Т. И. ГЛАЗКОВА*

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРООКИСЕЙ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СЕЛЕНОМ

Ранее методом ДТА [1-3] нами было показано, что кристаллический селен в контакте с водными растворами едкого натра не только частично растворяется, но и переходит в аморфное состояние. Предполагалось, что определяющую роль играют гидроксил ионы. В связи с этим интересно было изучить этот процесс в растворах гидроксидов лития, натрия и калия.

Взаимодействие селена с растворами щелочей изучалось методом ДТА (условия описаны ранее [1], скорость нагревания 4,4 град /мин) в сочетании с опытами при изотермических условиях. В закрытый реактор (объем 80 мл) заливали 30 мл раствора, по достижении температуры вводили 1 г селена и перемешивали на встряхивателе в течение 1 часа. При каждом из условий снимали 2-3 кинетические кривые или термограммы. Разброс температур на последних не превышал $\pm 1^\circ$.

Как и в случае с раствором NaOH [1], на термограммах селена в растворах щелочей имеется один пик, который мы относим к аморфизации селена. Температура пика во всех случаях понижается (скорость процесса возрастает) с увеличением концентрации щелочи, но неодинаково для растворов различных щелочей (рис 1) Температура процесса для LiOH намного выше, чем для NaOH и KOH, а при концентрации выше 3m она различается и для последних двух.

Следовательно, скорость взаимодействия селена с растворами щелочей увеличивается в ряду LiOH < NaOH < KOH

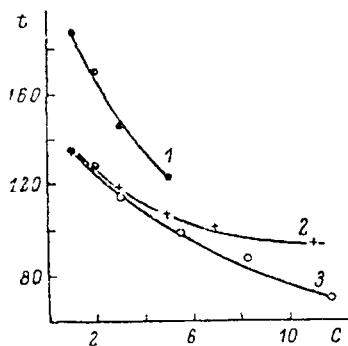


Рис 1. Зависимость температуры эндоеффекта t ($^{\circ}\text{C}$) от концентрации щелочи C (м).
Щелочь 1 — LiOH, 2 — NaOH, 3 — KOH, то же для рис. 2.

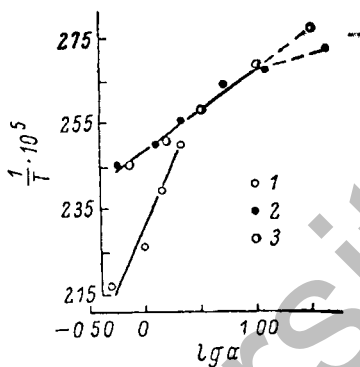


Рис 2. Зависимость $\frac{1}{T} - f(\lg a)$ —
 T — температура ($^{\circ}\text{K}$), a — активность (м)

В соответствии с методом обработки термограмм, предложенным ранее [4], на рис 2 приведена зависимость $1/T - f(\lg a)$, построенная с использованием средних коэффициентов активности [5] щелочей при 25° (из-за отсутствия данных для LiOH при повышенных температурах). Их наклон свидетельствует о том, что и величина энергии активации для LiOH оказывается в 3 раза выше, чем для NaOH.

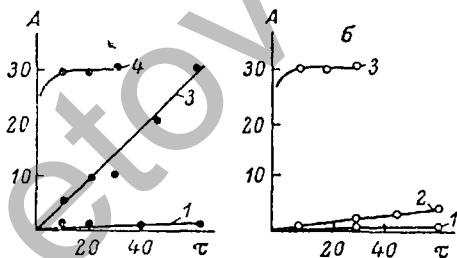


Рис 3. Кинетические зависимости перехода селена в растворы NaOH (а) и KOH (б).
 A — концентрация Se (г/л), τ — время (мин.),
Концентрация щелочи (м) 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3,
4 — 5.

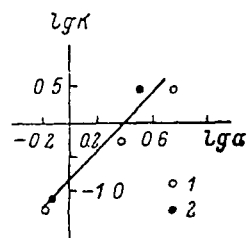


Рис 4 Зависимость логарифма константы скорости растворения селена $\lg K$ от активности a (м) растворов NaOH (1) и KOH (2)

Заметных различий для NaOH и KOH это метод не выявил.

При обработке селена щелочными растворами при 85° характерное окрашивание раствора в красный цвет наблюдалось для КОН при концентрации выше 1 м, для NaOH - выше 2 м, а растворы, LiOH вплоть до 5 м оставались бесцветными. В последних концентрация селена не превышала 2 г/л (переход в раствор не более 6%) В растворах КОН скорость растворения существенно выше, чем в NaOH (рис 3), но в обоих случаях возрастает пропорционально активности щелочи в степени около 2 (рис 4).

Возрастание скорости взаимодействия селена с растворами щелочей в ряду LiOH < NaOH < КОН соответствует имеющимся в литературе данным для ряда гомогенных процессов [6, 7], механизм которых включает участие свободных гидроксил-ионов. Доля последних связана со способностью катиона щелочного металла к гидратации, с особенностью гидроксил-иона (явление «локального гидролиза» [8]) или образование гидрофобной частицы $H_3O_2^-$ [9] и, следовательно, с различной термодинамической активностью щелочных растворов. Обнаруженная нами [10] почти одинаковая скорость дегидратации гидроокиси меди в растворах тех же щелочей (несмотря на возрастание скорости с увеличением концентрации) свидетельствует о том, что в этом процессе наряду с гидроксил-ионами значительную роль играют недиссоциированные частицы щелочи. Участие последних компенсирует уменьшение доли свободных гидроксил-ионов в растворах NaOH и особенно LiOH

Таким образом, сделанное нами ранее [1] предположение об определяющей роли гидроксил-ионов при аморфизации и растворении селена подтверждается анализом данных, полученных на растворах гидроокисей лития, натрия и калия. Ясно, что увеличение реакционной способности щелочей в ряду LiOH < NaOH < КОН по отношению к селену будет проявляться и при его растворении в присутствии окислителей или восстановителей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К. Т. Рустембеков, М. З. Угорец, Е. А. Букетов, К. М. Ахметов, Изв. АН КазССР, сер. хим., 4, 7 (1974).
- [2] Е. А. Букетов, М. З. Угорец, Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Изд. «Наука» КазССР, Алма-Ата (1975).
- [3] М. З. Угорец, К. М. Ахметов, К. Т. Рустембеков, Е. Г. Астраханцев, ЖФХ, 48, 1297 (1974).
- [4] М. З. Угорец, Е. А. Букетов, К. М. Ахметов, Ж. неорг. хим., 13, 1525 (1968).
- [5] Справочник химика, т. III. Изд. «Химия», М. - Л., (1964).
- [6] R. P. Bell, J. E. Prue, J. Chem Soc., 2, 362 (1949).
- [7] M. Albay, G. Yagil, J. Am. Chem. Soc., 10, 1790 (1962).
- [8] Р. Робинсон, Р. Стоке. Растворы электролитов ИЛ (1963).
- [9] Г. П. Зацепина, ЖСХ, 6, 969 (1971).
- [10] М. З. Угорец, Е. А. Букетов, Д. К. Аргинбаев, К. М. Ахметов, Вести АН КазССР, 2, 68 (1975).

*Статья поступила в Редакцию
7 апреля 1976 г.*

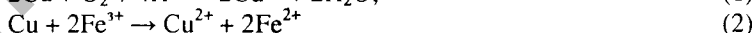
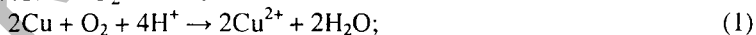
М.З. УГОРЕЦ, З.Б. САГИНДЫКОВА, Е.А. БУКЕТОВ,
К.М. АХМЕТОВ

ОБ ОКИСЛЕНИИ МЕДИ И ЕЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Процессы окисления меди и ее халькогенидов (Cu_2S , Cu_2Se и Cu_2Te) кислородом воздуха в сернокислой среде имеют большое значение для гидрометаллургии. В частности, при обезмешивании медеелектролитных шламов, содержащих порошкообразную медь и названные халькогениды, важно знать относительную скорость их окисления и влияние на нее различных факторов в настоящей работе сделана попытка сопоставить разрозненные в литературе [1-12] и собственные данные [13-15] по этому вопросу.

Выполненные нами эксперименты по изучению скорости окисления меди и ее халькогенидов были проведены в идентичных условиях: температура 25 - 65°C, число оборотов мешалки 300 - 1500 об/мин, концентрация кислоты 40 - 200 г/л, скорость подачи воздуха 0,25 - 2 л/мин. Крупность порошков - 0,05 и - 0,063 мм. Поверхность частиц рассчитывали исходя из их шарообразной формы.

Полученные нами [13] результаты (см. рисунок) свидетельствуют об автокаталитическом характере растворения меди. К этому же выводу приходят и автора работы [1] на неподвижных пластинах меди и работ [2, 11] на вращающемся медном диске при окислении ферри-ионом. Это можно объяснить наложением параллельных реакций растворения меди: под деполяризующим действием O_2 или Fe^{3+} :

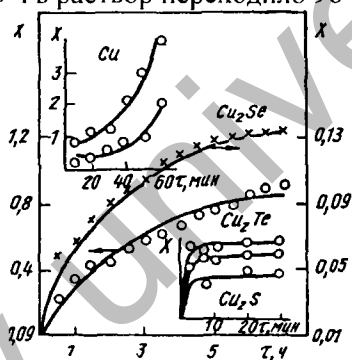


и ионов Cu^{2+} :



Скорость растворения меди увеличивается с интенсивностью перемешивания и аэрации и практически не зависит от

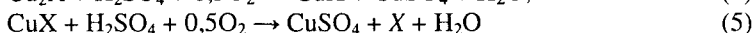
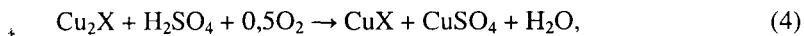
концентрации H_2SO_4 (1 - 4 н.). Последнее можно объяснить противоположным действием на скорость процесса увеличения растворяющей способности кислоты и уменьшения растворимости кислорода с повышением концентрации кислоты. Тот факт, что нами была найдена величина энергии активации 10,5 ккал/моль, близкая к полученным для кинетического режима на вращающемся диске (9,4 [2] и 10,0 ккал/моль [11]), свидетельствует о возможности достижения этого режима и при окислении порошкообразной меди кислородом воздуха. Относительно высокая скорость этого процесса позволила рекомендовать его для растворения цементной меди при 75 - 85°C, расходе воздуха 1 л/мин, механическом перемешивании (800 об/мин), отношении $H_2SO_4 \cdot Cu = 1,05$, за 3 ч в раствор переходило 96 - 98% Си [3].



Характер зависимости количества меди X (г ат $Cu \cdot m^{-2} \cdot 10^{-3}$), перешедшей в раствор в присутствии кислорода воздуха с единицы поверхности, от времени

Для халькогенидов меди [14, 15] скорость окисления со временем убывает (см. рисунок) и после достижения степени превращения 0,02-0,03 для Cu_2S , 0,05-0,07 для Cu_2Se и 0,4-0,7 для Cu_2Te процесс прекращается. Это связано с образованием на реагирующей поверхности пленки, обогащенной соответствующим халькогеном.

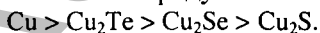
Такая же низкая скорость окисления получена для халькозина и в работах [4-7] при невысоких температурах и парциальных давлениях кислорода. Скорость окисления резко возрастает с увеличением указанных параметров. Как и в случае Cu_2Te и Cu_2Se [9-12, 16], окисление протекает ступенчато.



Величины изобарно-изотермического потенциала реакции (5) составляют -28,3, -31,1 и -36,0 ккал/моль соответственно для сульфида, селенида и теллурида меди. Промежуточными продуктами при окислении халькозина выступают дигенит $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ и ковеллин CuS [16]. Данные химического и рентгенофазового анализа показали, что твердые продукты окисления селенида и теллурида меди обогащены соответственно соединениями Cu_3Se_2 и CuSe , CuTe и Te . Таким образом, вышеприведенная термодинамическая оценка согласуется и с составом твердых промежуточных продуктов реакций и с относительными скоростями окисления халькогенидов меди (см. рисунок).

Величины энергии активации окисления Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2Te , найденные нами (3,2, 4,1 и 5,2 ккал/моль), близки к полученным методом вращающегося диска [11, 16], а скорость окисления в интервале 2-4 н. H_2SO_4 не меняется для Cu_2S [14] и возрастает для Cu_2Se и Cu_2Te [15]. Последнее можно объяснить как меньшей устойчивостью промежуточного продукта (CuX), так и способностью селена и теллура окисляться в тех же условиях. Правда в растворе нам, как и другим исследователям, не удалось обнаружить селен и теллур, хотя при глубоком обезмеживании шламов иногда наблюдается переход теллура в раствор. Скорость окисления до определенного предела нарастает с увеличением интенсивности аэрации. Именно это позволило авторам работы [12] рекомендовать такой аппарат, как флотационную машину для резкой интенсификации обезмеживания медэлектродных шламов.

Результаты исследования гидрохимического окисления меди и ее халькогенидов свидетельствуют об уменьшении скорости окисления в ряду



Этот вывод соответствует физико-химическим свойствам соединений. Действительно, в ряду Cu_2S - Cu_2Se - Cu_2Te увеличивается радиус аниона, ослабляется ионная и нарастает ковалентно-металлическая связь, уменьшается температура плавления и увеличивается реакционная способность халькогена по

отношению к кислым растворам [16]. Если при окислении меди легко достигается режим, близкий к кинетическому, то при окислении халькогенидов меди скорость процесса определяется диффузией через пленку промежуточных продуктов. Окисление же халькозина, в виде которого находится большая часть связанной меди медьэлектролитных шламов, протекает с наибольшими затруднениями.

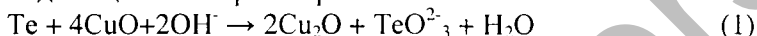
ЛИТЕРАТУРА

1. Киневский А.И. - ЖПХ, 1955, т 28, вып. 10, с. 1088 - 1097.
2. Ильяшевич И.И., Коспарева И. А., Холманских Ю.Б. - «Труды института «Унипромедь». Вып. 7. Свердловск, 1963, с. 393 - 398.
3. Набойченко С. С. - «Цветные металлы», 1970, № 7, с. 23 - 24.
4. Чугаев Л. В. - «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1965, № 4, с. 54 - 57.
5. Dahms L., Gerlach I., Pawlek F. - Z. Erzbau und Metallhüttenwesen», 1967, Bd 20, № 5, S 205 - 208.
6. Доброхотов Г. П., Майорова Е. В. - ЖПХ, 1963, вып. 10, т. 34, с 2148 - 2154
7. Fischer W.W., Roman R. I. - «St. Bur. Mm. Res», 1971, № 112, p. 28.
8. Громакова З. И., Букетов Е. А., Дымов А. М. - В кн. Гетерогенные процессы в водных средах. Алма-Ата. «Наука», 1969, с. 40 - 51.
9. Холманских Ю. Б., Черкасов Г. Ф., Лобанов Е. П., Пишикин В. К. - «Труды института «Унипромедь». Вып 14. Свердловск, 1971, с. 220 - 226.
10. Ключко М. А., Миронова М. Е. - ЖПХ, 1957, т. 2, вып. 9, с. 2235 - 2238
11. Холманских Ю. Б., Ильяшевич И. И., Коспарева И. А. - «Труды института «Унипромедь». Вып. 9. Свердловск, 1966, с 289 - 293.
12. Меклер Л. И., Яценкова В. М., Букетов Е. А. - «Цветные металлы», 1970, № 7, с 27 - 29.
13. Угорец М. З., Сагидькова З. Б., Байкенов Х. И. - «Цветные металлы», 1972, № 8, с. 7 - 9.
14. Сагидькова З. Б., Угорец М. З. - В кн.: Химия и технология халькогенидов и фосфора. Алма-Ата, «Наука», 1973, с. 38 - 42.
15. Сагидькова З. В., Угорец М. З., Алметов К. М. - Деп. ВИНТИ, 1975, № 3225.
16. Букетов Е. А., Угорец М. З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата, «Наука», 1975, 325 с. с ил.

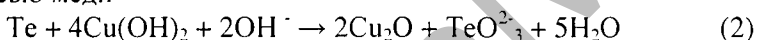
М. З. УГОРЕЦ, З. Б. САГИНДЫКОВА, Е. А. БУКЕТОВ,
О. И. СЕМИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ТЕЛЛУРА ГИДРООКИСЬЮ И ОКИСЬЮ МЕДИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Скорость окисления халькогенов, в частности теллура, окисью меди в щелочных растворах



исследована довольно подробно [1]. Приемлемые для технологии скорость и полнота процесса достигаются лишь при температурах выше 100°. Можно предполагать, что окисление гидроокисью меди



будет протекать с существенно большей скоростью, так как, во-первых, изобарно-изотермические потенциалы этих реакций (ΔG_{298}^0) составляют - 23,4 и - 28,6 ккал./моль соответственно, во-вторых, гидроокись имеет значительно большую (в 10-15 раз) растворимость в щелочных растворах, чем окись [2]. Так, растворимость окиси меди при 25° в 1, 3 и 5 н. растворах едкого натра характеризуется значениями 0,015, 0,067 и 0,17 г/л (в пересчете на медь), а для гидроокиси меди в аналогичных условиях - соответственно 0,1, 0,8 и 2,9 г/л.

В данной работе приводятся сравнительные результаты по скорости окисления теллура в щелочных растворах гидроокисью и окисью меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроокись меди получали при взаимодействии растворов сульфата меди и едкого натра, а окись - разложением гидроокиси при нагревании в воде. Теллур марки ТА - 4 измельчали и просеивали через сито 0,05 мм. Для каждого опыта брали 0,2 г теллура и 200 мл раствора. Исследование проводили в атмосфере очищенного азота по одной из методик рационального плани-

рования эксперимента [3, 4] с применением пятифакторной матрицы на пяти уровнях: температура $t = 40 - 80^\circ$, продолжительность $\tau = 5 - 25$ мин., концентрация едкого натра $C = 1 - 5$ н., интенсивность перемешивания $n = 500 - 1500$ об./мин., количество окислителя $Cu(II) = 50 - 250\%$ от необходимого по реакциям (1), (2). За функцию принята доля окисленного и растворившегося теллура α , рассчитанная по результатам химического анализа растворов. Твердые остатки анализировали рентгенофазовым методом. Всего проведено 30 опытов, из которых 25 по матрице и 5 - для оценки воспроизводимости.

На рис. 1 приведены частные зависимости доли окисленного теллура от исследованных факторов. Величина средней квадратичной ошибки функции α составила 0,06 для $Cu(OH)_2$ и 0,01 - для CuO . Однородность дисперсий воспроизводимости удовлетворяет критерию Кохрена. По данным рис. 1 видно, что доля окисленного теллура со временем приближается к пределу, увеличивается с повышением температуры, мало зависит от интенсивности перемешивания и количества окислителя, а с повышением концентрации $NaOH$ проходит через максимум (при 4 н.). Доля теллура, окисленного гидроокисью меди, во всех случаях больше, чем окисленного окисью. Статистическое описание данных рис. 1, по литературным данным [3, 4] может быть представлено обобщенным уравнением

$$\alpha = \frac{\alpha_t \cdot \alpha_\tau \cdot \alpha_c \cdot \alpha_n \cdot \alpha_{Cu}}{\alpha_{cp}^4},$$

где $\alpha_t, \alpha_\tau, \alpha_c, \alpha_n, \alpha_{Cu}$ - частные функции (рис. 1), а α_{cp} - средняя величина из 25 опытных значений доли окисленного теллура. Эта величина равна 0,80 для $Cu(OH)_2$ и 0,56 - для CuO .

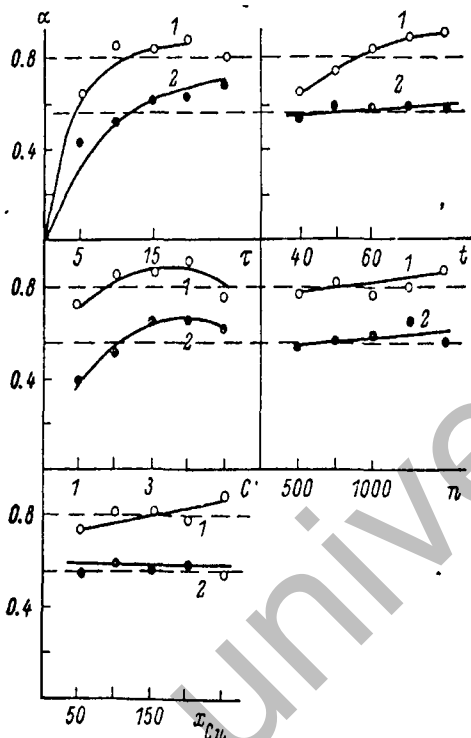


Рис. 1. Частные зависимости доли окисленного теллура α от продолжительности τ (мин.), температуры t ($^{\circ}\text{C}$), концентрации щелочи C (н.), интенсивности перемешивания n (об./мин.) и количества окислителя x_{Cu} (г).

1 — $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 2 — CuO .

Используя метод обработки результатов, изложенный в литературе [4] можно оценить и зависимости скорости процесса от исследованных факторов. Временные зависимости мы представили в форме экспонент: для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -

$$\alpha_{\tau} = e^{\frac{-2.07}{\tau^{0.25}}} \quad (R=0.98, t_R=49.0), \quad (4)$$

для CuO -

$$\alpha_{\tau} = e^{\frac{-2.77}{\tau^{0.17}}} \quad (R=0.97, t_R=32.0), \quad (5)$$

где R - коэффициент корреляции, t_R - его значимость.

Уравнение (3) можно представить в виде: для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -

$$a = K_f \cdot a_f \cdot e^{-\frac{2.07}{q^2 W}}, \quad (6)$$

для CuO —

$$a = K_f \cdot a_f \cdot e^{-\frac{3.77}{q^2 W}}, \quad (7)$$

где

$$K_f = \frac{a_s \cdot a_n \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{O}_2}^2}$$

Из уравнений (6) и (7) время окисления характеризуется для $\text{Cu}(\text{OH})_2$

$$\tau = \frac{0.89}{q^2 1.2}, \quad (6')$$

для CuO —

$$\tau = \frac{1.93}{q^2 1.33}, \quad (7')$$

где

$$q = \lg \frac{K_f \cdot a_f}{a}$$

Скорость процесса (мин.^{-1}) определяется как

$$W = \frac{dx}{d\tau} = K_f \cdot a_f \cdot a_r, \quad (8)$$

для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ —

$$W = 1.84 \cdot K_f \cdot a_f \cdot e^{-\frac{2.07}{q^2 W}} \cdot \tau^{-1.83}, \quad (9)$$

для CuO —

$$W = 2.83 \cdot K_f \cdot a_f \cdot e^{-\frac{3.77}{q^2 W}} \cdot \tau^{-1.75}, \quad (10)$$

После подстановки значений τ из уравнений (6') и (7') в уравнения (9) и (10) получаем: для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ —

$$W = 2.3 \cdot K_f \cdot a_f \cdot q^{2.12} \cdot e^{-2.37}, \quad (11)$$

для CuO —

$$W = 0.91 \cdot K_f \cdot a_f \cdot q^{2.83} \cdot e^{-2.37} \quad (12)$$

(10)

ГМ

Используя уравнения (11) и (12) при $C_{\text{NaOH}}=3$ н., $n=1000$ об./мин., $\text{Cu(II)}=100\%$, мы рассчитали температурные зависимости скорости окисления (мин.^{-1}) при определенных величинах доли окисленного теллура (см. таблицу).

Как видно из рис. 2, температурные зависимости скорости окисления теллура окисью меди во всем исследованном интервале температур 40 - 80° монотонны. Кажущаяся энергия активации E при $\alpha = 0,6$ имеет значение 1,7 ккал./моль. При использовании же гидроокиси меди примерно при 60° наступает резкое изменение скорости; при значении $\alpha = 0,6$ энергия активации изменяется от 13,7 ккал./моль в интервале 40-60° до 2,7 ккал./моль при 60-80°.

Скорости окисления в зависимости от температуры

Окисление	Доля окисленного теллура	W (мин ⁻¹) при температурах (°C)				
		40	50	60	70	80
Гидроокисью меди	0.60	0.0214	0.0458	0.0789	0.0924	0.0995
	0.80	0.0002	0.0086	0.0244	0.0331	0.0379
Окисью меди	0.40	0.0606	0.0632	0.0680	0.0704	0.0731
	0.60	0.0298	0.0318	0.0358	0.0379	0.0399

Изменение температурной зависимости окисления гидроокисью вызвано, по-видимому, дегидратацией гидроокиси с образованием окиси. Процесс, дегидратации, по данным, полученным ранее [2], проходит при температурах 60° и выше. Именно при температурах 60 - 80° проявляется дегидратация Cu(OH)_2 в 3-5 н. растворах NaOH, а величина энергии активации окисления гидроокисью меди $E = 2,7$ ккал./моль в том же интервале 60 - 80° приближается к значению ее, полученному в опытах с окисью меди (1,7 ккал./моль). Однако и в растворах с меньшими концентрациями NaOH (2-4 н.) при тех же условиях ($\alpha = 0,6$, $t = 60-80^\circ$) скорость окисления теллура гидроокисью меди в 2 - 3 раза превосходит скорость окисления окисью. Это связано и с действием самой гидроокиси, и с повышенной реакционной способностью окиси меди в момент ее образования.

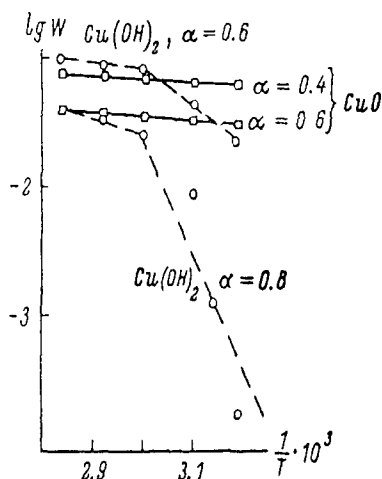


Рис. 2. Зависимости скорости окисления W (млн.^{-1}) теллура от обратной температуры.

Для оценки зависимости скорости окисления от концентрации щелочи получены уравнения, аналогичные (11) и (12):

$$\text{для } \text{Cu}(\text{OH})_2 - W = 2.3 \cdot K_c \cdot a_c \cdot q^{2.12} \cdot e^{-2.3q} \quad (13)$$

$$\text{для } \text{CuO} - W = 0.91 \cdot K_c \cdot a_c \cdot q^{2.33} \cdot e^{-2.3q} \quad (14)$$

где
$$K_c = \frac{a_t \cdot a_n \cdot a_{\text{Cu}}}{a_p}$$

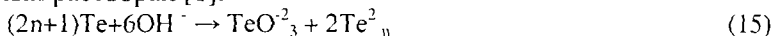
$$q = Lg \frac{K_c \cdot a_t}{a}$$

Зависимости скорости окисления от концентрации щелочи при $t = 60^\circ$, $\alpha = 0.6$, $n = 1000$ об./мин. и $\text{Cu}(\text{II}) = 100\%$ приведены на рис. 3. Максимум скорости окисления и окисью и гидроокисью меди приходится на область концентраций 3 - 4 н.

Рентгенофазовый анализ показал, что в твердых продуктах реакции в случае окиси меди содержатся окись и закись меди и вейсцит Cu_{2-x}Te ($a = 0-0,33$), а при окислении гидроокисью меди - также и риккардит Cu_3Te_2 .

Сопоставление ранее полученных данных по окислению теллура окисью меди [1] с приведенными в настоящей работе при использовании окиси и гидроокиси меди показывает следующее. Процессы в конечном итоге соответствуют реакциям (1) и (2). Образование теллуридов меди различного состава в

качестве промежуточных продуктов происходит вследствие окислительно-восстановительного растворения теллура в щелочных растворах [1]:



и последующего взаимодействия теллурид-ионов с катионами меди. Количество растворенного теллура увеличивается за счет последующего окисления теллуридов ионами Cu^{2+} . В соответствии с большей долей растворенного теллура при окислении гидроокисью твердые продукты здесь содержат теллуриды с несколько меньшим содержанием меди (риккардит). Небольшие расхождения в значениях величин энергии активации и зависимостях скорости от концентрации NaOH при окислении теллура окисью меди по ранее полученным данным [1, 5] и данным настоящей работы обусловлены различиями в методах обработки. В работе [5] рассчитывали временные зависимости количеств теллура, растворившегося с единицы поверхности порошка. Процесс охарактеризован по расчетным удельным скоростям окисления теллура при различных значениях доли растворившегося теллура. Подобная методика в большей мере характеризует начальные стадии реакции, чем и объясняются полученные значения энергии активации $E=4-5$ ккал./моль и зависимость скорости от концентрации NaOH , показывающая лишь небольшое замедление процесса в 4 - 5 н. растворах.

В данной же работе зависимости от различных факторов получены при значительных и сопоставимых степенях прохождения процесса. В интервале концентраций NaOH 2 - 4 н. окисление теллура окисью меди протекает в режиме внутренней диффузии (энергия активации около 2 ккал./моль, близкая к линейной зависимость скорости от концентрации щелочи). То же наблюдается для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при температуре 60 - 80° ($E = 2,7$ ккал./моль). При температуре же 40 - 60° окисление гидроокисью скорее всего протекает в кинетическом режиме; скорость контролируется химической стадией.

Экстремальную зависимость скорости процесса от концентрации щелочи (рис. 3) можно объяснить тем, что при значительной степени прохождения реакции, контролируемой диффузией через твердые продукты (теллуриды меди), при concentra-

циях щелочи 4-5 н. начинает проявляться увеличение ее вязкости.

Таким образом, преимущества гидроокиси меди как окислителя перед окисью меди при окислительном растворении теллура в щелочном растворе проявляются при температурах 60 - 80° и концентрациях NaOH 2 - 4 н. Даже при значительных величинах доли окисленного теллура скорости процесса в случае окисления гидроокисью в 2-3 раза больше, чем при использовании окиси. Можно ожидать, что те же закономерности будут наблюдаться и при окислении селена.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. А. Букетов, М. З. Угорец. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Изд. «Наука», Алма-Ата (1975).
- [2] Е. А. Букетов, М. З. Угорец, К. М. Ахметов. Дегидратация гидроокисей металлов в щелочных растворах. Изд. «Наука», Алма-Ата (1971).
- [3] М. М. Протодьяконов, Р. И. Тедер. Методика рационального планирования эксперимента. Изд. «Наука», М. (1970).
- [4] В. П. Мальшев. Опыт рационального планирования металлургического и химического эксперимента. Изд. «Наука», Алма-Ата (1977).
- [5] О. И. Семина, М. З. Угорец, Е. А. Букетов, Тр. Хим.-металлург. инст. АН КазССР, 9, 3 (1969).

Статья поступила в Редакцию 22 сентября 1977г.

Г. В. МАКАРОВ, Ш. К. НАСИПКАЛИЕВА, Е. А. БУКЕТОВ,
В. А. МИНАЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЫ: ХАЛЬКОЗИН - ПИРИТ

Влияние гальванического эффекта в паре халькозин - пирит на скорость растворения халькозина в кислых средах изучено ранее [1]. Найдено, что скорость растворения минерала возрастает в присутствии пирита, в частности в 10 раз при соотношении пирита и халькозина 10:1, по сравнению со скоростью такого же процесса, но в отсутствие пирита.

Тем не менее возникающий гальванический процесс [2], в некоторой степени подобный процессу коррозии металлов, изучен недостаточно [3, 4]. В настоящей работе на основе построения поляризационных диаграмм представлены результаты по определению электрохимических параметров гальванической пары халькозин - пирит в недеаэрированных растворах серной кислоты в пределах от 0,001 до 1,0 г-экв/л.

В исследованиях использовали природный пирит месторождения Акчатау (Центральный Казахстан) и синтетический халькозин, полученный прямым сплавлением [3] меди и серы, взятых в стехиометрическом соотношении. Состав последнего, согласно химическому и рентгенофазовому анализам, соответствовал α -халькозину $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. Рабочие электроды перед опытом подвергались механической обработке и полировались. Поляризационные диаграммы, полученные в соответствии с методикой [5], типичные из которых представлены на рис. 1, позволили определить рабочие токи i_p в исследуемой гальванической паре (табл. 1) Увеличение концентрации серной кислоты в растворе, а также температуры способствует возрастанию i_p .

В изученных интервалах температур и концентраций серной кислоты, как следует из рис. 2, потенциал халькозина в бесточковой цепи менее положителен, чем потенциал пирита, что априори-

ри свидетельствует о термодинамической возможности окисления халькозина, так как $\Delta E = E_{1eS_2} - E_{Cu_2S} > 0$ и, соответственно, $\Delta G < 0$. Из поляризационных диаграмм при $i = i_p$, т. е. при условии, когда степень омического контроля стремится к нулю, определили влияние катодной и анодной реакций на скорость электрохимического процесса в целом.

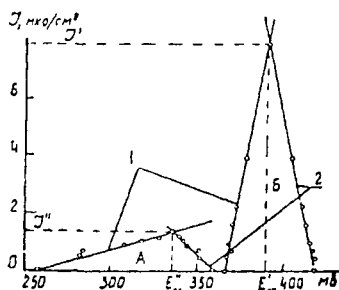


Рис 1 Типичные поляризационные диаграммы гальванической пары халькозина (1) — пирит (2) для разбавленных (А) и менее разбавленных (Б) растворов серной кислоты I' и I'' — максимальные рабочие токи

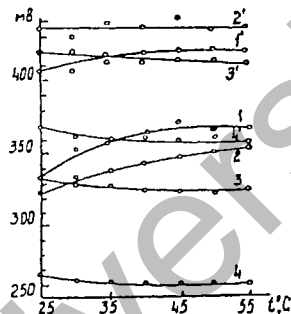


Рис 2 Влияние температуры на величину потенциала халькозина (1—4) и пирита (1'—4') в растворе серной кислоты (I, I' — 1,0 н, 2, 2' — 0,1 н; 3, 3' — 0,01 н, 4, 4' — 0,001 н)

Оказалось (рис. 3), что в сернокислых растворах гальваническая пара пирит-халькозин работает с анодным контролем ($> 50\%$), однако, если температура превышает 40°C , то происходит смена контроля на катодный, что особенно характерно для 1,0 и 0,1 н. растворов. При большем разбавлении во всем интервале исследуемых температур (рис. 3) контроль является анодным.

В рабочих растворах [1] и предварительно деаэрированных аргоном в течение всего промежутка времени, требуемого для установления равновесия (~ 10 ч) в присутствии только халькозина, колориметрически [6] обнаружена двухвалентная медь (табл. 2), которая обуславливает формирование электродного потенциала на халькозине в кислой среде при условии $\Delta E_n = 0$, а $i \rightarrow i_{\text{обм}}$.

Так как влияние кислорода в деаэрированных растворах на растворение халькозина сведено к минимуму, то доля реакции $2Cu_2S + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 4Cu^+ + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$ в образовании купро-

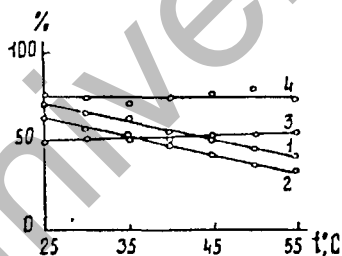
ионов также ничтожна, появление которых, скорее всего, обусловлено реакцией ионизации $\text{Cu}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + \text{S}^0 + 4\text{e}$.

Таблица 1

Рабочие токи ($\text{A}/\text{cm}^2; 10^{-6}$) гальванической пары халькозин - пирит при температурах 25 - 55°C в кислой среде

Температура, °C	Концентрация серной кислоты, г - экв/л			
	1,0	0,1	0,01	0,001
25	14,2	10,7	2,2	2,2
30	15,5	12,0	2,9	2,3
35	16,9	13,2	3,7	2,5
40	18,2	14,5	4,5	2,6
45	19,6	15,7	5,3	2,8
50	20,9	16,9	6,1	2,9
55	22,3	18,2	6,8	3,1

Рис 3 Зависимость степени анодного контроля (%) в гальванической паре халькозин — пирит от температуры для 1,0 (1), 0,1 (2), 0,01 (3), 0,001 н (4) растворов серной кислоты



При работе гальванической пары пирит-халькозин возникающая разность потенциалов нарушает установившееся равновесие и сдвигает его в сторону образования купро-ионов.

Таблица 2

Влияние концентрации серной кислоты на потенциал халькозина и содержание купро-ионов в условиях равновесия при 25°C в атмосфере аргона

Концентрация кислоты, г-экв/л	Потенциал халькозина, В	Найдено двухвалентной меди,	
		мг/л	г-ион/л 10^{-4}
1,0	0,253	56,2	8,8
0,5	0,244	38,9	6,1
0,1	0,223	16,8	2,6
0,05	0,207	8,2	1,3
0,01	0,195	3,9	0,6
0,005	0,176	2,7	0,4
0,001	0,163	1,4	0,2

Таблица 3

Кажущаяся энергия активации растворения халькозина в гальванической паре с пиритом, кДж/моль

$\Delta E = E_1 - E_p^*$, мВ	Концентрация серной кислоты, г-экв/л			
	1.0	0.1	0.01	0.001
5	58.2	47.7	9.9	
10	64.8	54.3	10.1	16.2
15	93.4	62.9	10.5	12.3
20	110.6	69.6	17.2	14.3
25	133.4	84.9	21.9	14.3
30	144.9	87.7	34.3	14.1
35	175.4	91.8	45.7	13.9
40	198.3	102.9	43.9	14.5

Используя выражение

$$\left(\frac{\sigma \ln i}{\delta T}\right)_{\Delta E} = \frac{U_{\Delta E}}{RT^2}$$

определили кажущуюся энергию активации процесса электрохимического растворения халькозина при различных концентрациях кислоты (табл. 3) и установлено, что в 0,001 и 0,01 н. растворах причиной ее появления следует считать замедленность диффузии, в 1,0 н. растворе, наоборот, - акт электрохимического разряда. В растворах же с содержанием 0,1 г-экв/л серной кислоты окисление халькозина отвечает смешанной области электрохимической кинетики.

ВЫВОДЫ

1. Гальваническая пара пирит-халькозин в пределах от 25 до 40°C в сернокислой среде (более 0,1 г-экв/л кислоты) работает с анодным контролем, выше 40°C - с катодным. В слабых растворах контроль, оставаясь анодным, не изменяется.

2. Увеличение концентрации кислоты от 0,001 до 1,0 г-экв/л, согласно величине эффективной энергии активации, вызывает перемену замедленной стадии реакции растворения сульфида меди (I).

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров Г. В. Козорин Л. Г., Ермолович Л. С. - В кн.- Экспериментальные методы исследования в химии и биологии. Караганда, 1975, вып. 2, с. 53.
2. Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., Изд-во ЛГУ, 1967, с. 160.
3. Грейвер Т. Н., Зайцев Ю. А., Крылова М. С.-«Цветные металлы», 1970, № 2, с. 10.
4. Noddack W., Wrabetz K., Herbst W. - «Z. Elektrochem.», 1955, Bd. 59, S. 752.
5. Шаталов А. Я., Маршаков И. К. Практикум по физической химии. М., «Высшая школа», 1975, с. 240.
6. Гиллебрандт В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. Л., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., «Химия», 1966, с. 293.

РЕЗЮМЕ

Поляризациялық диаграмма әдісімен халькозин-пирит гальваникалық жұбындағы халькозиннің тотығу процесінің кинетикасы зерттелді. Күкірт қышқылы ортасында халькозиннің еру процесі кіншікылдың концентрациясына байланысты, сұйытылған ерітіндіде 0,001 және 0,01n ол иондардың диффузиясымен анықталады, 1 n ерітіндіде иондардың разрядталу актысымен және 0,1 n ерітіндіде аралас кинетикамен анықталады.

*Карагандинский государственный
университет, г Караганда
Статья поступила в редакцию
28 ноября 1977 г.*

ИСАБАЕВ С. М., КАСЕНОВ Б. К., КОЗОРИН Л. Г., БУКЕТОВ Е. А.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ As_2O_5 - Li_2O (Li_2CO_3)

Известно [1], что арсенаты щелочных металлов могут быть использованы для синтеза высокотемпературных ионообменников, а также в качестве инсектицидов. Поведение арсенатов Na и K при нагревании описано нами в работах [2-6]. Изучение термического поведения арсенатов Li является продолжением исследований в этой области. В литературе имеются отдельные неполные сведения о термических свойствах арсенатов лития [7 - 9], поэтому определенный теоретический и практический интерес представляет изучение системы As_2O_5 - Li_2O .

Кривые нагревания снимали на пирометре Курнакова ФРУ-64 при скорости нагревания 8-10 град/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке ДРОН-2.0. Инфракрасные спектры поглощения записывали на спектрофотометре UR-20 в области $400-3800\text{ см}^{-1}$, а спектры комбинационного рассеяния на спектрофотометре ДФС-12 с He-Ne - лазером ($\lambda = 6328\text{ \AA}$) в качестве источника света.

Мышьяксодержащие составы синтезировали из Li_2CO_3 марки ос. ч. и As_2O_5 через 2,5 - 5 мол. % при 200-600°C, затем отжидали при 200° С в течение 200 ч. Отдельные арсенаты получены гидрохимическим способом. По данным ДТА и рентгенофазового анализа, обезвоженные $LiAsO_3$ и Li_3AsO_4 , полученные гидрохимическим путем, аналогичны соответствующим солям твердофазного синтеза. $Li_4As_2O_7$ гидроталлургическим путем синтезировать не удалось.

При 50 мол.% Li_2O (рис. 1) в системе образуется конгруэнтно плавящийся при 800° С метаарсенат Li. Под микроскопом $LiAsO_3$ представляет собой неправильные округлые скопления тонкоагрегатного строения, состоящие из многочисленных очень мелких зерен. $N_{cp} = 1,694 - 1,702$. ИК-спектр в области ν_s

AsOAs (таблица) характеризуется двумя полосами поглощения, что указывает на наличие двух тетраэдров в периоде идентичности. Теплота плавления соли, определенная методом ДТА, равняется $10,6 \pm 0,34$ ккал. Стандартная теплота образования, рассчитанная сравнительным методом из $\Delta H_{298}^0 \text{ CsAsO}_3$, определенной нами калориметрическим путем, равна $-209,55$ ккал/моль, ΔG_{298}^0 $-189,11$ ккал/моль, уравнение теплоемкости, определенное из S_{298}^0 [10] по методу Ландия имеет вид $C_{p(298-1073\text{K})}^0 = 23,32 \pm 8,60 \cdot 10^{-3} T - 3,58 \cdot 10^5 T^{-2}$.

При 66,66 мол.% Li_2O (рис. 1) в системе образуется пироарсенат Li , инконгруэнтно плавящийся при 790°C по реакции $\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7 = \text{Li}_3\text{AsO}_4 + \text{расплав}$

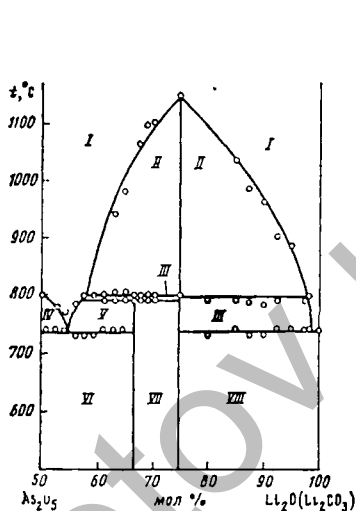


Рис. 1

Рис. 1. Система $\text{As}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}(\text{Li}_2\text{CO}_3)$: I – жидкость, II – ж. + $\beta\text{-LiAsO}_4$, III – ж. + $\alpha\text{-Li}_3\text{AsO}_4$, IV – ж. + LiAsO_3 , V – ж. + $\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7$, VI – LiAsO_3 + $\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7$, VII – $\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7$ + $\alpha\text{-Li}_3\text{AsO}_4$, VIII – $\alpha\text{-Li}_3\text{AsO}_4$ + Li_2CO_3

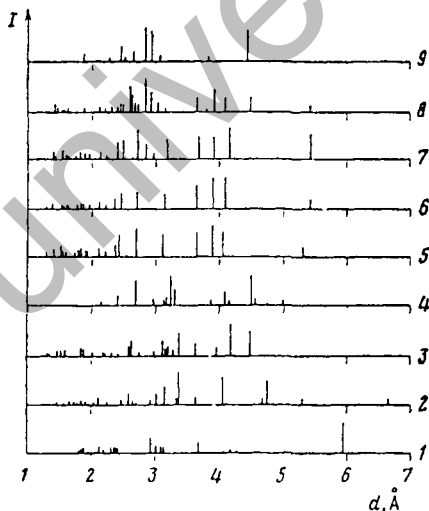


Рис. 2

Рис. 2. Схемы рентгенограмм образцов с различным содержанием Li_2O (мол.%): 1 – As_2O_5 ; 2 – LiAsO_3 ; 3 – 57,5; 4 – $\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7$; 5 – 70; 6 – Li_3AsO_4 ; 7 – 87,5; 8 – 95; 9 – Li_2CO_3

$$C_{p(298-1063\text{K})}^0 = 60,10 + 22,80 \cdot 10^{-3} T - 7,60 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Под микроскопом $\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7$ представляет собой неправильные угловатые, чаще изометричные, реже удлиненные бесцвет-

ные зерна. Коэффициенты светопреломления: $N_g = 1,618 \pm 0,005$, $N_p = 1,564 \pm 0,005$. ИК- и КР-спектры $Li_4As_2O_7$ характеризуются валентными колебаниями ν_{as} AsOAs в области 820 и 800 cm^{-1} соответственно (таблица). Теплота образования, найденная сравнительным методом из экспериментально определенной нами для $Cs_4As_2O_7$ (-576,01 ккал/моль), равна -591,06 ккал/моль, $\Delta G^0_{298} = -541,06$ ккал/моль, уравнение теплоемкости рассчитали из S^0_{298} [10]:

Данные рентгенофазового анализа соли совпадают с имеющимися в литературе [7] (рис. 2). Между $LiAsO_3$ и $Li_4As_2O_7$ образуется эвтектика при 55 мол.% Li_2O и 730° С.

При 75 мол.% Li_2O в системе образуется конгруэнтно плавящийся при 1150° Li_3AsO_4 с энантиотропным полиморфным превращением при 800°С.

Частоты (cm^{-1}) колебательных спектров арсенатов

Соедине- ние	Вид спек- тра	$\nu_{M-O, \delta(As-O)}$	ν_{as} AsOAs	ν_{as} AsOAs	ν_s As-O	ν_{as} As-O
Li_3AsO_4	ИК	425 пл., 435 с., 460 сл., 500 с., 520 пл.				
	КР	335 сл., 368 сл., 385 сл., 415 сл., 450с.			820с	
$Li_4As_2O_7$	ИК	412 с., 450 пл., 530 пл.	575 пл.	820 сл.	865 сл.	900 с.
	КР	255 сл., 275 сл., 290 сл., 450 сл.	595 ср.	800 сл.	863с.	893 ср , 930 сл.
$LiAsO_3$	ИК	440с.	545 ср. 570 ср.	765с.	925 сл.	885 с., 975 с.
	КР	263 сл., 306 сл., 330 сл., 408 сл., 450 сл.	575 с.	765 о. сл.	930 с.	955 сл.

Под микроскопом Li_3AsO_4 представлен неправильными по форме округлыми скоплениями мелких зерен. Коэффициенты преломления колеблются в пределах 1,618 - 1,654. ИК- и КР-спектры согласуются с имеющимися в литературе сведениями по ИК-спектрам AsO_4^{3-} -иона. Теплота полиморфного превращения, определенная методом ДТА, равна $1,39 + 0,08$

ккал/моль, ΔH^0_{298} по [10] 395,55 ккал/моль. Рассчитанные уравнения теплоемкости из S^0_{298} [10]: $C^0_{p(298-1073^\circ\text{K})} = 3,89 + 16,3 \cdot 10^{-3} T$, $C^0_{p(1073-1423^\circ\text{K})} = 45,73 + 6,20 \cdot 10^{-3} T$. Результаты рентгенофазового анализа соли соответствуют литературным данным [8, 9] (рис. 2).

Между Li_3AsO_4 и Li_2CO_3 образуется вырожденная эвтектика при 720°C (98,5 мол.% Li_2O). РФА двухфазных образцов показывает отсутствие твердых растворов.

Данные исследований показывают, что система $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ (Li_2CO_3) отличается от аналогичных систем, содержащих другие щелочные металлы: пироарсенат Li плавится инконгруэнтно, в системе не существует соединения типа $\text{M}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$, характерного для других диаграмм, арсенаты Li (кроме LiAsO_3) нерастворимы в воде. Меньшая термическая устойчивость арсенатов Li по сравнению с другими аналогичными арсенатами щелочных металлов объясняется слабой поляризуемостью Li под влиянием арсенатных анионов.

ВЫВОДЫ

Методами ДТА, РФА, ИК-, КР-спектроскопии и кристаллооптического анализа впервые изучена диаграмма состояния системы $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ (Li_2CO_3) в области 50 - 100 мол.% Li_2O . Установлено, что в системе образуются одно инконгруэнтно плавящееся ($\text{Li}_4\text{As}_2\text{O}_7$) и два конгруэнтно плавящихся (LiAsO_3 , Li_3AsO_4) соединения. Определены основные термические, термодинамические, спектроскопические и кристаллооптические характеристики мета-, пиро- и ортоарсенатов Li .

ЛИТЕРАТУРА

1. Крюкова И. И., Воробьева И. В., Митрофанова В. А., Коршунов И. А. Авт. свид. СССР № 538987 (1976); Бюлл. изобр. № 46 (1976).
2. Исабаев С. М., Касенов Б. К.; Жамбеков М. И. Ж. неорганические материалы, т. 13, 507 (1977).
3. Исабаев С. М., Жамбеков М. И., Касенов Б. К. Ж. неорганической химии, т. 11, 3134 (1976).
4. Исабаев С. М., Жамбеков М. И., Касенов Б. К. Ж. физ. химии, т. 50, 1049 (1976).
5. Исабаев С. М., Касенов Б. К., Жамбеков М. И., Полукаров А. Н. Ж.

неорган. химии т 23 304 (1978)

6 Жамбеков М И, Исабаев С М, Касенов Б К Ж **физ. химии, т. 50,**
1050 (1976)

7 Remy F, Guerin H Compt rend v 257, 2837 (1963)

8 Remy F Bull Soc Chim France, № 10, 3381 (1969)

9 West A R, Glasser F P J Solid State Chem, v 4, 20 (1972)

10 Косгин Л П, Вацько Ъ П В сб «Научн. тр Пермск политехн ин-
та № 154, 45 (1974)

Химико-Металлургический институт

Академии наук КазССР

Статья поступила 29 мая 1978 г

*Ф. М. ОМАРОВА, Н. Н. ПОПРУКАЙЛО, В. Я. МАЛЫШЕВ,
Е. А. БУКЕТОВ*

О ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ДАННЫХ ПО РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС) - новый метод исследования химических соединений и материалов, основанный на измерении энергетического спектра электронов, выбитых из вещества при бомбардировке его потоком моноэнергетических лучей или частиц. Энергии выбитых электронов определяются энергиями их исходных орбиталей и эквивалентны потенциалам ионизации соответствующих оболочек атомов или молекул в исследуемом веществе. РЭС является единственным экспериментальным методом, позволяющим получить для данного атома или молекулы полный набор потенциалов ионизации орбиталей, от валентных до внутренних К-оболочек. Основоположники метода (группа шведских физиков во главе с К. Зигбаном) назвали его ЭСХА - электронная спектроскопия для химического анализа, желая подчеркнуть, что новый физический метод предназначается в основном для различных химических определений. Поэтому закономерна постановка вопроса о воспроизводимости результатов анализа.

Обзор данных, полученных на различных приборах (AEIES-200, Varian IEE-15, AEIES-100 и т. д.) и с разными эталонами сравнения (органическая пленка, слой углеводородов насосного масляного загрязнения, золото, внутренние стандарты), показал, что в значениях энергий связи электронов наблюдаются большие расхождения (некоторые из этих данных приведены в таблице 1), и поэтому использовать их для объяснения каких-либо физико-химических явлений рискованно. В частности, нами была сделана попытка собрать и обработать статистические данные по РЭС внутренних оболочек галогенидов первой и второй групп для подтверждения идеи о влиянии на энергетику элек-

тронных оболочек различия в деформирующей способности лиганда [7].

Встречаются и в литературе примеры использования данных нескольких авторов, их графической обработки с дальнейшим применением в решении теоретических проблем [8]. Мнение о том, что результаты работ различных авторов находятся в плохом соответствии друг с другом, уже высказывалось [9, 10]. Нами для оценки воспроизводимости измерений, проведенных на различных приборах с разными эталонами, использован аппарат математической статистики.

В качестве повторных результатов (V_i) рассмотрены данные, взятые только из первоисточников. Так называемыми независимыми оценками послужили результаты, относящиеся к различным уровням в разных атомах нескольких исследуемых соединений (галогенидов первой и второй групп). Проверку осуществляли с помощью статистических критериев, один из которых - критерий Бартлетта [11], применяемый при различном числе параллельных опытов:

$$V = V / C, \quad \text{где} \quad (1)$$

$$V = 2,303 \left[k \lg \bar{S}^2 - \sum_{i=1}^l k_i \lg S_i^2 \right]; \quad (2)$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(l-1)} \left[\sum_{i=1}^l \frac{1}{k_i} - \frac{1}{k} \right]; \quad (3)$$

$$\bar{S}^2 = \left(\sum_{i=1}^l k_i S_i^2 \right) / l; \quad (4)$$

$k_i = n - 1$ - число степеней свободы дисперсии S_i^2 , т. е. число, на единицу меньше объема выборки, по которой вычислена дисперсия;

\bar{S}^2 - средняя арифметическая дисперсий S_i^2 , взвешенная по числам степеней свободы;

L - число независимых выборок или независимых оценок

Величина V при условии справедливости гипотезы об однородности дисперсий распределена приближенно, как χ^2 с $l-1$ степенями свободы, если $k_i > 2$. Существует таблица критических точек распределения. Область справедливости гипотезы об од-

нородности дисперсий определяется неравенством $V < \chi^2_{\text{крит}}$. Используя данные таблицы 2, найдем $S^2=6,16$; $V=41,14$; $C=1,0969$. Отсюда $V=C/S^2=37,5$. Так как в данном случае $V < \chi^2_{\text{табл}} = \chi^2_{\text{крит}}(0,05,9) = 16,9$, то рассматриваемое множество неоднородно и экспериментальные данные считаются невоспроизводимыми.

Таблица 1

Значения энергии связи отдельных уровней галогенидов по данным различных авторов

Энергетические уровни		Энергия связи, эВ	
Na	2s (NaI)	68,4 [1]	61,3 [2]
F	1s (MgF ₂)	685,9 [3, 4]	695,0 [5]
K	3p (KCl)	23,9 [6]	21,9 [1]
F	1s (LiF)	685,2 [3]	692,8 [5]
F	1s (BaF ₂)	684,5 [3, 4]	693,2 [5]

$$k = \sum_{i=1}^l k_i; \quad (5)$$

Обработка может быть также осуществлена с помощью критерия Кохрена, распределение которого найдено точно. Критерий Кохрена применим при равном числе параллельных опытов в каждой независимой оценке. Из массива данных было отобрано «методом урн» равное количество значений энергий связи, взятых из первоисточников для каждого исследуемого энергетического уровня (табл. 3).

Для независимой оценки

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (y_{ji} - \bar{y}_i)^2}{m-1}, \quad (6)$$

где S_i^2 - дисперсия i -й независимой оценки;

m - число параллельных опытов;

y_{ji} - отклик j -го параллельного опыта;

\bar{y}_i - средний отклик в данном опыте.

Среди всех S_i^2 , находим наибольшую, которую делим на сумму всех дисперсий:

Оценка воспроизводимости

l	Энергетические уровни	Энергия связи, эВ				
		Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅
1	Cd 3d _{5/2} (CdI ₂)	412.0 [12]	411.9 [12]	413,7[12]	411.5	412.9
2	F1s(CdF ₂)	685.0 [3, 4]	684.3 [12]	692.0[5]	684.7	-
3	F1s(BaF ₂)	684.5 [3, 4]	693.2 [5]	685.2 [13]	685.6	685.6
4	Cd 3d _{5/2} (CdI ₂)	405.1 [12]	405.0 [12]	406.8 [12]	404.6	406.0
5	14d(CdI ₂)	58.3 [5]	49.2	59.9	50.3	-
6	Cd3d _{3/2} (CdCl ₂)	412.4 [12]	413.4	413.1	413.2	-
7	F1s(CaF ₂)	685.1 [3, 4]	686.3 [13]	692,7{5}	684.9	685.0
8	Cd3d _{5/2} (CdCl ₂)	405.5 [12]	406.5	406.3	406.3	-
9	F1s(LiF)	685.2 [16, 4]	686.1[3, 15]	685,4{3}	687,8{3}	690,2{3, 14}
10	13d _{5/2} (HgI ₂)	618.8 [12]	619.2	619.8	619.7	-
Сумма						

Примечание. Без ссылки - наши данные, полученные на спектрометре Varian

$$G_{расч} = \frac{S_{i,max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2} \leq G_{табл(0,05; f_n; f_1)} \quad (7)$$

где $G_{табл}(0,05; f_n; f_1)$ - табличное значение критерия Кохрена при 5% - ном уровне значимости со степенями свободы независимой оценки $f_n = n$ (число оценок) и параллельных определений $f_1 = m - 1$.

Таблица 2

по критерию Бартлетта

Y ₆	Y ₇	Y ₈	Y _{ср}	n _i	k _i	S ² _i	k _i S ² _i	lgS ² _i	k _i lgS ² _i	1/k _i
412.7	-	-	412.4	6	5	0.65	3.25	0.1871	0.9354	0,20
-	-	-	686.5	4	3	13.52	40.56	1.1310	3,3929	0,33
-	-	-	686.6	5	4	13.94	55,76	1,1443	4,5770	0,25
405.9	-	-	405.6	6	5	0.66	3,3	0.1805	0.9023	0,20
-	-	-	52.2	4	3	17.17	51.57	1.2348	3,7043	0,33
-	-	-	413.0	4	3	0.19	0.57	0.7212	2.1637	0,33
685.0	-	-	686.5	6	5	9.6	48.0	0.9823	4.9114	0,20
-	-	-	406.2	4	3	0.21	0.63	0,6778	2,0333	0,33
692.8{5}	686.3{13}	688.0{2}	687,7	8	7	6.92	48,44	0.8401	5,8807	0,14
-	-	-	619.4	4	3	0.23	0.69	0.6383	1,9148	0,33
				41			252.71		14,5168	2,64

ПЭ-15 со стандартом С 1 s от слоя насосного масляного загрязнения.

Процесс считается воспроизводимым, если выполняется неравенство (7):

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{11}^2}{\sum_1 S_i^2} = \frac{26,44}{93,115} = 0,2839 < G_{(0,05; 21; 2)} = 0,2610.$$

Таблица 3

Сводная таблица выборочных литературных и наших данных

I	Энергетические уровни	Энергия связи, эВ				Дисперсия S^2 , эВ
		Y_1	Y_2	Y_3	Y	
1	Cd3d _{3/2} (CdI ₂)	411,9[12]	413,7[12]	412,9	412,8	0,82
2	Cd3d _{5/2} (CdI ₂)	405,0[12]	406,8[12]	404,6	405,5	1,38
3	FIs(CdF ₂)	684,3[12]	684,6	684,7	684,5	0,045
4	Cd3d _{3/2} (CdCl ₂)	412,4[12]	413,3	413,1	412,9	0,22
5	Cd3d _{5/2} (CdCl ₂)	405,5[12]	406,5	406,3	406,1	0,28
6	FIs(BaF ₂)	684,5[3,4]	685,2[13]	685,5	685,1	0,26
7	Cl2p _{1/2} (CdCl ₂)	200,0[12]	200,9	200,7	200,5	0,22
8	Cl2p _{3/2} (CdCl ₂)	198,4[12]	199,4	199,3	199,0	0,30
9	I4d(CdI ₂)	58,3[5]	49,2	50,3	52,6	24,67
10	Hg4f _{5/2} (HgBr ₂)	104,5[12]	105,8	105,2	105,2	0,42
11	FIs(MgF ₂)	685,9[3,4]	695,0[5]	686,3	689,1	26,44
12	Hg4f _{7/2} (HgBr ₂)	100,4[12]	101,1	101,8	101,1	0,49
13	FIs(CaF ₂)	686,3[13]	692,7[5]	685,0	688,0	16,99
14	Hg4f _{7/2} (Hgl ₂)	104,2[12]	104,4	105,1	104,9	0,39
15	FIs(LiF)	685,2[3]	690,2[14]	692,8[5]	698,4	14,92
16	Hg4f _{7/2} (Hgl ₂)	100,1[12]	101,3	101,1	100,8	0,42
17	F2s(LiF)	34,4[14]	32,7[2]	30,5[15]	32,5	3,83
18	I3d _{5/2} (Hgl ₂)	618,8[12]	619,8	619,7	619,4	0,30
19	Ba4d _{3/2} (BaBr ₂)	92,7	92,6	92,8	92,7	0,01
20	Br3d(HgBr ₂)	68,4[12]	69,9	69,8	69,4	0,70
21	Ba4d _{3/2} (BaBr ₂)	90,2	90,1	90,3	90,2	0,01
		Сумма			93,115	

Неравенство (7) не выполняется, поэтому необходимо принять меры к уточнению измерений в опыте с максимальной дисперсией. Мы ограничимся вычеркиванием из таблицы 3 строки с максимальной дисперсией и сделаем соответствующий пересчет

по оставшимся данным. Для наглядности составим дополнительную таблицу 4 с расположением строк в порядке убывания дисперсий

Операцию вычеркивания строк с $S^2_{\text{мин}}$, при которых $G_{\text{риск}} < G_{\text{глоб}}$, продолжаем. Поскольку отбросить пришлось почти четвертую часть рассмотренных данных, то это свидетельствует не о случайной ошибке эксперимента, а о плохой воспроизводимости метода. Причина невоспроизводимости, по-видимому, связана с различными способами нормировки спектров. Центральная методическая проблема РЭС - учет зарядки образца - далека от разрешения и также связана с правильным выбором метода калибровки спектров. Из всего сказанного следует, что вопрос о стандартах должен быть решен в первую очередь.

Таблица 4

Оценка воспроизводимости данных по критерию Кохрена

l	$S^2_{\text{эв}}$	Число оставшихся независимых оценок дисперсии	$G_{\text{риск}}$	$G_{\text{глоб}}$	Выполнимость неравенства (7)
11	26.44	21	0.2839	0.2617	Не выполняется
9	24.67	20	0.3700	0.2705	»
13	16.99	19	0.4045	0.2833	»
15	14.92	18	0.5964	0.2955	»
17	3.83	17	0.3794	0.3086	»
2	1.38	16	0.2203	0.3213	Выполняется

ЛИТЕРАТУРА

1. Citant P. H., Thomas G. D. - «Journal of Chemical Physics», 1972, v. 57, № 10, p. 4446
2. Неможкаленко В. В., Сенкевич В. В., Алешин А. И. ФЭС и зонная структура щелочногалогенидных кристаллов - «Докл. АН СССР», 1972, т. 206, вып. 3, с. 593
3. Нефедов В. И. Строение молекул и химическая связь - В сб. Итоги науки и техники. Г. I. М. ВИНИТИ, 1973
4. Нефедов В. И., Буслаев Ю. А., Кокунов Ю. В. Рентгеноэлектронное исследование фторидов щелочных и щелочноземельных металлов - ЖИХ, 1974, № 5, с. 1166
5. Higenzen S. K., Beithou H., Balsenc L. - «Journal of Fluorine Chemistry», 1972, v. 1, p. 327
6. Higenzen S. K. - «Chimia» 1971, v. 25, № 7, p. 213
7. Букетов Г. А., Малышев В. П. Термохимия и строение внешних элект-

тронных слоев элементов I Уточнение правила термохимической логарифмики - ЖФХ 1967, т 41 вып 5, с 1057

8 Holm R Storp S - «Applied Physics», 1976 v 9 p 217

9 Нефедов В И Применение РЭС для исследования координационных соединений - «Координационная химия», 1975, т 1, № 3 с 291

10 Johanson G, Hedman J, Beindtsson A, Klasson M, Nilsson R - Et al Preprint UUIP - 769 Uppsala University 1972

11 Гмурман В Е Теория вероятностей и математическая статистика М, 1977, с 322

12 Seals R D Alexander R Taylor L T Dillard I G - «Inorg Chemistry», 1973, v 12, № 10 p 2485

13 Hayes R G, Edelstein N Lawrence Berkley Lab University of California Berkley - Intern Conf of Electron Spectroscopy, 1971, тез V - 16

14 Нефедов В И, Кокунов Ю В, Буслев Ю А, Пораи-Кошиц М А РЭ исследование внутренних уровней фторидов - ЖНХ, 1973, т 18 № 5, с 1208

15 Hamrin K, Johanson G, Gelins U, Nordling G, Siegbahn K «Physica Scripta», 1970, v 1, № 5 - 6, p 277

16 Morgan W E Van Wazer I R Stech W I - «Journal of American Chemical Society», 1973 v 95, № 3 p 751

РЕЗЮМЕ

Статистикалық есептеулер арқылы I және II группалардың галогенидтердің негізінде РЭС-тен алынған нәтижелердің дәлділігі төмен скеңдігі дәлелденді

УДК 519 24/27+543 42

А. К. БАЕШОВА, А. БАЕШОВ, М. З. УГОРЕЦ, Е. А. БУКЕТОВ

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНОГО СЕЛЕНА В РАСТВОРАХ ГИДРООКСИ НАТРИЯ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Ранее [1 - 5] показано, что при катодной поляризации порошкового селена в водной щелочной среде он растворяется в форме селенид-иона. Простота получения чистого селена из таких растворов привлекла внимание к технологии катодного выщелачивания селеносодержащих дисперсных полупродуктов [6].

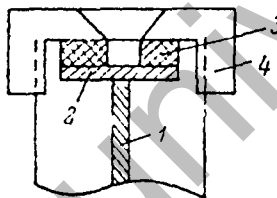


Рис. 1. Конструкция рабочего электрода.

1 - токоподвод, 2 - исследуемый электрод, 3 - шайба, 4 - колпачок.

Установлено, что потенциал восстановления селена положительнее потенциала выделения водорода на металлическом электроде - токоборнике. По-видимому, для получения достаточно высокого выхода по току необходимо повышать перенапряжение выделения водорода, которое сильно зависит от материала электрода [7]. В упомянутых выше работах по катодному восстановлению селена использовали лишь платину [1], ртуть [2,4,5] и пержаавеющую сталь [3]. В связи с этим нами исследована катодная поляризация дисперсного селена в 1 м. растворе гидроокиси натрия на различных твердых материалах.

Конструкция рабочего электрода приведена на рис. 4. На токоподвод 1 накладывается электрод 2 толщиной 1.0 мм из исследуемого материала, затем шайба из органического стекла 3 и

закручивающийся колпачок 4. Изменением внутреннего диаметра шайбы можно менять рабочую поверхность электрода - токосборника. На этот электрод помещали навеску порошка селена. Поляризационные кривые снимали на потенциостате П-5827М в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 10 мВ/с. Рабочий электрод помещали в стеклянную термостатированную ячейку. Потенциалы приведены относительно водородного электрода. Использовали элементарный селен марки х. ч. дисперсностью 200 меш.

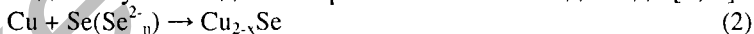
Предварительные опыты показали, что при постоянной поверхности рабочего электрода величина максимума тока с увеличением навески растёт (восходящий участок) до определенного предела. Основные опыты проведены на электроде с поверхностью 0.23 см² и навеской селена 1 мг, что давало возможность работать на восходящем участке. В качестве электродных материалов исследовали платину, никель, медь, нержавеющую сталь марки Х18Н9Т, олово, свинец, титан.

При поляризации селена на электродах из платины, титана и нержавеющей стали поляризационные кривые (рис. 2) имеют только один четко выраженный максимум, связанный с восстановлением элементарного селена:



Раствор при этом приобретает темно-красный цвет.

На катодной поляризационной кривой селена на меди (рис.2, кривая 2) наблюдаются два четко выраженных максимума. Первый, сопровождающийся окрашиванием раствора, объясняется образованием полиселенидов по реакции (1). Полиселенид-ион, как и элементарный селен, в щелочной среде быстро взаимодействует с медью с образованием селенида меди [8, 9]



Второй максимум тока на поляризационной кривой обязан разложению образовавшегося селенида меди



Об этом свидетельствует возрастание второго максимума после предварительной катодной поляризации при потенциале -1.0 В, при котором происходит накопление селенида меди.

Небольшую задержку тока после первого максимума можно

объяснить превращениями в образовавшемся селениде меди.

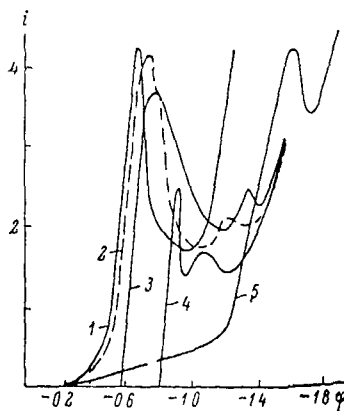


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые дисперсного селена в 1 м растворе NaOH на различных материалах при 25°.

1 - ток (мА), φ - потенциал (В)

Материал 1 - Pt, 2 - Cu, 3 - Pb, 4 - Sn, 5 - Ti

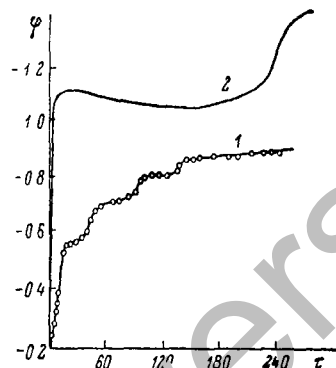
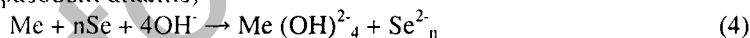


Рис. 3. Изменение потенциала φ (В) индикаторного (1) и рабочего (2) электродов в зависимости от времени τ (мин) при катодной поляризации дисперсного селена в 1 м растворе NaOH при 25°.

На свинцовом и оловянном электродах уже до наложения тока происходит частичное растворение селена (раствор окрашивается за счет Se^{2-n}) и образование селенида металла (рентгенофазовый анализ)



Катодные поляризационные кривые на этих металлах характеризуются двумя максимумами: первый относится к восстановлению селена, а второй - к восстановлению предварительно образовавшегося селенида металла.

Таким образом, исследованные металлы можно разделять на три группы: 1) практически не взаимодействующие ни с селеном, ни с электролитом (платина, титан, нержавеющая сталь); 2) образующие селениды металла при химическом взаимодействии с селеном или с полиселенид-ионом (медь и, видимо, се-

ребро); 3) растворимые в щелочном растворе, химически растворяющие селен и частично образующие селениды металлов (свинец, олово). Потенциалы восстановления селена и выделения водорода в 1 м. растворе NaOH имеют величины:

Материал электрода	Платина	Медь	Графит	Никель	Ст. X18H9T	Титан
Потенциал восстановления селена (В)	- 0.47	- 0.50	- 0.53	- 0.57	- 0.76	- 1.1
Потенциал выделения водорода (В)	- 1.07	- 1.26	Не определено	- 1.1	- 1.2	- 1.4

Потенциал восстановления селена в ряду платина-медь-графит -свинец -никель- ст. X18H9T - олово - титан смещается в отрицательную сторону. В этом же ряду повышается потенциал выделения водорода (в отсутствие селена).

Нами также измерены потенциалы рабочего электрода (нержавеющая сталь X18H9T) и раствора (платиновый индикаторный электрод) при электролизе дисперсного селена в щелочном растворе с разделением катодного и анодного пространства. Как видно из рис 3, при катодной плотности тока 100 A/m^2 на платиновом индикаторном электроде наблюдается изменение потенциала во времени на $\tau - \varphi$ - кривой фиксируются четко выраженные четыре волны. Раствор вначале окрашивается в красный цвет, а затем постепенно обесцвечивается вследствие восстановления полиселенид-иона до моноселенида ($\text{Se}_n^{2-} \rightarrow \text{Se}_n^{2-}$). Наличие нескольких волн на $\tau - \varphi$ - кривой связано с постадийным протеканием этого процесса, как показано в [2] при восстановлении селена амальгамой натрия в водной среде.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность изучения электрохимической поляризации порошково-дисперсного элементарного селена в щелочных растворах на различных твердых металлических электродах.

2. Установлено, что материал электрода-подложки в значительной степени определяет химизм катодного растворения селена в щелочных растворах, в частности, влияет на образование промежуточных селенидов металлов и на потенциал восстановления селена. В ряду платина - медь - графит - свинец - никель - ст. Х18Н9Т - олово - титан потенциал восстановления селена смещается в отрицательную сторону, на платине селен восстанавливается при -0.47В , а на титане - при -1.1В .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. В. Яницкий, А. М. Анцута, Тр. АН ЛитССР, Сер. Б, 4 (67), 27 (1971)
- [2] Е. П. Киреева. Канд. дис. Алма-Ата, 12 (1974).
- [3] М. З. Угорен, Р. И. Пелюкнашиди, О. И. Семина, Л. С. Пивоварова. Деп. ВИНИТИ АН СССР, № 1091 - 75; Деп. РЖ Хим, 16Б1000 (1975).
- [4] Л. К. Дубинина. Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Караганда, 177 (1978).
- [5] В. П. Гладышев, Л. К. Дубинина, С. В. Ковалева, Т. П. Хренкова. В сб. «Химия и технология серы, селена и теллура». Изд. «Наука», Алма-Ата, 146 (1978)
- [6] М. З. Угорен, Л. С. Пивоварова, О. И. Семина, А. С. Антонов, К. Т. Руستمбеков, В. В. Пригоровский. В сб. «Химия и технология серы, селена и теллура». Изд. «Наука», Алма-Ата, 94 (1978).
- [7] Л. М. Якименко. Электродные материалы в прикладной электрохимии. Изд. «Химия», М. (1977)
- [8] К. Г. Руستمбеков, М. З. Угорен, К. М. Алмстев. В сб. «Химия и технология халькогенов и фосфора». Изд. «Наука», Алма-Ата, 32 (1973).
- [9] В. П. Гладышев. Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Караганда, 178 (1978).

*Химико-металлургический институт АН КазССР
Поступило в редакцию 7 мая 1979 г.*

КАСЕНОВ Б. К., ИСАБАЕВ С. М., БУКЕТОВ Е. А.

ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИЙ И ЭНТРОПИЙ ПЛАВЛЕНИЯ АРСЕНАТОВ ИЗ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ MeAsO_3 - Me_3AsO_4 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) И КОРРЕЛЯЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АРСЕНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

По уравнению Шредера - Вант-Гоффа в приближении идеальные растворы из диаграмм состояния систем MeAsO_3 - Me_3AsO_4 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) рассчитаны значения $\Delta H_{\text{пл}}^0$ и $\Delta S_{\text{пл}}^0$ для Na_3AsO_4 , K_3AsO_4 , Rb_3AsO_4 и Cs_3AsO_4 . Для арсенатов найдены зависимости $\Delta H_{\text{пл}}^0 = f(\Delta H_{298}^0)$.

При пирометаллургической переработке руд цветных металлов мышьяк переводят в термически устойчивый ортоарсенат натрия [1]. Одним из критериев термодинамической стабильности являются теплоты плавлений. В литературе отсутствуют сведения по энтальпиям плавления ортоарсенатов. В данной работе проведена оценка термодинамических функций арсенатов в системе MeAsO_3 - Me_3AsO_4 и их взаимная корреляция.

Теплоты плавлений ортоарсенатов натрия, калия, рубидия и цезия рассчитывали из эвтектик $\text{Me}_4\text{As}_2\text{O}_7$ - Me_3AsO_4 изученных нами систем MeAsO_3 - Me_3AsO_4 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs) [2-5] аналогично [6] по уравнению Шредера - Вант-Гоффа в приближении идеальных растворов

$$\text{Lg } N = \frac{Q_{\Lambda}}{RT} + C.$$

где N , Q_{Λ} — мольная концентрация и теплота плавления первично кристаллизующегося арсената, T_{Λ} — абсолютная температура ликвидуса, C — постоянная.

На рис.1 в полулогарифмических координатах приведены данные по кривым ликвидуса четырех систем, отвечающие первичным кристаллизациям ортоарсенатов.

Математической обработкой экспериментальных данных

для Me_3AsO_4 найдено, что зависимость $\lg N-f(1/T)$ носит линейный характер и описывается уравнением

$$\text{Lg}N = -10^3 a/T + b, \quad (1)$$

значения коэффициентов a и b которого приведены ниже

Me	Na	K	Rb	Cs
a	2.730	2.797	3.223	3.393
b	3.707	3.839	4.086	4.234

Теплоты плавлений, найденные решением уравнения (1), и энтропии плавления, рассчитанные по известному соотношению $\Delta S_{пл}^0 = \Delta H_{пл}^0 / T_{пл}$, приведены в табл. 1. Для оценки применимости метода были рассчитаны теплоты плавления $NaAsO_3$, $KAsO_3$ и $RbAsO_3$ из эвтектик $NaAsO_3-Na_5As_3O_{10}$, $KAsO_3-K_5As_3O_{10}$, $RbAsO_3-Rb_5As_3O_{10}$ систем $NaAsO_3-Na_3AsO_4$, $KAsO_3-K_3AsO_4$, $RbAsO_3-Rb_3AsO_4$. Зависимость $\lg N-f(1/T)$ для $MeAsO_3$ описывается уравнением

$$\text{Lg}N_1 = -10^3 a_1/T + b_1 \quad (2)$$

значения коэффициентов которого приведены ниже:

Me	Na	K	Rb
a_1	1.589	1.200	0.781
b_1	3.741	3.289	2.726

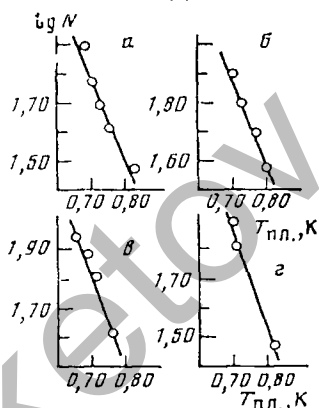


Рис. 1

Рис. 1. Оценка энтальпии плавления ортоарсенатов щелочных металлов из диаграмм состояния систем $MeAsO_3 - Me_3AsO_4$. а - Na_3AsO_4 , б - K_3AsO_4 , в - Rb_3AsO_4 , г - Cs_3AsO_4

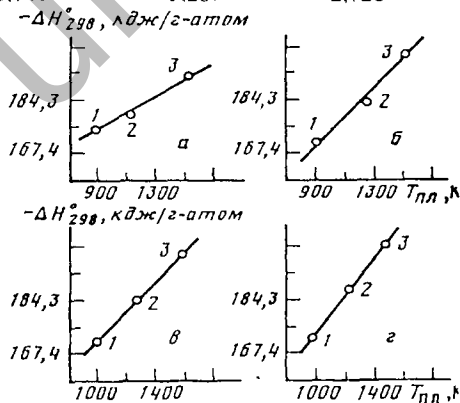


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость теплоты образования арсенатов от температуры плавления: 1 - $MeAsO_3$, 2 - $Me_4As_2O_7$, 3 - Me_3AsO_4 (где Me - Na(а), K(б), Rb(в) и Cs(г))

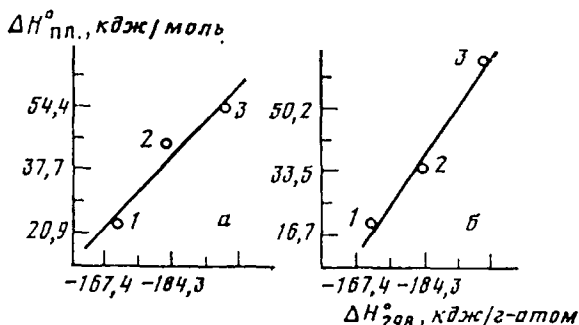


Рис. 3. Зависимость энтальпии плавления арсенатов калия (а) и рубидия (б) от стандартной энтальпии образования. 1 - $MeAsO_3$, 2 - $Me_4As_2O_7$, 3 - Me_3AsO_4 (где Me - K (а), Rb (б))

Полученные расчетные значения $\Delta H_{пл.}^{\circ}$ для $NaAsO_3$, $KAsO_3$, $RbAsO_3$ согласуются с экспериментальными данными, найденными методом ДТА [7] и приведенными в табл. 1. Разности экспериментальных и расчетных значений $\Delta H_{пл.}^{\circ}$ укладываются в пределах погрешности: эксперимента и показывают применимость уравнения Шредера - Вант-Гоффа для описания кривых ликвидусов указанных выше систем. Найденные величины $\Delta H_{пл.}^{\circ}$ для ортоарсенатов изменяются симбатно от порядкового номера щелочного металла и молекулярной массы арсената.

Полученные значения $\Delta H_{пл.}^{\circ}$ для Me_3AsO_4 дополнили наши данные по теплотам фазовых переходов арсенатов щелочных металлов [7]. Для определения корреляции термодинамических свойств были использованы значения $T_{пл}$, ΔH_{298}° и $\Delta H_{пл.}^{\circ}$ для арсенатов, определенные нами в работах [2-5, 7-9]. Значения ΔH_{298}° для Me_3AsO_4 заимствованы из [10]; ΔH_{298}° для $NaAsO_3$, $KAsO_3$, $RbAsO_3$ рассчитаны исходя из теплоты растворения и образования $CsAsO_3$ [8] и ионных энтальпийных инкрементов $Na^+_{(aq)}$, $K^+_{(aq)}$, $Rb^+_{(aq)}$ [11, 12], аналогично [10] (табл. 2).

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения $\Delta H_{пл}^0$ и $\Delta S_{пл}^0$ для мета- и ортоарсенатов щелочных металлов

Соединение	$\Delta H_{пл}^0$ Дж/моль		$\Delta S_{пл}^0$ Дж/моль К	
	расчет по (1) (2)	Данные [7]	расчет	Данные [7]
Na_3AsO_4	52,3		34,3	
K_3AsO_4	53,6		35,1	
Rb_3AsO_4	61,9		38,9	
Cs_3AsO_4	65,3		44,4	
$NaAsO_3$	30,5	$27,6 \pm 0,8$	33,9	$31,4 \pm 0,8$
$KAsO_3$	23,0	$23,4 \pm 2,9$	25,1	$25,5 \pm 3,3$
$RbAsO_3$	15,1	$19,7 \pm 2,5$	15,1	$19,7 \pm 2,5$

Таблица 2

Термодинамические функции арсенатов

Соединение	ΔH_{298}^0 кДж/моль	ΔH_{298}^0 Дж/г атом	$T_{пл}$ К	$\Delta H_{пл}^0$ кДж/моль
Na_3AsO_4	1531,34 [10]	191,42	1533 [2]	52,3
K_3AsO_4	1579,88 [10]	197,48	1523 [3]	53,6
Rb_3AsO_4	1588,33 [10]	198,53	1593 [4]	61,9
Cs_3AsO_4	1607,07 [10]	200,87	1463 [5]	65,3
$Na_4As_5O_7$	2329,40 [9]	179,20	1118 [2]	50,2 [7]
$K_4As_5O_7$	2374,34 [9]	182,63	1253 [3]	35,1 [7]
$Rb_4As_5O_7$	2385,38 [9]	183,51	1273 [4]	26,4 [7]
$Cs_4As_5O_7$	2410,03 [8]	185,39	1233 [5]	20,5 [7]
$NaAsO_3$	841,15	168,24	888 [2]	27,6 [7]
$KAsO_3$	851,44	170,29	913 [3]	23,4 [7]
$RbAsO_3$	854,29	170,87	988 [4]	19,7 [7]
$CsAsO_3$	860,61 [8]	172,13	963 [5]	17,1 [7]

Значения ΔH_{298}^0 арсенатов находятся в зависимости от температур плавления соответствующих арсенатов. Известно, что, если температуры плавления соединений в данной двойной системе известны, то можно ожидать, что соединения, имеющие более высокую температуру плавления, будут иметь и более высокую теплоту образования на 1 г-ат [13]. В табл. 2 приведены значения термодинамических функций арсенатов, на основании которых исследовали зависимости $\Delta H_{298}^0-f(T_{пл})$, $\Delta H_{пл}^0-f(\Delta H_{298}^0)$ для арсенатов.

Математической обработкой экспериментальных данных найдено, что зависимости $\Delta H_{298}^0-f(T_{пл})$ носят линейный характер.

(рис 2) Аналогичная зависимость наблюдается между $\Delta H_{\text{пл}}^0$ и ΔH_{298}^0 арсенатов, которая показывает, что чем выше теплота плавления арсената, тем выше его теплота образования (рис 3)

Таким образом, из изученных нами диаграмм состояния систем метаарсенат - ортоарсенат щелочных металлов определены теплоты плавления арсенатов и установлены линейные зависимости между стандартными теплотами образования, температурами и теплотами плавления

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ричтадзе В И Мышьяк М Металлургия 1968 с 135
- 2 Исабаев С М Жамбасов М И Касенов Б К Ж неорг химии 1976 т 21 № 11 с 3134
- 3 Исабаев С М Касенов Б К Жамбасов М И Изв АН СССР Неорганические материалы 1977 т 13 № 3 с 507
- 4 Исабаев С М Касенов Б К Жамбасов М И и др Изв АН СССР Неорганические материалы 1978 т 14 № 4 с 742
- 5 Исабаев С М Касенов Б К Козорин Л Г и др Ж неорганической химии 1979 т 2 № 7 с 1951
- 6 Газов В М Крестовников А П Манохина Г Л Докл АН СССР 1967 т 175 № 3 с 631
- 7 Касенов Б К Исабаев С М Жамбасов М И Попугаров А П Ж физ химии 1978 т 52 № 8 с 2138
- 8 Касенов Б К Исабаев С М Попугаров А П И и др Ж физ химии 1979 т 5 № 6 с 1455
- 9 Касенов Б К Исабаев С М Попугаров А П Ж физ химии 1979 т 5 № 9 с 2173
- 10 Костин Л П Ваньков Б П — В кн Научн тр Пермск политехн ин та 1979 № 154 с 323
- 11 Воробьев А Ф Монаенкова А С Приватова П М Скуратов С М Вестн МГУ 1963 № 3 с 48
- 12 Термические константы неорганических веществ/Под ред акад Бринке Э М - Л Изд во АН СССР 1949
- 13 Кубашевский О Эванс С Термодинамика в металлургии М Изд во иностр литературы 1954 с 209

*Академия наук КазССР
Химико-металлургический институт г. Караганда
Поступила в редакцию 2 11 1982*

Е. А. БУКЕТОВ, Л. Г. ГОРОХОВА, М. Ж. МАХМЕТОВ

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АРСЕНАТОВ ТИТАНА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ТИТАНА (IV) И МЫШЬЯКА (V)

Мышьяк является постоянным составляющим медеэлектролитных шламов. В процессе их переработки по методу обжига наряду с диоксидом селена возгоняется и мышьяк, загрязняя селенидные возгоны. Для предотвращения этого целесообразно связывать оксиды мышьяка в термостойкие соединения, какими могут быть термостойкие мышьяковые соли титана. Последние образуются, если ввести в шихту обжига рассчитанное количество красного шлама (отход алюминиевого производства), содержащего около 6% диоксида титана [1]. В связи с этим изучение взаимодействия оксидов титана (IV) и мышьяка (V) и термической стойкости арсенатов титана представляет определенный интерес. Исследования проводили методами ДТА, рентгенофазовым и химическим, гидрохимическим способом и спеканием синтезированы арсенаты титана.

Гидроксид титана (IV) получали путем сливания горячих растворов аммиака и серноокислого титана [2]. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали горячей водой, сушили и прокачивали при 400°C. Полученный таким образом оксид титана (IV) рентгенографически соответствовал анатазу.

Смеси оксида титана - анатаза и мышьякового ангидрида в мольных соотношениях $TiO_2 : As_2O_5 = 1:3, 1:2, 1:1, 1,5:1, 2:1$ и $3:1$ нагревали в печи до 1000°C со средней скоростью 6-7 град/мин при свободном доступе воздуха и снимали на пирометре Курнакова типа ФРУ-64. Эталонном служил безводный прокаленный оксид алюминия (III). Препараты анализировали на содержание титана весовым методом [3], мышьяка - гипофосфитным [4]. Рентгенограммы препаратов снимали на рентгеноструктурной установке ДРОН - 2,0 методом порошков на Си антика-

тоде с Ni фильтром.

На термограммах (рис. 1, а-е) всех смесей $TiO_2 : As_2O_5$ имеются экзотермические эффекты при $650 - 670^\circ$, которые можно отнести к твердофазному взаимодействию исходных оксидов с образованием арсенатов титана. Рентгенофазовым анализом (рис. 2, а, б) смесей $TiO_2 : As_2O_5 = 1:3$ и $2:1$, прокаленных при 650° , установлено, что в них кроме исходных оксидов присутствует новая фаза, для которой характерны межплоскостные расстояния $0,397, 0,390, 0,258$ нм. Эта новая фаза, как показал химический анализ образцов, прокаленных при 750° , является пироарсенатом титана с формулой $TiAs_2O_7$

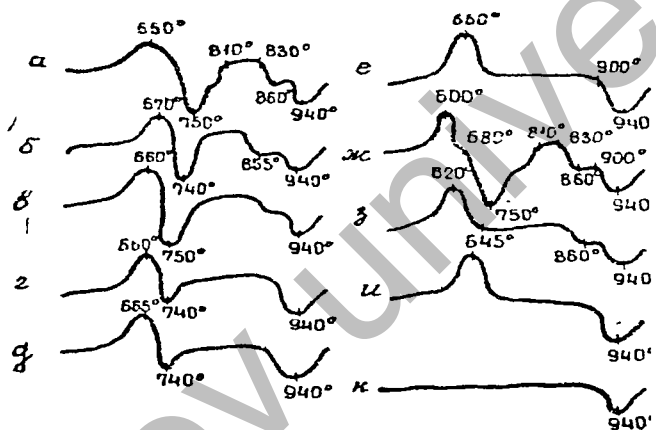


Рис. 1. Термограммы взаимодействия оксидов титана (IV) и мышьяка (V) и арсенатов титана:

- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| а - $TiO_2 : 3As_2O_5$, | е - $3TiO_2 : As_2O_5$, |
| б - $TiO_2 : 2As_2O_5$, | ж - $Ti(AsO_3)_4$, |
| в - $TiO_2 : As_2O_5$, | з - $TiAs_2O_7$, |
| г - $1,5TiO_2 : As_2O_5$, | и - $Ti_3(AsO_4)_4$, |
| д - $2TiO_2 : As_2O_5$, | к - $Ti_3As_2O_{11}$. |

С увеличением мольного соотношения происходит образование более основных арсенатов. Так, рентгенофазовые данные (рис. 2, в) смесей $TiO_2 : As_2O_5 = 1:1$ и $1,5:1$ при температуре 650° свидетельствуют о появлении новой фазы ($d_a = 0,371, 0,283, 0,217$ нм), которая отличается как от исходных оксидов, так и от упомянутого пироарсената. Химический состав смесей прока-

ленных при 750°, отвечал ортоарсенату $Ti_3(AsO_4)_4$. В двух последних смесях $TiO_2 : As_2O_5 = 2:1$ и $3:1$ обнаружено образование еще более основного арсената. Рентгенофазовые данные (рис. 2, г) его отличаются от пиро - и ортоарсенатов, но имеют некоторое сходство с известным в литературе [5] арсенатом титана $3TiO_2 \cdot As_2O_5$. Точная идентификация затруднена, поскольку авторами работы [5] приведена только штрихрентгенограмма этого соединения без описания значений межплоскостных расстояний. Эндотермические эффекты, наблюдаемые на термограммах всех смесей (рис. 1, а-д), кроме $TiO_2 : As_2O_5 = 3:1$, при температуре 740-750° соответствуют плавлению и разложению не вступившего в реакцию мышьякового ангидрида, поскольку химический анализ препаратов при этой температуре показал снижение содержания мышьяка и, кроме того, отмечалось увеличение потери массы.

С повышением температуры на термограммах (рис. 1, а, б) смесей $TiO_2 : As_2O_5 = 1:3$ и $1:2$ наблюдается двоякий эндотермический эффект при 860° и 940°. Первый соответствует разложению пиро - до орто - арсената, о чем свидетельствуют увеличение потери массы и снижение содержания мышьяка. Кроме того, изменились рентгенофазовые данные, (рис. 2, д) образцов, прокаленных при 860°: вместо значений межплоскостных расстояний пироарсената, имеющих место при более низких температурах, появляются значения, характерные для ортоарсената. Эндотермический эффект при 940° в этих смесях и во всех остальных соответствует разложению орто- и более основного арсената до мышьякового ангидрида и оксида титана - рутила. Мышьяковый ангидрид, согласно литературным данным [6], разлагается до As_2O_3 и O_2 и улетучивается; остается только оксид титана - рутил, наличие которого подтверждается рентгенофазовым анализом (рис. 2, е, ж)

С целью идентификации продуктов взаимодействия оксидов мышьяка (V) и титана (IV) были синтезированы арсенаты титана добавлением к свежеприготовленному гидроксиду титана (IV) 80%-ной мышьяковой кислоты из расчета на соли $Ti(AsO_3)_4$, $TiAs_2O_7$, $Ti_3(AsO_4)_4$, $Ti_3As_2O_{11}$, подобно тому как это делалось в случае синтеза арсенатов никеля [7]. Приготовленную суспен-

зию выдерживали в фарфоровых чашках на водяной бане до получения однородной массы, затем прокаливали до 400° и анализировали.

Дифференциально - термическим анализом (рис. 1, ж-и) синтетических арсенатов остановлено наличие экзотермического эффекта при 600 - 645°, который отвечает кристаллизации соли, поскольку рентгено - аморфные до этого эффекта образцы после прокаливания при указанной температуре дают четкие рентгенограммы (рис 2, з - к).

Рентгенофазовый анализ (рис 2, з) образца, полученного из расчета на метасоль и прокаленного при 600°, показывает наличие мышьякового ангидрида и арсената титана.

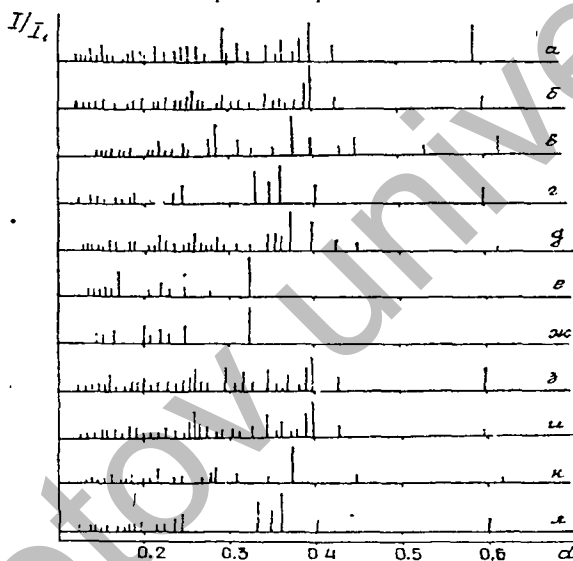


Рис 2. Штрихрентгенограммы продуктов взаимодействия оксидов титана (IV) и мышьяка (V) и арсенатов титана Температура, °С:

а - $TiO_2 : 3As_2O_5$	} 650°,	е - $TiO_2 : 3As_2O_5$	} 1000°,
б - $TiO_2 : 2As_2O_5$		ж - $3TiO_2 : As_2O_5$	
в - $1,5 TiO_2 : As_2O_5$	} 860°,	з - $Ti(AsO_3)_4$	} 600°,
г - $3TiO_2 : As_2O_5$		и - $TiAs_2O_7$	
д - $TiO_2 : 3As_2O_5$		к - $Ti_3(AsO_4)_4$	} 650°,
		л - $Ti_3As_2O_{11}$	

С повышением температуры мышьяковый ангидрид разлагается, о чем свидетельствуют эндотермический эффект при 750° и увеличение потери массы при уменьшении содержания мышьяка; при этом рентгенофазные данные становятся идентичными данным по синтетическому пироарсенату (рис. 2, и), на термограмме (рис. 1, з) которого эффект разложения As_2O_5 отсутствует. Таким образом, как при гидрохимическом синтезе, так и при взаимодействии оксидов мышьяка (V) и титана (IV) метаарсенат не образуется.

Полученный в первых двух образцах пироарсенат титана с повышением температуры до 860° разлагается до ортоарсената, что подтверждается наличием эндотермических эффектов на термограммах (рис. 1, ж, з), уменьшением содержания мышьяка и увеличением потери массы. Кроме того, рентгенофазовые данные этих арсенатов, прокаленных при 860° , идентичны синтетическому образцу, полученному из расчета на ортосоли (рис. 2, к). Эндотермический эффект при 940° на термограммах (рис. 1, ж - и) отвечает разложению ортоарсената до оксида титана (IV) - рутила и мышьякового ангидрида.

Попытка получить более основной арсенат титана $3TiO_2 \cdot As_2O_5$ гидрохимическим способом, путем добавления 80%-ной H_3AsO_4 к гидроксиду титана (IV) и выдерживанием на водяной бане оказалась безуспешной, поскольку образуется при этом только ортоарсенат титана и имеется свободный оксид титана - анатаз. Поэтому указанный арсенат титана (рис. 2, л) был получен из оксидов титана (IV) и мышьяка (V) при продолжительном спекании и постепенном повышении температуры от 500 до 750° . На термограмме (рис. 1, к) этого образца наблюдается единственный эндотермический эффект при 940° , который также соответствует разложению его до оксида титана (IV) - рутила и мышьякового ангидрида.

Из сказанного следует, что из арсенатов титана более устойчивыми являются ортоарсенат и $3TiO_2 \cdot As_2O_5$, поэтому при обжиге медеэлектролитных шламов с добавкой красного шлама последний необходимо добавлять из расчета на эти соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 29110 (СССР) Способ переработки мышьяксо­держащих матери­алов. Махметов М. Ж., Малышев В. П., Горохова Л. Г. и др. Опу­бл. в Б. и., 1974, № 19.
2. Корякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества М. 1974.
3. Степин В. В., Силаева Е. В., Плис К. М. и др. Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд. М., 1964.
4. Файнберг С. Ю., Филиппова П. А. Анализ руд цветных металлов. М., 1963.
5. Угорец М. З., Новик С. П., Байненисова Б. С., Исследование некоторых свойств арсенатов титана - ЖФХ, 1974, т. 51, № 2, с. 523.
6. Махметов М. Ж., Поликаров А. А., Букетов Е. А., Термографическое изучение взаимодействия твердых окислов мышьяка с окисью цинка. - В кн.: Термические процессы в технологии цветных и редких металлов Алма - Ата, 1970, с 77.
7. Guerin H., Masson J. Sur une nouvelle methode d'etude des arseniates met­alliques, Application aux arseniates de nickel - «Comptes rendus hebdomadaire de seances de l'academie de Sciences», 1955. 241, p 415 - 417.

Академик АН КазССР Е.А. БУКЕТОВ, Б.Е. КОЖАКОВ, А. БАЕШОВ

ОБ АНОДНОМ ПИКЕ НА КАТОДНОЙ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЙ КРИВОЙ ТИТАНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В КИСЛОРОДНОЙ СРЕДЕ

В ряде электрохимических процессов в качестве материала катода применяют титан [1]. При изучении катодной поляризации компактного и порошкового титанового электродов в растворе серной кислоты нами было замечено появление нехарактерного для катодной потенциодинамической поляризационной кривой анодного пика.

Исследования проводили на потенциостате П-5827 М в термостатированной ячейке на прижимном электроде специальной конструкции, описанной ранее [2]; электрод сравнения - хлор-серебряный. В качестве материала подложки электрода применяли титан марки ВТ-1, на который при необходимости наносили титановый порошок.

На рис. 1 приведены характерные катодные потенциодинамические кривые. Как видно, величина анодного тока зависит от температуры и поверхности электрода на компактном электроде (кривая 5) она в 3-4 раза меньше, чем на порошковом при одинаковых условиях. Анодный пик появляется при 45°C и растет с увеличением температуры. И, наконец, анодный ток заметен лишь при медленной скорости развертки потенциала: уже при скорости поляризации 2 мВ/с анодная волна исчезает (на рис. 1 эта кривая не приведена). Характерный анодный ток сопровождается убылью веса электрода (кривая б), которая имеет максимум, совпадающий с пиком анодной волны. Кроме того, визуально было замечено выделение водорода лишь на восходящей ветви анодного пика, которое увеличивается при дальнейшем смещении потенциала.

Приведенные экспериментальные, а также литературные данные о поведении титана и его соединений в кислой среде [1,

3] позволяют сделать следующие предположения о природе электродных реакций, происходящих на титане при катодной развертке потенциала.

Катодный ток в области потенциалов 0,2-0,3 В обусловлен восстановлением оксидной пленки по реакции, приведенной в [3]

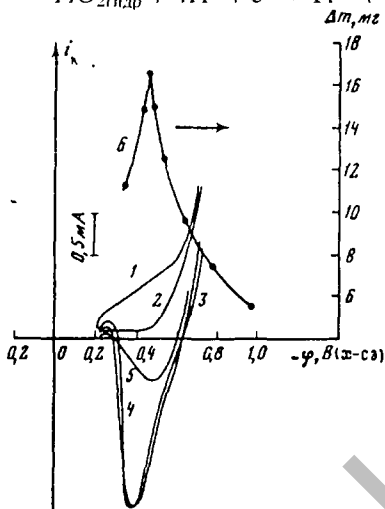
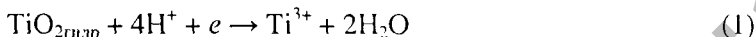
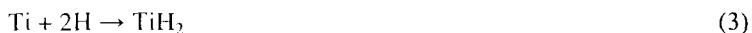


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые титана (1-5) и зависимость убыли веса (Δm) электрода от потенциала (6): 1-4 - титановый порошок; 5-6 - компактный титан; скорость поляризации: 1 - 10 мВ/с, 2,04 М H_2SO_4 , $t = 60^\circ\text{C}$; 2 - 0,5 мВ/с, 2,04 М H_2SO_4 , $t = 25^\circ\text{C}$; 3 - 0,5 мВ/с, 1,02 М H_2SO_4 , $t = 60^\circ\text{C}$; 4 - 0,5 мВ/с, 2,04 М H_2SO_4 , $t = 60^\circ\text{C}$; 5 - 0,5 мВ/с, 2,04 М H_2SO_4 , $t = 60^\circ\text{C}$; 6 - 2,04 М H_2SO_4 , $t = 60^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч

При дальнейшем смещении появляется анодный ток, который вероятнее всего обусловлен растворением обнаруженного титанового электрода.



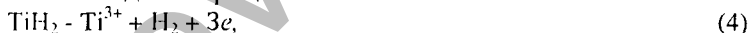
о чем, в частности, свидетельствует фиолетовое окрашивание приэлектродного пространства. Рассчитанный выход по току реакции (2) при всех потенциалах левой нисходящей ветви анодного пика выше 100% и увеличивается по мере смещения потенциала к точке максимума анодной волны, что свидетельствует о том, что процесс (2) сопровождается чисто химическим растворением титана с водородной деполаризацией. Однако визуально выделения водорода при этом не было замечено, что можно объяснить тем, что образующийся активный атомарный водород в этой области кривой поглощается, образуя пленку гидридов титана



и к точке максимума поверхностный слой в основном состоит из гидридов. Рассчитанная в этих условиях поверхностная концентрация поглощенного водорода за 1 ч составила $0,2 \cdot 10^{-5}$ - $0,17 \cdot 10^{-4}$ г/см²; порядок этой величины находится в согласии с литературными данными [1]. Предположение об изменении химического состояния электродной поверхности, т.е. об образовании гидридов, также подтверждается из рассмотрения кривой б: поскольку гидриды титана являются более устойчивыми к коррозии, чем поверхность чистого титана, то это отражается на убыли веса электрода. Следовательно, начиная с восходящей ветви анодной волны в качестве электрода, уже выступает гидрид титана, что обуславливает спад анодного тока.

Таким образом, обнаруженная в данной работе анодная волна, по существу, является волной перехода титанового окисного электрода в титановый гидридный электрод. При высокой скорости поляризации эта волна обычно "проскакивается".

В условиях поляризации титана при потенциалах правой ветви анодного пика реализуется "аномальный" электрохимический процесс: выделение водорода наблюдается на обоих электродах. При заданных потенциалах вспомогательный электрод является катодом, поскольку в цепи течет анодный ток, и на этом электроде естественно надо ожидать выделения водорода. На титановом электроде выделяется водород, так как на нем протекает анодный процесс



однако имеет место и разряд ионов водорода, поскольку на титановом электроде поддерживаются потенциалы водородной области, что видно из сравнения кривых 1, 2 и 3 - 5. Суммарный же анодный ток обусловлен тем, что скорость реакции (4) превышает скорость катодного выделения водорода. При дальнейшей катодной поляризации превалирующим становится процесс катодного выделения водорода и суммарный ток уже имеет катодную природу.

Аномальные анодные пики на катодной потенциодинамической кривой наблюдались ранее. Например, в [4] это явление было замечено для серебра и его оксидов при катодной разверт-

ке потенциала после предварительной анодной поляризации. Как справедливо отмечают авторы [4], появление анодного типа связано с доокислением серебра низшей степени окисления. Различная, на первый взгляд, природа анодных пиков, замеченных в [4] и в нашем случае может иметь, по-видимому, одно общее объяснение. В любом случае анодные пики - закономерное явление для всех электродов термодинамически неустойчивых в определенной области потенциалов, но при этом более положительная область должна характеризоваться существованием каких-либо пассивирующих продуктов на поверхности электрода, способных восстанавливаться (или постепенно химически растворяться), обнажая тем самым "электроотрицательный" для данной области потенциалов, электрод. Анодное растворение этого электрода будет на катодной потенциодинамической кривой проявляться в виде "аномального" обратного пика. С этой точки зрения в [4] в качестве неустойчивого электрода выступает недоокисленный оксид серебра (I) покрытый устойчивой окисью серебра, постепенно растворяющейся с обнажением анодно-электроактивного в данной области потенциалов оксида серебра (I), доокисление которого дает анодный всплеск на потенциодинамической кривой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия, 1977, с. 263.
2. Басилова А.К., Басшов А., Угорен М.З., Букетов Е.А. - ЖНХ. 1980, № 9, с. 2122 - 2124.
3. Фокин М.И., Рускол Ю.С., Мосолов А.В. Титан и его сплавы в химической промышленности. Л.: Химия, 1978, с. 198.
4. А.Брайнина Х.З., Ашпур В.В., Соколов М.А. - Электрохимия, 1981, 17, вып. 3, с. 400 - 405.

УДК 541.13:546.821

*Химико-металлургический институт
Академии наук КазССР, г. Караганда
Статья поступила 23 XI 1981*

ИСАБАЕВ С М., БУКЕТОВ Е А., КАСЕНОВ Б.К.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ В СИСТЕМАХ MeAsO_3 - Me_3AsO_4 ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) И КОРРЕЛЯЦИЯ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.

Рассмотрены и обобщены ранее исследованные диаграммы состояния систем MeAsO_3 - Me_3AsO_4 ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb}$ и Cs). Полученные результаты сравнены с соответствующими диаграммами состояния и строением фосфатов. Рассмотрены условия образования эвтектик и перитектик в указанных системах с точки зрения строения и термодинамических свойств компонентов.

Исследование диаграмм состояния двойных систем оксид мышьяка (V) - оксид (карбонат) щелочного металла, присутствующих в ряде технологических процессов, представляет определенный практический и теоретический интерес.

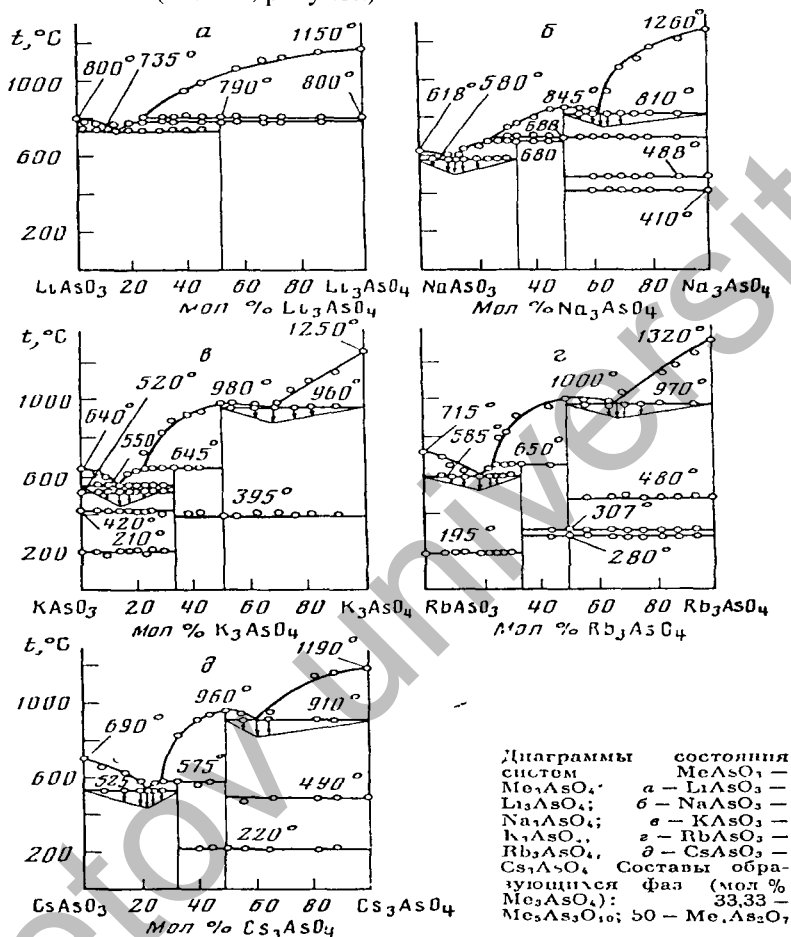
В работах [1-5] нами исследованы системы NaAsO_3 - Na_3AsO_4 , KAsO_3 - K_3AsO_4 , As_2O_5 - Rb_2O (Rb_2CO_3), As_2O_5 - Cs_2O (Cs_2CO_3) и As_2O_5 - Li_2O (Li_2CO_3). Целью работы является обобщение данных исследований, выявление закономерностей образования фаз, связи диаграмм состояния со строением арсенатов и обоснование характера взаимодействия компонентов.

Таблица 1

Элемент	$\Delta t_{\text{пл}} = t_{\text{пл}} \text{Me}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$	$\Delta t_{\text{пл}} = t_{\text{пл}} \text{Me}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
	$t_{\text{пл}} \text{эвт} \text{Me}_5\text{As}_3\text{O}_{10} - \text{MeAsO}_3$	$t_{\text{пл}} \text{эвт} \text{Me}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{MePO}_3$
Na	100	70
K	90	28
Rb	65	14
Cs	25	7

Исследование диаграмм состояния систем MeAsO_3 - Me_3AsO_4 показывает, что характер взаимодействия компонентов идентичен аналогичным фосфатным и ванадатным диаграммам. Сравнивая арсенатные и фосфатные диаграммы [6, 7], легко заметить, что разность температур плавления $\text{Me}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ и эвтектики между MeAsO_3 и $\text{Me}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ убывает по аналогии с фосфа-

тами от Na к Cs (табл. I, рисунок).



Наблюдается также снижение температур полиморфных превращений пироарсенатов $\text{Me}_4\text{As}_2\text{O}_7$ в ряду от натрия к цезию: Na-688°, K-395°, Rb-307, 280°, Cs-220°, что связано, по-видимому, с увеличением размеров катиона. Аналогичные сведения приведены в работе [8]. Частые случаи полиморфизма у пироарсенатов, вероятно, связаны с гибкостью угловой связи As-O-As, как у P-O-P-связи [9]. В арсенатах с большими анионами

($\text{As}_3\text{O}_{10}^{5-}$) в связи с уменьшением ионной составляющей связи полиморфные превращения отсутствуют.

В мета- и пироарсенатах, как и у соответствующих фосфатов, длина концевой As-O-связи меньше, чем у мостиковой As-O-связи. $R(\text{As}-\text{O})_{\text{конц}} = 1,63$; $R(\text{As}-\text{O})_{\text{мост}} = E$ [10], это объясняется, по-видимому, увеличением кратности связи (As-O)_{конц} за счет образования π -связей.

В мета- и пироарсенатах, аналогично фосфатам с увеличением ионной составляющей связи Me-O, уменьшается длина связи As-O (за счет понижения положительного заряда у мышьяка) и, наоборот, при увеличении ковалентности связи Me - O длина связи As-O увеличивается. Например, длина связи As-O у NaAsO_3 -1,67, а у $\beta\text{-KAsO}_3$ -1,63 Å. Угол $\angle\text{As}-\text{O}-\text{As}$ близок к углу $\angle\text{PO}_3$, они составляют для $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ 123,5° [11], $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 120° [10].

Устойчивость оксокомплексов арсенатов щелочных металлов по методу валентных связей можно объяснить следующим образом: хотя степень окисления (V) для мышьяка менее характерна по сравнению с фосфором и сурьмой в связи с большей энергетической разностью *ns*- и *nd*-подуровней, энергия, выделяемая при образовании As-O-связей, покрывает энергетические затраты, требуемые для промотирования электрона с *s*- на *d*-подуровень в атоме мышьяка и для разрыва связи O-O в молекуле кислорода. Стабильность арсенатов, с точки зрения метода молекулярных орбиталей, объясняется отсутствием электронов на разрыхляющих орбиталях иона AsO_4^{3-} по аналогии с TiO_4^{3-} и VO_4^{3-} .

При сравнении полученных нами колебательных спектров арсенатов щелочных металлов наблюдается корреляция между числом валентных колебаний $\alpha_3\text{AsOAs}$ и температурой плавления арсенатов. Данную корреляцию можно показать на примере системы RbAsO_3 - Rb_3AsO_4 . У наиболее тугоплавкого соединения α - Rb_3AsO_4 ($t_{\text{пл}} = 1320^\circ\text{C}$) указанное колебание отсутствует, у α - $\text{Rb}_4\text{As}_2\text{O}_7$ ($t_{\text{пл}} = 1000^\circ\text{C}$) проявляется одна полоса поглощения $\nu_3 \text{AsOAs}$ при 552 см^{-1} , а у α - RbAsO_3 ($t_{\text{пл}} = 715^\circ\text{C}$) - две полосы поглощения $\nu_3 \text{AsOAs}$ при 538 см^{-1} . Данная зависимость показывает, что чем больше у соединений число валентных колебаний

v_5 AsOAs, тем оно менее термически устойчиво. Указанное предположение подтверждается еще и тем, что триарсенаты ($Me_5As_3O_{10}$) щелочных металлов характеризуются двумя или тремя колебаниями в этой области и плавятся инконгруэнтно. Аналогичная зависимость наблюдается и в ряде соединений аналогов $KAsO_3$, $NaAsO_3$, характеризующихся большим числом полос поглощения v_5 AsOAs, чем у $LiAsO_3$, $RbAsO_3$ и $CsAsO_3$, что указывает на меньшую их термическую прочность по сравнению с последними. Указанная закономерность подтверждается тем, что значения силовых постоянных концевых As - O и срединных As - O - As - связей в пироарсенатах ($K_{AsO} = 9,8$; $K_{AsOAs} = 4,8 \text{ см}^2 \cdot 10^6$) и в β - $KAsO_3$ ($K_{AsO} = 11,55$; $K_{AsOAs} = 5,5 \text{ см}^2 \cdot 10^6$) [10] также указывают на прочность концевых связей As - O, чем срединных As - O - As.

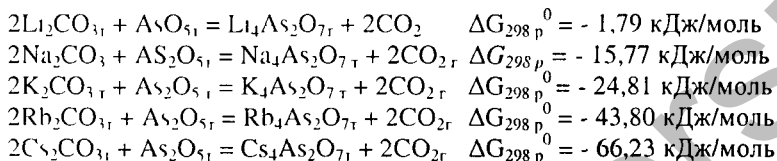
Исследование диаграмм состояния систем показывает, что с увеличением ионных радиусов щелочных металлов в ряду от лития к цезию увеличивается число образующихся арсенатов и термическая устойчивость их растет. В системе $LiAsO_3$ - Li_3AsO_4 образуется только одно инконгруэнтно плавящееся соединение $Li_4As_2O_7$. В системах $NaAsO_3$ - Na_3AsO_4 , $KAsO_3$ - K_3AsO_4 , $RbAsO_3$ - Rb_3AsO_4 , $CsAsO_3$ - Cs_3AsO_4 обнаруживаются уже по два соединения инконгруэнтно плавящийся триарсенат и, в отличие от литиевой диаграммы, конгруэнтно плавящийся пироарсенат. Это связано с увеличением разницы электроотрицательности в размерах катионов, и сопровождается переходом соединений с одними и тем же анионом от инконгруэнтно к конгруэнтно плавящимся.

Из диаграмм состояния видно, что малый по размеру ион AsO_3^- вносит больший вклад в образование соединений, чем ион AsO_4^{3-} .

Меньшая термическая устойчивость арсенатов лития по сравнению с арсенатами других щелочных металлов связана, по-видимому, со значительным поляризующим действием малого по размеру катиона лития на крупные арсенатные анионы. На преобладание ковалентной доли связи в арсенатах лития по сравнению с арсенатами других щелочных металлов указывает повышенное значение энтропии плавления $LiAsO_3$, чем $NaAsO_3$,

KaAsO₃, RbAsO₃ и CsAsO₃, которые равны соответственно для Li-39,7; Na-31,0; K-25,1; Rb -19,7; Cs-17,6 Дж/моль·К [12].

Увеличение температуры плавления арсенатов в ряду щелочных металлов связано также с увеличением кислотно-основного взаимодействия карбонатов щелочных металлов с оксидом мышьяка. Указанную корреляцию можно показать на примере реакций [13]:



Некоторое снижение температуры плавления арсенатов цезия по сравнению с арсенатами рубидия, в отличие от фосфатов, связано, вероятно, с последствиями лантанидного сжатия. Низкоплавкость арсенатов щелочных металлов по сравнению с соответствующими фосфатами связана с более слабым кислотно-основным взаимодействием карбонатов щелочных металлов с As₂O₅, чем с P₂O₅.

При сравнении ΔG_{298}^0 арсенатов щелочных металлов наблюдаем вторичную периодичность. Например, значения ΔG_{298}^0 в ряду метаарсенатов составляют для LiAsO₃, NaAsO₃, KasO₃, RbAsO₃, CsAsO₃ соответственно -791,23; -755,88; -766,04; -766,71; -774,37 кДж/моль [13].

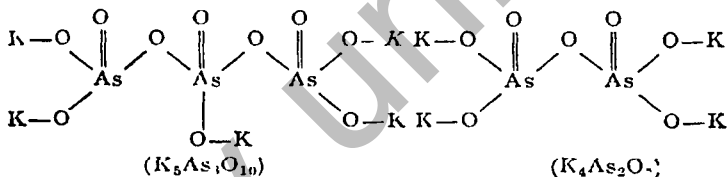
Наблюдается некоторая корреляция в изменении плотностей и показателей преломления в ряду арсенатов. Известно, что увеличение ковалентности связи приводит к увеличению показателей преломления [14]. Указанную корреляцию можно рассматривать в ряду метаарсенатов щелочных металлов, которая показывает, что с увеличением ионности связи Me⁺-AsO₃⁻ от Li до Rb уменьшаются коэффициенты светопреломления. В этом же ряду уменьшается и плотность (табл. 2).

Уменьшение коэффициентов светопреломления и плотности также связано с переходом от плотной к рыхлой упаковке ионов кислорода и увеличением молярных объемов. Некоторые отклонения от этой корреляции для метаарсенатов цезия и руби-

дия связаны с вторичной периодичностью и, вероятно, со способом упаковки, степенью заполнения ионами кристаллической решетки и с увеличением координационного числа. Аналогичная зависимость наблюдается также в ряду соединений одного металла. Например, коэффициент светопреломления в ряду арсенатов натрия составляют:

$$\begin{aligned} \text{NaAsO}_3 - N_g &= 1,575 \pm 0,005; N_p = 1,555 \pm 0,005; \\ \text{Na}_5\text{As}_3\text{O}_{10} - N_g &= -1,570 \pm 0,003; N_p = 1,558 \pm 0,003; \\ \text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_7 - N_g &= 1,567 \pm 0,003; N_p = 1,558 \pm 0,003; \\ \text{Na}_3\text{AsO}_4 - N_m &= 1,486 \pm 1,501. \end{aligned}$$

Известно, что перитектическое равновесие может возникнуть только в сплавах с малым различием в строении атомов компонентов. В противном случае образуется эвтектика [16]. Рассмотрим указанную закономерность на примере системы $\text{KAsO}_3 - \text{K}_3\text{AsO}_4$ в разрезе $\text{K}_5\text{As}_3\text{O}_{10} - \text{K}_4\text{As}_2\text{O}_7$. $\text{K}_4\text{As}_2\text{O}_7$ является димером с мостиковой связью As-O-As [10], а $\text{K}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ по аналогии с $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ [17] состоит из бесконечных цепей, связанных между собой также кислородными мостиками:



K_3AsO_4 не имеет мостиковой связи As-O-As, как $\text{K}_4\text{As}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$. Вероятно, такое различие в структурах этих солей приводит к образованию эвтектики между ними.

Таблица 2.

Показатели светопреломления и плотности метаарсенатов

Соединение	Плотность г/см ³	N_g	N_m	N_p
LiAsO_3	3,66 [15]		1,694	
NaAsO_3	$3,35 \pm 0,02$	$1,573 \pm 0,005$		$1,555 \pm 0,005$
KAsO_3	$3,08 \pm 0,06$	$1,558 \pm 0,005$		$1,540 \pm 0,003$
RbAsO_3	$3,40 \pm 0,08$	$1,552 \pm 0,003$		$1,534 \pm 0,003$
CsAsO_3	$3,72 \pm 0,12$	$1,573 \pm 0,003$		$1,567 \pm 0,003$

Одним из условий образования перитектик и эвтектик является энтропийный фактор (n), который равен отношению $\Delta S_{\text{пл}}^\circ$

компонентов (1 и 2): $n = \Delta S_{пл1}^{\circ} / \Delta S_{пл2}^{\circ}$. Для случая образования перитектик: $n, \geq 1,10$ [16]. Указанной закономерности отвечают перитектики в разрезах $Me_5As_3O_{10}$ - $Me_4As_2O_7$ (табл.3). Энтروпии плавления арсенатов определены нами в работе [12].

Таблица 3
Значения $\Delta S_{пл}^{\circ}$ $Me_5As_3O_{10}$ и $Me_4As_2O_7$ энтропийного фактора (для перитектик)

Система	Соединение	$\Delta S_{пл}^{\circ}$, Дж/моль К	Соединение	$\Delta S_{пл}^{\circ}$, Дж/моль К	n
$Na_4AsO_7 - Na_3AsO_4$	$Na_5As_3O_{10}$	98,7	$Na_4As_2O_7$	56,1	1,8
$K_4AsO_7 - K_3AsO_4$	$K_5As_3O_{10}$	66,1	$K_4As_2O_7$	35,1	1,9
$Rb_4AsO_7 - Rb_3AsO_4$	$Rb_5As_3O_{10}$	59,8	$Rb_4As_2O_7$	26,4	2,3
$Cs_4AsO_7 - Cs_3AsO_4$	$Cs_5As_3O_{10}$	31,8	$Cs_4As_2O_7$	20,5	1,6

Таблица 4
Значения $\Delta S_{пл}^{\circ}$ $MeAsO_3$ и $Me_5As_3O_{10}$ и энтропийного фактора n_s (для эвтектик)

Система	Соединение	$\Delta S_{пл}^{\circ}$, Дж/моль К	Соединение	$\Delta S_{пл}^{\circ}$, Дж/моль К	n_s
$NaAsO_3 - Na_3AsO_4$	$NaAsO_3$	31,0	$Na_5As_3O_{10}$	98,7	3,2
$KAsO_3 - K_3AsO_4$	$KAsO_3$	25,1	$K_5As_3O_{10}$	66,1	2,6
$RbAsO_3 - Rb_3AsO_4$	$RbAsO_3$	19,7	$Rb_5As_3O_{10}$	59,8	3,0
$CsAsO_3 - Cs_3AsO_4$		17,6	$Cs_5As_3O_{10}$	31,8	1,8

Энтропийный фактор для эвтектических систем изменяется в очень широких пределах и может достигать значений 2,0-3,5 [16]. Этому условию соответствует образование эвтектики между $MeAsO_3$ и $Me_5As_3O_{10}$ (табл. 4).

ЛИТЕРАТУРА

- Исабаев С.М., Жамбеков М.И., Касенов Б.К. Ж. неорг. химии, 1976, т. 21, № 11, с. 3134.
- Исабаев С.М., Касенов Б.К., Жамбеков М.И. Ж. неорганик, материалы, 1977, т. 14, № 3, с. 507
- Исабаев С.М., Касенов Б.К., Жамбеков М.П., Жуманова К.М., Козорин Л.Г. Ж. неорганик, материалы, 1978, т. 15, № 4, с. 742.
- Исабаев С.М., Касенов Б.К., Козорин Л.Г., Букетов Е.А. Ж. неорганик, материалы, 1979, т. 16, № 9, с. 1658.
- Исабаев С.М., Касенов Б.К., Козорин Л.Г., Бейлина А.З., Жуманова

К.М. Ж неорган, химии, 1979, т 24, № 7, с 1951.

6. Торопов В.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева П.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Л., 1969.

7. Кривовязов Е.Л., Волкова В.П., Воскресенская П.К. Ж. неорган, материалы, 1970, т 6, № 4, с. 761

8. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974

9. Палкина Я.К. Ж. неорган., материалы, 1978, т. 14, № 5, с.789.

10. Лазарев А.Я., Миргородский А.Л., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. Л: Наука, 1975.

11. Leung K.Y., Calvo C. Canad. J. Chem, 1973 v. 51, № 13, p. 2082.

12 Касенов Б.К., Исабаев С.М., Жамбеков М.И., Лолукаров А.П. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, № 8, с. 2138.

13 Касенов Б.К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим наук М.: МГУ, 1981.

14. Бананов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976.

15. Hilmer W; Dornberger-Schiff K Acta Cryst, 1956. №9, p.1, p 87.

16. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975.

17. Thilo E., Wmkle A Monatsber. Dtsch Akad Wiss Berlin, 1966. v. 8, № 4, S. 301.

Химико-металлургический институт АН КазССР (Караганда)

Поступила в редакцию 10.III.1981.

Е. А. БУКЕТОВ, Л. Г. ГОРОХОВА, М. Ж. МАХМЕТОВ

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АРСЕНАТОВ ХРОМА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ХРОМА (III) И МЫШЬЯКА (V)

Сведения о возможных формах существования арсенатов хрома и их термической устойчивости в литературе [1, 2] противоречивы. Одни авторы [1] указывают на существование пиро- и ортоформ арсенатов хрома отмечая начало разложения последнего около 800°C, другим [2] не удалось установить существование ортоарсената хрома, а пироарсенат, по их мнению, разлагается быстро, начиная с 950°C, до оксидов мышьяка и хрома. Результаты данных исследований подтверждаются только потерей массы при нагревании. В связи с такими противоречивыми сведениями возникла необходимость в изучении условий образования и термической стойкости арсенатов хрома. Кроме того, настоящая работа является продолжением исследований [3, 9], посвященных изучению термической устойчивости арсенатов d-элементов четвертого периода.

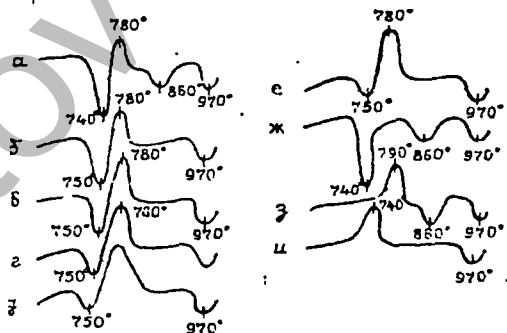


Рис 1 Термограммы взаимодействия оксидов хрома (III) и мышьяка (V) и арсенатов хрома а - $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$, б - $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$, в - $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$; г - $1.5 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$, д - $2 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$; е - $3 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$; ж - $\text{Cr}(\text{AsO}_4)_3$; з - $\text{Cr}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$, и - CrAsO_4

Взаимодействие смесей $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{As}_2\text{O}_5 = 1:3, 1:2, 1:1, 1,5:1, 2:1$ и $3:1$ сопровождается экзотермическим эффектом при $760-780^\circ\text{C}$ и происходит в момент разложения мышьякового ангидрида, о чем свидетельствует наличие эндотермического эффекта на термограммах (рис. 1, а-е) при $740-750^\circ\text{C}$ и наблюдается увеличение потери массы, соответственно равное $19,23; 17,65; 12,43; 8,53; 6,93; 4,85$ отн. %. Химический анализ также констатирует снижение содержания мышьяка. Рентгенофазовый анализ продуктов взаимодействия смесей, прокаленных при 800°C , отличается от исходных оксидов. Так, продукт взаимодействия смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{As}_2\text{O}_5 = 1:3$ имеет следующую рентгенограмму (рис. 2, а). Химический состав его отвечает пироарсенату $\text{Cr}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$. Содержание мышьяка в этом образце по сравнению с исходной смесью уменьшилось, потому что не вступивший в реакцию мышьяковый ангидрид разложился и улетучился. О новообразовавшейся фазе свидетельствует и изменение окраски препарата от зеленого до красновато-коричневого цвета.

Рентгенофазовые данные остальных смесей $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{As}_2\text{O}_5 = 1:2, 1:1, 1,5:1, 2:1$ и $3:1$, прокаленных при 800°C в течение 2 ч, неизменно констатировали появление новой фазы, которая отличалась как от исходных оксидов, так и от описанного выше пироарсена. Для этой фазы характерны следующие значения межплоскостных расстояний $0,548, 0,308, 0,279, 0,276, 0,265$ нм (рис 2, б). Химический состав смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{As}_2\text{O}_5 = 1:1$, прокаленной при 800°C , отвечал ортоарсенату CrAsO_4 .

Термограмма (рис. 1, а) первой смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{As}_2\text{O}_5 = 1:3$ отличается от остальных наличием эндотермического эффекта при 860°C , который можно отнести к разложению пироарсената, поскольку происходит снижение содержания мышьяка и увеличение потери массы. Рентгенофазовый анализ (рис 2, в) констатирует появление значений межплоскостных расстояний, идентичных упомянутому ортоарсенату.

С дальнейшим повышением температуры на термограммах всех смесей (рис. 1, а - е) имеется эндотермический эффект при $950 - 970^\circ\text{C}$, который можно отнести к разложению ортоарсена-

та, поскольку вновь наблюдается увеличение потери массы. Рентгенофазные данные (рис. 2 г, д) образцов, прокаленных при 1000°C, констатируют наличие оксида хрома (III). Химическим анализом определено незначительное содержание мышьяка порядка 1-5%.

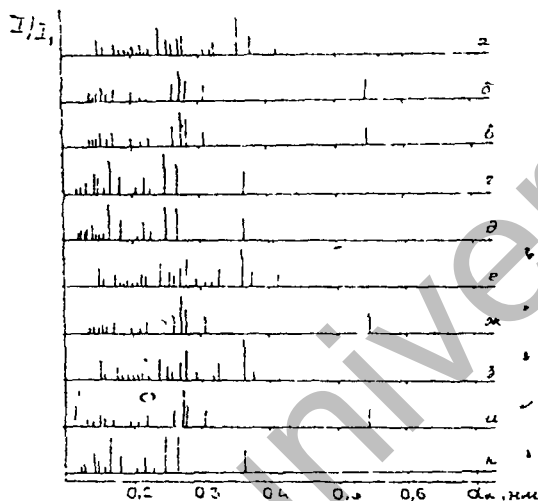


Рис 2 Шрихрениограммы продуктов взаимодействия оксидов хрома (III) и мышьяка (V) и арсенатов хрома а - $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$, б - $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$, 800°C, в - $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$, 860°C г - $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$, д - $3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$, 1000°C, е - $\text{Cr}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$, ж - CrAsO_4 , 700°C, з - $\text{Cr}(\text{AsO}_3)_3$, 800°C, и - $\text{Cr}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$, 860°C, к - $\text{Cr}(\text{AsO}_3)_3$, 1000°C

Поскольку в литературе [10] имеются рентгенофазовые данные только для ортоарсената хрома CrAsO_4 и они не согласуются с вышеуказанными нашими результатами для этого соединения, а также в связи с отсутствием рентгенофазовых сведений для пироарсената, возникла необходимость синтеза и анализа арсенатов хрома. Синтез осуществлялся аналогично синтезу арсенатов никеля [II] добавлением к свежеприготовленному гидроксиду хрома (III) 80% мышьяковой кислоты из расчета на мета-, пиро и ортосоли $\text{Cr}(\text{AsO}_3)_3$, $\text{Cr}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$ и CrAsO_4 . Приготовленную суспензию выдерживали в фарфоровых чашках на водяной бане до получения однородной массы, затем прокаливали до 400°C и анализировали.

Дифференциально-термический анализ синтетических об-

разцов (рис. 1, з, и) свидетельствует о наличии экзотермических эффектов при 740 и 790°C в двух последних слоях. Они соответствуют кристаллизации, поскольку арсенаты, прокаленные до этого эффекта, рентгеноаморфны, а выше температуры эффекта - имеют четкие рентгенограммы (рис. 2, с, ж). Эффект кристаллизации на термограмме (рис 1, ж) первого образца ($\text{Cr}(\text{AsO}_3)_3$) отсутствует. При прокаливании его до 650°C на рентгенограмме четко различаются значения межплоскостных расстояний, характерные для мышьякового ангидрида, образовавшийся арсенат хрома в этот момент рентгеноаморфен

При дальнейшем нагревании этого образца мышьяковый ангидрид разлагается, о чем свидетельствует наличие эндотермического эффекта при 750°C и снижение содержания мышьяка, а рентгенофазовые данные (рис. 2, з) этого препарата становятся идентичными синтетическому пироарсенату (рис. 2, е), на термограмме которого эффект разложения As_2O_5 отсутствует. Таким образом, как при гидрохимическом синтезе, так и при взаимодействии оксидов мышьяка (V) и хрома (III) метаарсенат не образуется.

С повышением температуры до 860°C на термограммах (рис. 1, ж, з) двух первых образцов ($\text{Cr}(\text{AsO}_3)_3$ и $\text{Cr}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$) эндотермический эффект отвечает разложению пироарсената хрома. Рентгенограммы (рис. 2, и) их становятся идентичными синтетическому ортоарсенату (рис. 2, ж).

Эндотермический эффект при 970°C на термограммах всех синтетических образцов (рис. 1, ж - и) соответствует разложению ортоарсената до мышьякового ангидрида с последующим его разложением до As_2O_3 и O_2 , а также до оксида хрома (III); наличие последнего подтверждается рентгенофазовым анализом (рис. 2, к). Кроме того, химическим анализом мышьяк обнаружен только в первом препарате, порядка 4,35%, в остальных он отсутствует.

Необходимо отметить, что при прокаливании синтетических образцов ($\text{Cr}(\text{AsO}_3)_3$ и $\text{Cr}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$), содержащих пироарсенат хрома, происходит медленное отщепление мышьякового ангидрида от арсената, поэтому приходилось выдерживать пробы до постоянной массы не 30-40 мин, как это выполнялось при

анализе других арсенатов [3-9], а в течение 1-2 ч. Ортоарсенат хрома, напротив, разлагается значительно быстрее, чем пироарсенат. Видимо, поэтому авторам [2] не удалось обнаружить ортоарсенат хрома

Таким образом, из арсенатов хрома более устойчивым является ортоарсенат, он разлагается при 970°C до оксида хрома (III), чего не наблюдалось у ранее изученных ортоарсенатов никеля [4], железа [5-6] меди [7], цинка [8-9], марганца и кобальта [3], которые до 1000°C устойчивы.

ВЫВОДЫ

1. Проведено термографическое исследование взаимодействия оксидов хрома (III) и мышьяка с применением рентгенофазового и химического анализов. Установлено, что при 760 - 780°C в мольных соотношениях $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{As}_2\text{O}_5 = 1:3$ образуется пироарсенат, в остальных смесях - ортоарсенат.

2. Гидрохимическим способом синтезированы арсенаты хрома из расчета на мета-, пиро- и ортосоли. Анализ показал, что метаарсенат как индивидуальное соединение не образуется. Пироарсенат хрома устойчив до 860°C, затем разлагается до ортоарсената, который в свою очередь при 970°C разлагается до оксида хрома (III) и мышьякового ангидрида, последний тут же разлагается до As_2O_3 и O_2

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Guerin H., Masson J., Matrat P. et al - Bull. Soc. Chim. France, 1953, v. 4, p 440.
- 2 Bastick M., Guerin H. - Chimie hautes temperat Paris CNRS, 1959, p 134.
- 3 Махметов М. Ж., Горохова Л. Г. - В кн. Химия и технология соединений мышьяка и сурьма. Алма - Ата 1980 с 52.
- 4 Махметов М. Ж., Горохова Л. Г. - Рукопись деп. ВИНИТИ 31. 05.78 № 1817 - 78 Деп
- 5 Горохова Л. Г., Махметов М. Ж. - Рукопись деп. ВИНИТИ 8.04.75, № 977 - 75 Деп.
- 6 Махметов М. Ж., Горохова Л. Г., Чураков В. И. - Журн. прикл. хим., 1980, т 53, с. 1625.
- 7 Махметов М. Ж., Горохова Л. Г., Емелина А. В. - Изв. вузов. Химия и хим технология, 1981, т 24, с 151.
- 8 Полукаров А. П., Махметов М. Ж., Букетов Е. А. - В кн.: Термические

- процессы в технологии цветных и редких металлов Алма Ата, 1970, с. 71.
9. Махметов М. Ж., Полукарв А. П., Букетов Е. А. - В кн.: Термические процессы в технологии цветных и редких металлов Алма -Ата 1970 с. 77.
10. Index (inorganic) to the Powder Diffraction File, 1972 (ASTM) Boston 1972.
11. Guerin H., Masson J. - Compt rend., 1955, v 241, p 415.

РЕЗЮМЕ

Мақалада ДТА, рентгенофазалық және химиялық анализ әдістерін пайдалану арқылы мышьяк (V) ангидриднің хром (III) тотығымен әрекеттесуі және хром арсенаттарының термиялық тұрақтылығы зерттелген.

*Химико-металлургический институт
АН Казахской ССР, г. Караганда
Статья поступила в редакцию 12 июля 1981 г.*

Б. Е. КОЖАКОВ, Л. БАЕШОВ, Е. А. БУКЕТОВ, М. З. УГОРЕЦ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЯТИВАЛЕНТНОГО МЫШЬЯКА

Накапливающийся при электролитическом рафинировании меди в электролите мышьяк на Балхашском ГМК осаждают в виде труднорастворимых арсенатов титана [1, 2].

При изучении этого процесса с одновременным наложением катодной поляризации нами замечено, что высокие степени извлечения мышьяка в осадок достигаются даже в тех случаях, когда количества вводимого титана (IV) было явно недостаточно для осаждения всего мышьяка в виде арсенатов титана. Можно было предполагать, что Ti (IV) способствует восстановлению As(V), в обычных условиях электрохимически малоактивного.

В данной работе представлены результаты исследования по электрохимическому восстановлению мышьяка (V) в присутствии титана (IV), проведенные по методике рационального планирования эксперимента [3]. Изучено влияние температуры, концентрации серной кислоты и вводимого Ti (IV), плотности тока и продолжительности на степень извлечения мышьяка из раствора (см. табл.).

Исходная концентрация мышьяка 14,1 г/л. Опыты проводили в термостатированном электролизере (200 мл) со стальным катодом (IX18H10T) и свинцовым анодом, с разделением катодного и анодного пространств тканевой диафрагмой при перемешивании электролита механической мешалкой. Титан вводили в форме соли $TiOSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$. Мышьяк в ходе электролиза выделяли в виде арсина и темно-коричневых аморфных осадков, содержащих наряду с элементарным (восстановленным) мышьяком и арсенат титана. Долю As, осажденного в виде арсената титана, определяли на основании анализа осадков на мышьяк. Как видно из таблицы, количество As в виде арсената титана, за исключением лишь некоторых опытов, намного меньше, чем

Результаты эксперимента по электрохимическому восстановлению мышьяка (V)

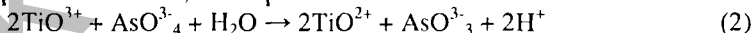
№ опыта	T, °C X ₁	H ₂ SO ₄ , R/л	Ti/As X ₃	D _K , Λ/М ² X ₄	τ, ч X ₅	Степень извлечения Уд. %	Восстановленный As, %	As в виде арсената, %
1	35	50	0.13	100	1	32,98	65,39	34,61
2	35	200	0.22	250	3	57,21	71,31	28,69
3	35	125	0.17	200	2	39,43	70,54	29,46
4	35	350	0.67	400	5	88,48	78,36	21,64
5	35	275	0.33	300	4	91,91	63,95	36,05
6	55	50	0.22	200	5	93,26	83,65	16,35
7	55	200	0.17	400	4	95,89	95,39	4,61
8	55	125	0.67	300	1	74,45	55,18	44,82
9	55	350	0.33	100	3	69,15	61,41	38,59
10	55	275	0.13	250	2	69,15	89,39	10,61
11	45	50	0.17	300	3	86,17	82,65	17,35
12	45	200	0.67	100	2	60,21	49,79	50,21
13	45	125	0.33	250	5	87,73	70,94	29,06
14	45	350	0.13	200	4	86,88	95,93	4,07
15	45	275	0.22	400	1	60,64	83,79	16,21
16	75	50	0.67	250	4	97,30	60,94	39,06
17	75	200	0.33	200	1	76,60	59,63	40,37
18	75	125	0.13	400	3	94,33	84,48	15,52
19	75	350	0.22	300	2	70,92	64,78	35,22
20	75	275	0.17	100	5	58,51	74,80	25,20
21	65	50	0.33	400	2	89,04	65,01	34,99
22	65	200	0.13	300	5	93,69	87,65	12,35
23	65	125	0.22	100	4	71,63	68,39	31,61
24	65	350	0.17	250	1	36,17	88,83	11,17
25	65	275	0.67	200	3	84,61	54,08	45,92

восстановленного. На основании полученных данных можно высказать следующие суждения.

Предполагалось, что при введении Ti (IV) на катоде протекают реакции типа



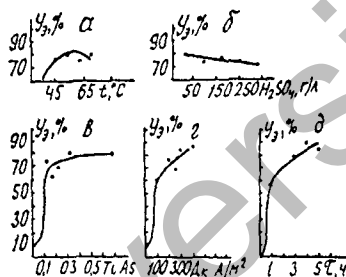
Далее ионы трехвалентного титана восстанавливают As(V) до трехвалентного, электрохимически активного:



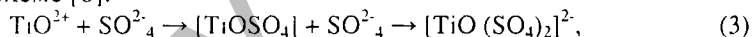
На рисунке представлены частные точечные зависимости степени извлечения As от исследуемых факторов [3]. Как видно из рис. 1, а, зависимость от температуры проходит через максимум. Соединения титана (IV), в особенности сульфаты, легко гидролизуются, и чем выше температура, тем значительнее сте-

пень гидролиза [4]. Продукты процесса (различные формы гидроксида титана) электрохимически малоактивны и разряд их на катоде протекает с низкой скоростью, т. е. замедляется скорость образования ионов восстановителя и степень извлечения мышьяка снижается. Она несколько падает и с повышением концентрации серной кислоты (см. рис 1,б).

Зависимость степени извлечения мышьяка из раствора (Y_3) от температуры (а), концентрации серной кислоты (б), весового отношения Ti:As (в), плотности тока (з) и продолжительности опыта (д)



Из реакции (1) следует, что окислительно-восстановительный потенциал системы Ti(IV)-Ti(III) зависит от pH раствора, он смещается в область положительных значений при повышении кислотности [5], т. е. снижается разность потенциалов систем Ti(IV) / Ti(III) и As (V) / As (III), и реакция (2) протекает с меньшей скоростью. С другой стороны, с увеличением концентрации серной кислоты образуются нейтральные и анионные комплексы по схеме [6]:



что, очевидно, затрудняет разряд на катоде ионов титана (IV).

При введении титана (IV) степень извлечения мышьяка резко повышается (см. рис. 1, в) и уже при весовом отношении титана к мышьяку, равном 0,13, достигает 70%. Согласно данным [2], As осаждается в основном в виде арсената титана, в котором Ti : As близко к единице, и при этом степень извлечения мышьяка также составляет 70-80%. Следовательно, в нашем случае основную роль играет не химическое осаждение, а электрохимическое восстановление. Дальнейшее повышение концентрации титана не оказывает заметного влияния, что, на наш взгляд, подтверждает предложенную выше схему процесса, согласно которой, в реакции (2) протекают регенерация ионов титана (IV) и последующее образование по (1) трехвалентного титана, т. е. в

данном случае $Ti(IV)$ выступает в качестве катализатора. С повышением плотности тока и времени осаждения (см. рис. 1, г, д) закономерно увеличивается степень извлечения мышьяка.

Таким образом, интенсификация процесса электрохимического восстановления мышьяка (V) может быть обеспечена введением в раствор четырехвалентного титана. Присутствие $Ti(IV)$ способствует высокой степени извлечения мышьяка (до 90%), что может иметь практическое значение, в частности, для очистки электролита рафинирования меди. Мышьяк из электролита можно выводить на стадии глубокого обезжелезивания (метод, применяемый на Джекказганском ГМК), низкие показатели которого обусловлены наличием As (V). Опыты по восстановлению мышьяково-титановых растворов в присутствии низких концентрациях меди показали, что образование наряду с элементарным мышьяком арсенида меди должно снизить выход арсена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Городецкий М. И., Угорец М. З. и др. Сорбционная технология осаждения мышьяка и сурьмы из медного электролита на Балхашском горно-металлургическом комбинате. - Цветная металлургия, 1978, № 8, с 36.
2. Угорец М. З., Новик С. П., Байпеисова Б. С. Исследования некоторых свойств арсената титана. - Журн. Физ. хим., 1977, т. 51, № 2, с. 523.
3. Малышев В. П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. Алма-Ата, 1981.
4. Горощенко Я. Г. Химия титана. Киев, 1970. 352 с.
5. Новикова Е. И., Церковницкая И. А. Состояние титана (III) в водных растворах и методы его стабилизации. - В кн.: Проблемы современной аналитической химии. Л. 1976, вып. 1, с 41 - 50.
6. Набиванец Б. И. Электромиграция ионов $Ti(IV)$ в среде азотной, соляной и серной кислот. - Журн. неорг. Хим., 1962, т. 7, вып. 2, с. 412.

УДК 541.138.3:546.19

Химико-металлургический институт АН КазССР

Статья поступила 27.01.83 г.

БУКЕТОВ Е. А., СУЛЕЙМАНОВА Д. З.

ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ В МЕДНОСУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

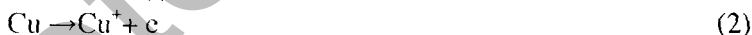
Коррозия под действием трехвалентного железа, как правило, приводит к снижению катодного выхода по току меди в процессе ее электрорафинирования (1 г/л Fe(III)-до 1,3%) [1] и электровыделения из растворов после выщелачивания полиметаллических руд (5 г/л Fe(III) — до 60%) [2]. Аналогичное окисление происходит также в медных трубопроводах, на вращающихся медных дисках, латунных изделиях [3,4].

Скорость окисления меди определяется концентрацией феррионов и скоростью их диффузии к поверхности металла [5-7]. Однако экспериментально найденная в инертной атмосфере (аргона) убыль массы меди превышает [5] теоретическую, рассчитанную по реакции



В присутствии кислорода воздуха эта убыль увеличивается за счет интенсификации окисления Fe(II) до Fe(III) [6, 7].

Известно [8-10], что при контакте меди с раствором ее двухвалентных ионов происходит образование одновалентной меди. Реакция протекает в основном [9, 10] электрохимически и складывается из стадий



причем первая реакция имеет большую скорость. С помощью весовых и поляризационных измерений установлено [11], что ионы Cu(I) надо учитывать и в системах с ионами железа: в результате взаимодействия



равновесие (2) сдвигается в сторону образования низковалентной меди и увеличивается потеря металла. После полного вос-

становления Fe(III) медь растворяется по реакции (2) до накопления равновесной концентрации ионов Cu(I) в растворе. Из суммарной убыли массы меди можно рассчитать количество меди, окисленной по каждой реакции.

В связи с этим были проведены опыты по растворению меди в кислых растворах сульфата меди, содержащих Fe(III), в равновесных условиях в атмосфере аргона (чтобы исключить окисление как Cu(I), так и Fe(II) кислородом воздуха). Растворы были приготовлены из очищенного сульфата меди и серной кислоты («х.ч.») и имели концентрацию по меди 40 г/л, по кислоте - 150 г/л. Содержание ферри-ионов в электролите меняли в пределах от 0,0 до 20 г/л. Объем электролита составлял 100 мл, температура 55°, скорость перемешивания раствора 200 об/мин. Перед началом опыта с медного образца снимали оксидные пленки. Площадь электрода равнялась 23,4 см². Окислительно-восстановительный потенциал раствора, измеренный на платиновом электроде, позволял судить о процессе восстановления ферри-ионов до ферро-ионов и об установлении равновесия в системе.

Продолжительность опыта составила 12 ч. Судя по окислительно-восстановительному потенциалу раствора при наибольшей концентрации Fe(III) (20 г/л) смена потенциалопределяющей системы Fe(III)-Fe(II) на Cu(II)-Cu(I) происходит примерно через 5 ч, т. е. 5 ч необходимо для восстановления ионов Fe(III), столько же для установления равновесной концентрации меди (I), дополнительно система выдерживалась еще 2 ч. Следовательно, во всех остальных изучаемых растворах условия равновесия также выполнялись.

Убыль массы меди в зависимости от концентрации железа (III) свидетельствует о превышении опытных величин над теоретически рассчитанной по реакции (1) примерно на 6,3%:

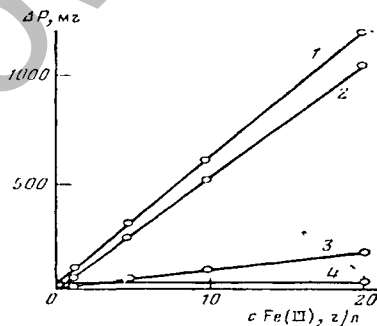
Fe(III), г/л	0,0	1,0	5,0	10,0	20,0
Δm меди, г	0,0229	0,0833	0,3250	0,6264	1,2329
Расчет $\Delta m'$ меди по реакции (1), г.	0,0	0,0568	0,2840	0,5680	1,1360
$n = \frac{(\Delta m - q\Delta m') \cdot 100}{\Delta m'}$, %		6,3	6,3	6,2	6,4

q - убыль массы меди после восстановления ферри-ионов, $q = \Delta m$ при нулевой концентрации железа (III) в растворе. Постоянство величины n доказывает параллельное протекание реакций (не менее двух) на медном электроде.

Предполагая взаимодействие трехвалентного железа с медью по реакциям (1) и (4), составили систему уравнений, позволяющую определить количество окисленной меди по каждой из приведенных реакций

$$\begin{cases} x_1 + x_2 + q = \Delta m \\ \frac{x_1 + x_2}{B_1 + B_2} = \frac{C}{B_3} \end{cases}$$

где Δm - экспериментальная убыль массы медного электрода в присутствии Fe(III); x_1 - количество меди, окисленной по реакции (1); x_2 - по реакции (4); $q = 0,0229$ г - самопроизвольное растворение меди по реакции (2) после полного восстановления Fe(III); B_1, B_2, B_3 - химические эквиваленты соответственно Cu(II), Cu(I) и Fe(III) ($B_1 = 31,773$, $B_2 = 63,54$, $B_3 = 55,847$); C - исходное количество Fe(III).



1 - эксперимент (Δm); 2 - расчет по реакции (1) - x_1 ; 3 - расчет по реакции (4) - x_2 ; 4 - эксперимент в отсутствие Fe(III) - q

На рисунке видно прямолинейное возрастание как общей потери металла, так и количества окисленной меди по реакциям (1) и (4). Соотношение, характеризующее во сколько раз скорость реакции (1) выше скорости реакции (4), $D = x_1/x_2$, при всех концентрациях Fe (III) равно $\sim 7,6$. Соответственно этому количество восстановленного железа (III) составляет по реакции (1) 88,4%, а по реакции (2) - 11,6%. Постоянство величины D также подтверждает параллельное протекание реакций (1) и (4). Если бы окислителем меди оказалась серная кислота либо другой компонент, то x_2 оставалось бы постоянным, а x_1 менялось вместо с соотношением D . Закономерное возрастание x_2 может быть вызвано только участием одновалентных ионов в процессе восстановления ферри-ионов.

Таким образом, на основании проведенного исследования установлено, что механизм растворения меди в присутствии ферри-ионов представляет совокупность параллельно-последовательных реакций: взаимодействия металлической меди с Fe(III), спонтанного растворения металла через Cu(I) и взаимодействия последних с Fe(III). На окисление металлической меди расходуется 88,4% железа, а одновалентной - 11,6%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левин А. И., Помберг М. И. Электролитическое рафинирование меди. М.: Металлургиздат, 1963, с. 216.
2. Фультман П. И., Галикеева К. Р. Сб. научн. тр. ВНИИцветмет. «Металлургия цветных и редких металлов». Усть-Каменогорск, 1967, № 10, с. 270.
3. Полубоярцева Л. А., Зарубин П. И., Новаковский В. М. Журн. прикл. Химии, 1963, т. 36, № 6, с. 1264.
4. Гронский Р. К., Животинский Э. А., Грасникова Л. П. Защита металлов, 1975, т. 11, № 2, с. 183.
5. Макаров Г. В., Сулейманова Д. З., Букетов Г. А. В кн.: Экспериментальные исследования по химии и биологии: Сб. научн. тр. Караганд. гос. ун-та, 1974, вып. 1, с. 89.
6. Каневский А. И. Журн. прикл. химии, 1960, т. 33, № 3, с. 603.
7. Кузьминых И. И., Яхонтова Е. Л., Бабушкина М. Д. Журн. прикл. химии, 1953, т. 26, № 4, с. 348.
8. Молодов А. И., Лосев В. В. Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1971, т. 7, с. 65.

9. Молодов А. П., Яиов Л. Я., Лосев В. В. Защита металлов, 1976, т. 12. № 5, с. 578

10. Молодов А. П., Маркосян Г. П., Лях Л. И., Лосев В. В. Электрохимия, 1978, т. 14, № 4, с. 522.

11. Букетов Е. А., Макаров Г. В., Басилов А., Уитасина Н. К., Сулейменова Д. З., Козорин Л. Г., Шагаева Т. С. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: реф. докл. и сообщ. № 3. Физ. химия. Хим. Физика и катализ. - Электрохимия. М.: Наука, 1975, с. 235.

УДК 546.56/561:546.723

Академия наук КазССР

Химико-металлургический институт

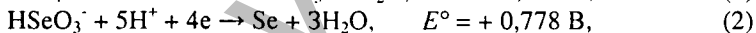
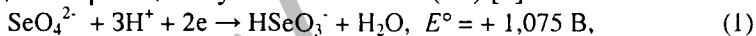
Поступила в редакцию 19.IV.1983

А. БАЕШОВ, Б. Е. КОЖАКОВ, академик АН КазССР Е. А. БУКЕТОВ

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕЛЕНА (VI) В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

Шестивалентный селен, как известно, в водных растворах находится в виде аниона типа SeO_4^{2-} и в обычных условиях не взаимодействует даже с сильными восстановителями [1-4]. С заметной скоростью селен (VI) восстанавливается в концентрированных растворах и при повышенных температурах или в автоклавных условиях [2]. Так, например, Se(VI) восстанавливается до Se(IV) при кипячении в соляной кислоте [3]; дальнейшее восстановление до элементарного проводится сернистым газом (это единственный способ восстановления селена (VI) из кислых растворов, описанный в литературе).

Электрохимическое восстановление селена (VI) практически не изучалось. Имеются лишь отрывочные данные [4], согласно которым селенат-ион не восстанавливается в интервале рН 0,28-13,5. Если исходить из величин стандартных потенциалов реакций с участием селена (VI) [5]



то протекание этих электродных процессов термодинамически вполне вероятно. Но данные [4] свидетельствуют о том, что селенат-ион не проявляет электрохимической активности. Последнее обстоятельство, по-видимому, объясняет почти полное отсутствие литературных данных по электрохимическому восстановлению селена (VI).

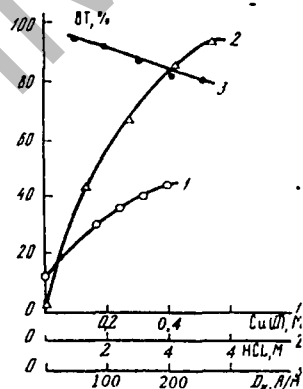
*Вычислено нами по правилу Лютера.

Сложность восстановления селена (VI) может быть объяснена электростатическим отталкиванием тетраэдрических анионов Se(VI) от поверхности катода и возникающими вследствие этого кинетическими затруднениями, преодоление которых при восстановлении селена (VI), по-видимому, должно протекать со значительным перенапряжением. В данном случае, очевидно, необходим другой путь проведения процесса

. Так, в электрохимии органических соединений часто используются ионы переменной валентности для восстановления органических соединений [6, 7].

В настоящей работе мы рассмотрели возможность интенсификации восстановления селенат-иона при помощи окислительно-восстановительной системы $\text{Cu(II)} - \text{Cu(I)}$. Предварительными опытами было показано, что ионы Cu(I) восстанавливают селен (VI) до элементарного состояния даже при комнатной температуре.

Рис. 1. Зависимость катодного выхода по току (ВТ) Se(VI) (0,13 M) при $t = 25^\circ\text{C}$: 1 – от концентрации меди (II) ($D_k = 75 \text{ A/m}^2$; 1,37 M HCl); 2 – от концентрации HCl ($D_k = 75 \text{ A/m}^2$; 0,394 M Cu(II)); 3 – от плотности тока (5,48 M HCl; 0,394 M Cu(II))

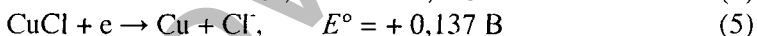
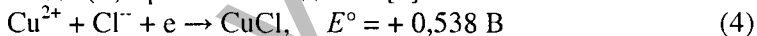


Электрохимическое восстановление Se(VI) проводили при 25°C на графитовом катоде в растворе соляной кислоты с добавлением хлорида меди (II). Количество восстанавливающегося селена определяли анализом растворов на остаточный селен (VI) и по массе осадков элементарного селена; количество электричества измеряли медным кулонометром. Основные результаты экспериментов приведены на рис. 1. Кроме того, были сняты потенциодинамические поляризационные кривые восстановления меди (II) на фоне HCl с добавлением в электролит селена (VI).

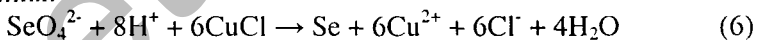
Из экспериментальных данных следует, что селенат-ион при определенных условиях восстанавливается катодно, но процесс протекает с очень низким выходом по току (10 - 11%).

Поверхность электрода при этом покрывается селеном, катод постепенно "запирается", и процесс прекращается. При добавлении меди (II) в раствор селен выделяется не на катоде, а в приэлектродном пространстве и "запираания" катода не происходит. Катодный выход по току (ВТ) селена при этом возрастает (кривая 7), а при одновременном увеличении кислотности достигает 96% (кривая 2). При низкой кислотности (кривая 1) во всех случаях на поверхности электрода частично осаждается металлическая медь, количество которой уменьшается с увеличением концентрации меди (II) в растворе, одновременно с этим увеличивается ВТ селена. С ростом концентрации соляной кислоты количество осаждаемой меди на катоде резко снижается, а ВТ селена резко возрастает (кривая 2); начиная с концентрации 3,5 - 4 М HCl осаждения меди на катоде не происходит. При плотности тока выше 200 А/м² (кривая 3) на катоде опять начинается осаждение меди и одновременно снижение ВТ селена.

Характер влияния исследованных параметров коррелирует с данными по электрохимическому поведению меди (II) в солянокислых растворах [8]. Как известно, электровосстановление хлорида меди (II) протекает стадийно [8]:



Образующиеся по реакции (4) ионы Cu(I) легко, как отмечено выше, восстанавливают селен (VI) до элементарного состояния:



в результате чего регенерируются ионы Cu (II). Таким образом, роль меди (II) в данном процессе заключается в переносе электронов от катода к селенат-иону.

Приведенные выше экспериментальные данные подтверждают высказанные суждения о механизме влияния меди (II) на восстановление селена (VI). Действительно, чем выше концентрация соляной кислоты и меди (II), тем устойчивее ионы одновалентной меди и тем больше их равновесная концентрация у

поверхности электрода, т.е. тем выше концентрация восстановителя и ВТ селена повышается (кривые 1 и 2). При повышении плотности тока происходит восстановление меди (I) до металлической по реакции (5) и ВТ селена соответственно снижается. Из сопоставления реакций (4) и (6) также видно, что увеличение концентрации соляной кислоты усиливает два процесса: хлорид-ионы обеспечивают протекание (4), а кислотность благоприятно влияет на (6).

На основании литературных и экспериментальных данных можно сделать вывод, что основной электродной реакцией, протекающей в электролите состава $\text{Cu (II) - HCl - H}_2\text{O - Se(VI)}$, является электровосстановление Cu (II) до Cu(I) . В зависимости от условий опыта и состава электролита может протекать и осаждение металлической меди по реакции (5). Восстановление селенат-иона протекает в объеме раствора по реакции (6), а не в результате непосредственного разряда на катоде. Последнее, по-видимому, является преимуществом, поскольку загрязнение селена медью или другими примесями, которые могут разряжаться на катоде, будет практически исключено.

Восстановление селена (VI) в присутствии меди (II) можно рассматривать как электрокаталитический процесс, в котором роль катализатора выполняют ионы меди. Регенерация катализатора происходит в результате последующей химической реакции (6). Для процессов с последующей химической стадией, в которой вновь образуется электроактивная форма деполаризатора, характерно возрастание предельного тока восстановления деполаризатора при изменении концентрации вещества, реагирующего с продуктом электродной реакции [6, 7]. На поляризационной кривой меди (II) предельный ток восстановления до одновалентной меди при добавлении селена (VI) также закономерно увеличивается и, очевидно, лимитируется скоростью реакции (6) и диффузией селенат-ионов в приэлектродное пространство. Это свидетельствует о каталитическом характере волны восстановления меди (II) в присутствии селена (VI).

Процессы, подобные описанному, могут происходить и при восстановлении ряда других сложных анионов в присутствии меди (II). Так, например, известен факт интенсификации элек-

тровосстановления мышьяка (V) с помощью меди [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах М.: ИЛ, 1954. 400 с.
2. Букетов Е. А., Угорец М. З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата Наука, 1975. 326 с.
3. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М.: Metallургия, 1968. 339 с.
4. Грейвер Т. Н., Зайцева И. Г., Косовер В. М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. М. Metallургия, 1977. 296 с.
5. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
6. Майрановский С. Г., Логинова П. Ф., Титова И. А. - ДАН, 1975, т. 223, № 1, с. 643 - 646.
7. Майрановский С. Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука. 1966. 287 с
8. Астахова Р. К., Красиков Б. С. - ЖПХ, 1971, т. 44, № 2, с. 363 - 371.
9. Козловский М. Т., Бухман С. П., Носек М. В. В кн. Электролиз и цементация на твердых и жидких электродах Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1960, с. 115 - 122.

УДК 541.138.3:546.23:546.131

Химико-металлургический институт

Академии наук КазССР, Караганда

Поступило 21 VI 1983

Л. К. БАЕШОВА, А. БАЕШОВ, Е. А. БУКЕТОВ

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕЛЕНА (IV) В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ

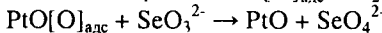
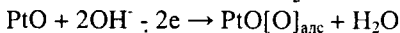
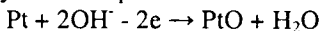
Окисление селенит-иона до селенат-иона молекулярным кислородом термодинамически возможно [1]. Однако этот процесс кинетически весьма затруднен. В работе [2] исследовано влияние температуры, давления кислорода и продолжительности опыта на окисление селенит-иона кислородом. Установлено, что повышение давления кислорода до 20 атм и применение концентрированных растворов едкого натрия (2-3 М) не способствовали окислению селенита. Селенат-ионы образовывались только при температуре выше 200°C к незначительному количеству. В работе [3] приводятся данные об анодном окислении селена (IV) на платиновом и свинцовом электродах в нейтральных растворах, однако в литературе нет данных по анодному поведению селенит-иона в щелочных растворах. Между тем, одним из перспективных методов извлечения селена из селенсодержащих полупродуктов является их электрохимическая обработка в щелочной среде [1,2].

В данной работе исследовано анодное поведение селена (IV) в щелочных растворах лития, натрия, калия на никелевом, платиновом и стальном (IX18Н10Т) электродах методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых и проведения электролиза в гальваностатических условиях.

На вольт-амперной кривой платинового электрода в 3М растворе едкого натрия в присутствии селенит-иона наблюдается смещение потенциала выделения молекулярного кислорода примерно на 200 мВ в положительную сторону, и на полярограмме имеется ярко выраженный максимум тока (рис. 1). На электродах из никеля и нержавеющей стали на анодной потенциодинамической кривой не наблюдается протекания каких-либо электрохимических процессов, кроме выделения кислорода

(см. рис. 1, кривые 1 и 2).

Окисление селенит-иона только на платине из всех исследованных электродов, вероятно, можно объяснить весьма значительным перенапряжением кислорода на ней. Кроме того, по данным [4 5], на поверхности платинового электрода при анодной поляризации могут образовываться оксидные пленки Pt_xO_y и адсорбироваться атомарный кислород. Следовательно, можно полагать, что при анодной поляризации окисление селена (IV) протекает следующим образом:



Заметное смещение потенциала выделения молекулярного кислорода в положительную сторону в присутствии селенат иона, по-видимому, можно объяснить образованием новых оксидных пленок платины или специфической адсорбцией селенит или селенат иона на поверхности электрода. Подобное смещение потенциала выделения кислорода замечено ранее авторами работы [4] при окислении сероводорода на платиновом электроде.

Прямая, полученная при обработке анодных поляризационных кривых по методу Одюбера [6], имеет два участка, что позволяет предполагать участие двух видов анионов в анодном процессе. С повышением температуры раствора (от 20 до 70°C) растет высота предельного анодного тока окисления селенита на титановом электроде в соответствии с уравнением

$$lgi_{np} = - 1,039 + 0,0128 \cdot t$$

Анодное окисление селена (IV) существенно зависит от природы катиона щелочного металла и концентрации гидроксил-иона. Как видно из поляризационных кривых (рис 2), в растворе гидроксида лития волна окисления селенит-иона выражена очень слабо, из-за чего трудно определить высоту предельного тока. Волна окисления селенит-иона в растворах гидроксидов натрия и калия, в отличие от LiOH, выражена четко и смещена на 100 - 150 мВ в более отрицательную сторону. Скорость окисления селенит-иона возрастает в ряду LiOH - NaOH - KOH.

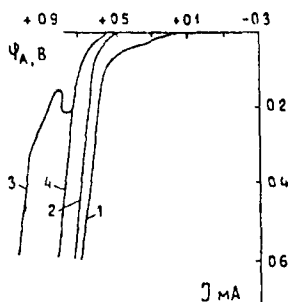


Рис 1 Анодные поляризационные кривые никелевого (1) стального (2) платинового (3) электродов в 3 М растворе едкого литрия в присутствии 1.01 моль/дм³ селенита натрия, 4 — на платиновом электроде в 3 М растворе NaOH

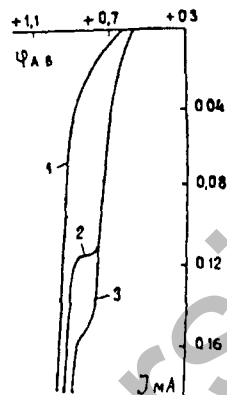
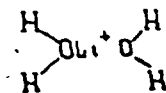


Рис 2 Анодные поляризационные кривые платинового электрода в 2 М растворе гидроксида лития (1) натрия (2) и лития (3) в присутствии 0.63 моль/дм³ селенита натрия

Как известно, катионы щелочных металлов в растворах находятся в гидратированном состоянии и поляризуют воду. Ион лития, обладая очень малым радиусом, поляризует воду в большей степени [7] и образует ионные пары, которые по свойствам близки недиссоциированным молекулам $\text{Li}^+ \dots \text{OH}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{OH}^-$. Образование ионных пар через сильно поляризованную молекулу воды, видимо, становится причиной более низкого среднего коэффициента активности, который составляет для 3М растворов $\text{LiOH} - 0,57$; $\text{NaOH} - 0,95$, $\text{KOH} - 1,442$ [8]. В работе [9] предполагается образование линейного комплекса с гидратной водой, аналогично иону серебра



Такой комплекс также сильно уменьшает коэффициент активности гидроксил-ионов, что ведет за собой понижение скорости процесса окисления селенит-иона.

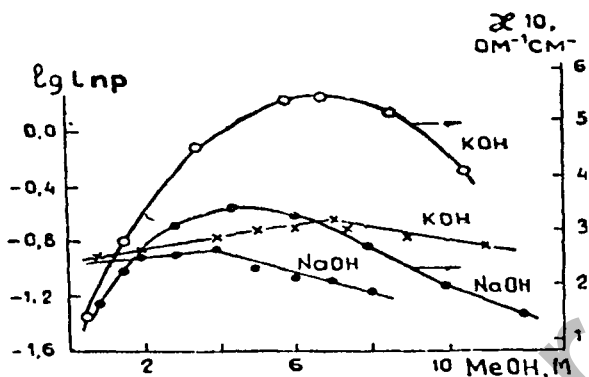


Рис. 3. Влияние концентрации щелочей на логарифм предельного тока окисления селена (IV) на платиновом электроде ($t = 25^{\circ}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_3 - 0.6$ моль/дм³) и на электропроводности раствора [10, 11].

В области 3-5 М растворов гидроксида натрия и 6-8 М растворов гидроксида калия имеется максимум предельного тока окисления селена (IV) (рис. 3). Это, по-видимому, связано с максимальной степенью диссоциации щелочей и активностью гидроксил-ионов, что проявляется также увеличением удельной электропроводности в указанных областях концентрации [10,11]. При дальнейшем повышении концентрации начинает падать степень диссоциации, а это, соответственно, приводит к уменьшению активности гидроксил-ионов и снижению скорости окисления селена (IV). Из-за слабого окисления селенит-иона, о котором говорилось выше, в растворе гидроксида лития не удалось получить четкую зависимость скорости окисления от концентрации гидроксил-ионов.

Результаты, полученные при обсуждении поляризационных кривых, подтверждены путем проведения электролиза селенита натрия в щелочных растворах на электродах из стали, никеля и платины при температурах 20-70°C и плотностях тока 120 - 600 А/м². Анодное пространство отделялось от катодного полупроницаемой мембраной МК-40. Анализ конечных проб анолита показал, что на анодах из стали и никеля при плотностях тока до 600 А/м² окисления селена (IV) практически не происходит, а на платиновом электроде наблюдается уменьшение концентрации

селена (IV) в растворе после электролиза.

Таким образом, на анодное поведение селена (IV) в щелочных растворах оказывают существенное влияние материал электрода, катионы щелочного металла и концентрация гидроксид-ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букетов Е.А., Угорец М.З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов - Алма-Ата: Наука 1975 - 326 с., ил.
2. Угорец М.З., Семина О.И., Букетов Е.А. - ЖПХ, 1974, т. 47, № 2, с.272
3. Яницкий И., Йокужене А.А. - Тр. АН Лит. ССР, сер Б, 1967, т. 3 (50), с.57
4. Борисова Т.И., Веселовский В.И. - ЖФХ, 1953, т. 27, № 8, с.1195
5. Розенгаль К.И., Веселовский В.И. - ДАН СССР, 1956, т III, №3, с.637
6. Одобер Р. - В кн.: Труды 4-го совещания по электрохимии. М., 1959, с.40.
7. Иткина Л.С. Гидроксиды лития, рубидия, цезия. - М.: Наука, 1973, с.76.
8. Измайлов П.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия, 1966, с.80.
9. Зацепина Г.П., Степанянц А.У. - Ж. структуры. химии, 1970, т. II, №2, с.215-220.
10. Киреев В.А. Курс физической химии. - М.: Химия, 1975, с.544.
11. Справочник химика. - Л.-М.: Химия, 1964, т.3, 1005 с.

УДК 541.138.2

Карагадинский государственный университет.
Химико-металлургический институт АН КазССР
Статья поступила 9.01.1984.

КОЖАКОВ Б.Е., БАЕШОВ А., БУКЕТОВ Е.А., ЖУРИНОВ М.Ж.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ВОЛНА ТРУДНОВОССТАНАВЛИВАЮЩЕГОСЯ» СЕЛЕНАТ- ИОНА НА СВИНЦОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

Для многих высокозарядных анионов типа XO_4^{n-} характерна электрохимическая инертность или невысокая активность. Подобная инертность свойственна и селенат-иону. В литературе по этой причине практически отсутствуют данные по его электрохимическому поведению. Имеются лишь сведения отрывочного характера. Так, авторы [1] отмечают, что солен (VI) не восстанавливается катодно в интервале pH 0,28-13,5. Сведения о невозможности восстановления селена (VI) содержатся в [2, 3]. Между тем вопрос электровосстановления селенат-иона представляет интерес как для теоретической электрохимии, так и для процессов переработки селенсодержащих продуктов.

При исследовании электрохимического поведения селена (VI) нами установлено, что существенное влияние на этот процесс оказывает материал электрода. Например, на электродах из меди, нержавеющей стали и графита на поляризационных кривых до выделения водорода ток восстановления не наблюдается. Однако на катодной поляризационной кривой свинцового электрода (рис. 1) при потенциалах - 0,46-0,51 В (н. в. э.) в сернокислом растворе (1-2 М), содержащем шестивалентный селен (0,013 : 0,053 М), нами впервые обнаружен подъем тока в виде максимума. Высота пика катодного тока возрастает (рис. 2) при увеличении концентрации ионов селена (VI) и повышении температуры раствора. Но образования элементарного селена на поверхности электрода визуально не наблюдается.

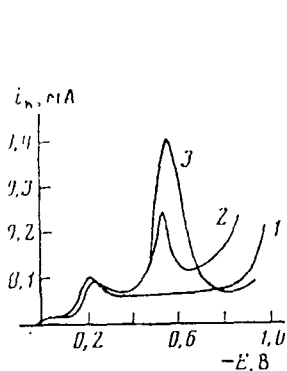


Рис. 1

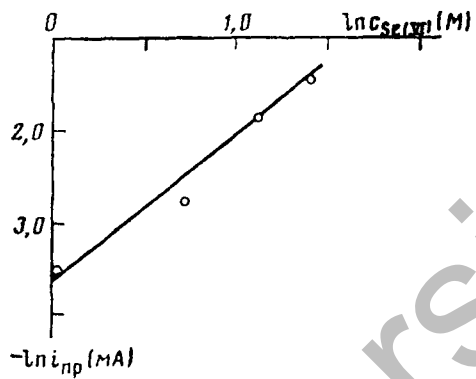


Рис. 2

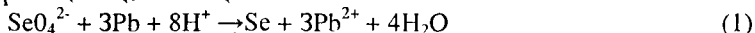
<p>Рис. 1 Потенциодинамические кривые восстановления шестивалентного селена (0,013 M) и селенида свинца на свинцовом электроде на фоне 2,04 M H₂SO₄ при 25°C: 1 - Pb-электрод в растворе H₂SO₄ (фон). 2 - раствор Se(VI). 3 - Pb-электрод (покрытый пленкой PbSe) в растворе H₂SO₄</p>	<p>Рис. 2. Зависимость логарифма тока восстановления Se(VI) на свинцовом электроде от концентрации Se(VI) на фоне 1,02 M H₂SO₄ при 25° C</p>
--	--

По-видимому, обнаруженная волна не вызвана реакцией непосредственного электровосстановления селена (VI) до элементарно состоянию.

На наш взгляд, наблюдаемому явлению можно дать следующее объяснение. На поляризационных кривых (рис. 1) наблюдается два максимума тока. Первый из них, как известно, связан с восстановлением сульфата свинца, который образуется на электроде при погружении его в сернокислый раствор. Этот максимум возникает и на поляризационной кривой свинцового электрода в фоновом электролите (рис. 1, кривая 1). Следовательно, при катодной развертке потенциала после первого максимума тока поверхность электрода представляет собой чистый свинец.

Стандартный потенциал системы Pb²⁺- Pb составляет +0,126 В, а потенциал системы SeO₄²⁻- Se, рассчитанный нами по правилу Лютера, равен +0,877 В. Такая большая разница в величинах стандартных потенциалов позволяет предположить протекания

ние реакции цементации:



Например, в [4] описана реакция цементации селена(IV) на ртути в солянокислом растворе, хотя разница в стандартных потенциалах не так велика, как для реакции (1): $E^\circ_{\text{Se(IV)/Se}} = +0.778 \text{ В}$; $E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = +0.276 \text{ В}$. Далее вследствие большого химического сродства селена к свинцу моментально образуется селенид свинца:



Таким образом, в области потенциалов $-0,20 : 0,38 \text{ В}$ на свинцовом электроде протекает суммарная реакция



Рентгенофазовый и химический анализ продукта, полученного при электролизе в потенциостатических условиях в этой области потенциалов, показывает наличие следов селенида свинца.

Образующийся селенид свинца, как известно, легко подвергается катодному разложению:



что и обуславливает появление второй волны ($-0,46 : 0,51 \text{ В}$) на полярограмме.

Сопоставление полученных данных с электрохимическим поведением свинцового электрода, покрытого селенидом свинца, в сернокислом растворе (рис. 1, кривая 3) также свидетельствует в пользу высказанных суждений о механизме протекания реакций.

Таким образом, реакции катодного разложения селенида свинца (4) предшествует химическая реакция (3) его образования, т.е. обнаруженная волна по своему характеру является кинетической. Согласно теории кинетических токов, порядок катодного процесса (4) по ионам селена (VI), участвующим в предшествующей реакции (3), должен быть равным единице. Рассчитанная из наклона прямой (рис. 2) в $\ln i_{\text{пр}}, \ln c_{\text{Se(IV)}}$ -координатах эта величина составляет 1,2. Энергия активации, равная 29,83 кДж/моль, позволяет предположить, что процесс электровосстановления селенида свинца протекает в диффузионно-кинетическом режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грейвер Т. Н., Зайцева Н. Г., Косовер В. М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. М.: Металлургия, 1977. 296 с.
2. Латимер В., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 400 с.
3. Усенова З. М., Мамонова Г. Ф., Ерденбаева М. И. Журн. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 1168.
4. Похвалитова Т. Г., Сперанская Е. Ф. Изв. вузов. Химия и лим. технология, 1967, № 10, с. 1079.

УДК 541.138.3:546.23

*Химико-металлургический институт
Академии наук КазССР, Караганда
Поступила в редакцию 10.XI.1983
После переработки поступила 26.VI.1984*

СЫЗДЫКБАЕВА У. Б., БУКЕТОВ Е. А., ШАРИПОВ М. Ш.,
ЩЕЛКУНОВА О. В.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СУРЬМЫ (III) С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Изучено комплексообразование сурьмы (III) с сульфат ионом в растворе хлорной кислоты. Полярографически определены константа устойчивости комплекса, относительные энергии активации и состав разряжающегося на электроде деполяризатора. Методом электрофореза установлен заряд комплексной частицы в растворе. По данным спектрофотометрических исследований рассчитана константа образования комплекса $[(\text{SbO})\text{SO}_4]^-$.

В связи с тем, что промышленные сернокислые растворы медеэлектролитного производства содержат сурьму (III) как нежелательную примесь, небезынтересно исследование формы ее нахождения в растворе серной кислоты. Имеющиеся сведения по этому вопросу отрывочны и носят предположительный характер [1-5]. На основании спектрофотометрических исследований в сульфатных и перхлоратных растворах наряду с оксоний-ионами SbO^+ допускается существование комплексных ионов $[(\text{SbO})\text{SO}_4]^-$ и $[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]^-$. Вследствие гидролитических процессов возможно также формирование комплексов состава $[(\text{Sb}(\text{OH}))^{2+}]$ и $[\text{Sb}(\text{OH})_2]^+$ [2, 3]. Следует отметить, что для кислот ($>0,5$ моль/л) перхлоратных [5] и сульфатных [1] растворов сурьмы (III) в пределах ее растворимости в широком интервале концентраций кислот хорошо соблюдается закон Бера.

Изучение комплексообразования сурьмы (III) с серной кислотой затруднено из-за склонности к образованию пересыщенных и легкогидролизующихся растворов. Поэтому мы уделяли особое внимание методике получения стабильных по составу растворов. Растворы получали анодным растворением металли-

ческой сурьмы марки «СУ-000» в смеси растворов серной и хлорной кислот при постоянной концентрации ионов водорода, равной 3,5 г-ион/л, интенсивном перемешивании магнитной мешалкой при температуре 60°C, в электролизере с разделенным анодным и катодным пространствами, контакт между которыми осуществлялся через солевой мост. Электролиз проводили до появления осадка оксида сурьмы (III), затем раствор оставляли на 24 ч. для установления равновесия, что по данным предварительных опытов является достаточным. Напряжение поддерживали обеспечивающим депассивацию поверхности анода триоксидом сурьмы (III) [6]. Раствор, профильтрованный через плотный фильтр (синяя лента), разбавляли до нужной концентрации тем же электролитом и окончательно устанавливали концентрацию сурьмы (III) амперметрически [7] из трех параллельных определений.

Полярографические кривые снимали на полярографе LP-7е, в термостатированной ячейке при 18; 25; 35; 45 и 55°C на каплюющем ртутном электроде относительно Н.К.Э. Растворенный кислород удаляли продуванием аргона в течение 25 мин. Характеристика электрода $\tau = 3,65$ с, $m = 2,98$ мг/с. Основным фоном служил раствор 3,5 N хлорной кислоты. Спектрофотометрические исследования проводили на приборе типа СФ-26 в УФ области в кювете с $L=10$ мм при комнатной температуре. Раствором сравнения служил электролит, в котором проводили анодное растворение сурьмы.

Заряд комплексной частицы определяли методом электрофореза к U-образной трубке с платиновыми электродами при постоянном токе.

Известно [8, 9], что в растворах кислородсодержащих кислот сурьма (III) на ртутном каплюющем электроде восстанавливается до металла, причем в перхлоратной среде необратимо [4]. Нами обнаружено, что кривые электровосстановления сурьмы (III) в растворах серной кислоты (0,5 - 3,0 N) на фоне хлорной также характеризуют необратимый процесс. Наклон зависимости $\lg i / (i_d - i) - E$ составляет 0,075 В (2N H₂SO₄, 1,5 N HClO₄). Характер зависимости предельного диффузионного тока от вы-

соты ртутного столба показал, что процесс лимитируется диффузией деполяризатора к электроду.

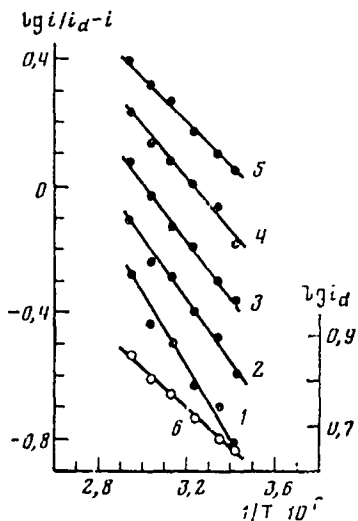


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg i / (i_d - i)$ (1-5) и $\lg i_d$ (6) от $1/T$ Потенциал (В): 1 - -0,200; 2 - -0,225; 3 - -0,250; 4 - -0,275; 5 - -0,300

Рис. 2. Зависимость $\lg i / (i_d - i)$ (1) и потенциала полуволны (2) электровосстановления сурьмы (III) от логарифма концентрации H_2SO_4

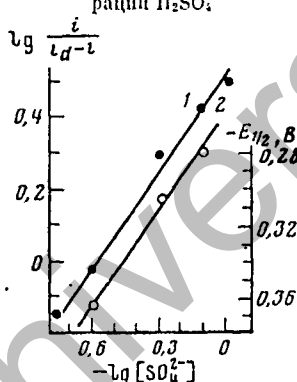


Рис. 2

По методу Влчека для необратимых диффузионных процессов [10] рассчитаны относительные энергии активации процесса электровосстановления и диффузии сурьмы (III) в зависимости от концентрации лиганда. При этом температурные зависимости тока в координатах $\lg i_d - 1/T$ и $\lg i / (i_d - i) - 1/T$ (рис.1) используются соответственно для определения значений энергий активации диффузии и процесса электровосстановления. Значения последних рассчитаны для каждого состава раствора при потенциалах - 0,200; - 0,225; -0,250; -0,275; - 0,300 В, затем с использованием зависимости полученных значений Q' от потенциала определены энергии активации относительно окислительно-восстановительного потенциала $\text{Sb}^{3+} / \text{Sb}^0$ (- 0,212 В), что приведено в таблице.

Относительная энергия активации процесса электровосстановления Sb^{3+} с увеличением концентрации сульфат - ионов имеет тенденцию к уменьшению, в то время как величина энергии активации процесса диффузии относительно постоянна.

Значения энергии активации диффузии (Q_D) и относительной энергии активации (Q') процесса электровосстановления сурьмы (III) ($C_{Sb^{3+}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

№ пп	Состав растворов, моль/л		Q_D , кДж/моль	Q' , кДж/моль
	HClO ₄	H ₂ SO ₄		
1	3,50	-	19,0	46,6
2	3,15	0,35	17,5	41,8
3	3,00	0,50	17,3	41,8
4	2,50	1,00	19,0	33,5
5	2,00	1,50	17,8	32,6
6	1,50	2,00	17,0	29,3

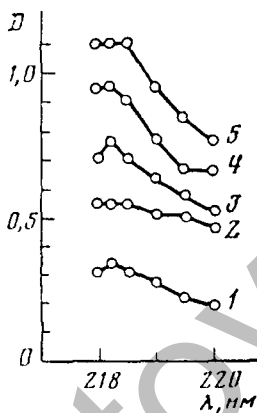


Рис. 3

Рис. 3. Электронный спектр поглощения сурьмы (III). $c_{Sb^{3+}} = 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л при различных $c_{H_2SO_4}$, моль/л: 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 1,5; 4 - 2,0; 5 - 2,5

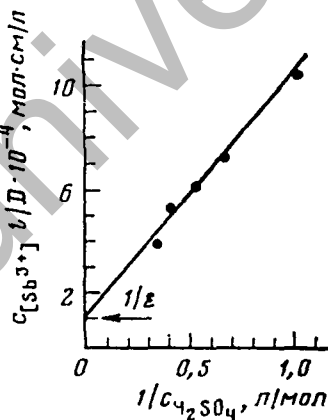


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $1/\epsilon$ от $1/c_{H_2SO_4}$

С ростом концентрации серной кислоты снижается также величина предельного диффузионного тока, а потенциал полуволны восстановления сдвигается в более электроположительную область (рис. 2, 2). Приведенные данные несомненно свидетельствуют о возможности специфического взаимодействия сурьмы

(III) с сульфат - ионом с образованием в растворе соответствующего комплекса.

При установлении заряда комплексных частиц методом электрофореза U-образная трубка предварительно заполнялась фоновым электролитом: 2N H₂SO₄ при общей кислотности 3,5 г-экв/л, расстояние между платиновыми электродами 36 см, площадь последних 1 см². В центр колена U-образной трубки подавался раствор сурьмы (III) (7 · 10⁻⁴ моль/л) в фоновом электролите. При внешнем напряжении на электродах 3 В в течение 1 ч у анода найдено 4 · 10⁻⁵ моль/л сурьмы (III); у катода она отсутствует. Интересно отметить, что потенциал полуволны электровосстановления сурьмы (III) в растворе, взятом из анодного пространства U-образной трубки после электрофореза, сдвигается в еще более положительную область (на 100 мВ) по сравнению с исходным раствором сурьмы (III) в том же электролите, что можно объяснить усилением переноса заряда в комплексе.

Для концентрации сурьмы (III) 1 · 10⁻³ - 3 · 10⁻³ моль/л в сульфатно-перхлоратных растворах на полярограммах была получена адсорбционная предволна, высота которой не зависит от концентрации лиганда. На фоне хлорной кислоты в этих условиях предволна отсутствует. Можно полагать, что электровосстановление сурьмы (III) в присутствии сульфат - ионов на ртутном электроде идет по мостиковому механизму через адсорбцию отрицательно заряженной комплексной частицы, подобно хлоридным комплексам сурьмы (III) [11].

По методу Корыты [12] для необратимых процессов из логарифмической зависимости тока от концентрации лиганда (рис. 2, 1) графически найдено, что в состав разряжающейся частицы входит один SO₄²⁻-ион. Используя коэффициенты диффузии, рассчитанные из значений предельного диффузионного тока по уравнению Ильковича, определена константа комплексообразования сурьмы (III) в растворе серной кислоты на фоне хлорной кислоты (K_{MX}) по уравнению для необратимых процессов [13]:

$$D = (D_M + D_{MX}K_{MX}[X]) / (1 + K_{MX}[X])$$

где D - средний коэффициент диффузии при 0,5 N H₂SO₄; D_{MX} - средний коэффициент диффузии при большом избытке лиганда (2,0 и 3,0 N H₂SO₄); D_M - средний коэффициент диффу-

зии в отсутствие лиганда. Значение K_{MX} оказалось равным $0,547 \pm 0,030$ л/моль.

Спектрофотометрические исследования показали, что в исследуемых растворах в УФ области существует полоса поглощения сурьмы (III) с максимумом при длине волны $\lambda = 218,2$ нм (рис. 3), что согласуется с данными. [1]. В интервале концентрации сурьмы (III) $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л для серноокислых, хлорноокислых и смешанных растворов соблюдается закон Бера, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации сурьмы (III). Тангенс угла наклона зависимости логарифмов оптической плотности и концентрации сурьмы (III) в сульфатно-перхлоратных растворах с общей кислотностью $3,5 N$ найдены близкими к единице, что соответствует обычно [14] составу комплекса 1 : 1.

По методу Бенеша — Гильдебранда для комплексов состава 1 : 1 с переносом заряда [15] графически из зависимости, приведенной на рис. 4, рассчитана константа образования комплекса сурьмы (III) с лигандом SO_4^{2-} . При этом оптическую плотность комплекса определяли как разность оптических плотностей растворов:

$$D_{MX} = D_{об} - (D_1 + D_2)$$

где $D_{об}$ - смешанный сульфатно-перхлоратный раствор сурьмы (III),

D_1 - перхлоратный раствор с такой же концентрацией по сурьме, которая, как установлено, не зависит от концентрации хлорной кислоты D_2 - фон, т.е. сульфатно-перхлоратный раствор, не содержащий Sb^{3+} , имеет нулевое значение. Из зависимости, представленной на рис. 4, коэффициент экстинкции оценивается величиной $\epsilon = 10^4$ л/моль·см, что характерно для комплексов с переносом заряда. Константа комплексообразования равна $K_{MX} = 0,10$ л/моль.

Таким образом, по полярографическим и спектрофотометрическим данным в растворе серной кислоты сурьма (III) образует комплексное соединение с переносом заряда, состав которого может быть представлен как $[(SbO)SO_4]$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dawson J. G., Wilkinson J., Gillibrand M. I. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, v. 32, № 2, p. 501.
2. Антонович В. П., Невская Е. М., Суворова Е. П. Ж. неорганической химии, 1977, т. 22, № 5, с. 1278.
3. Ahrlund S., Bovin J. Acta Chem. Scand., 1974, v. A28, № 10, p. 1089.
4. Jander G., Hartman H. - J. Z. anorg. allgem. Chem., 1965, B. 339, S. 250.
5. Mishra S. K., Gupta Y. K. Indian J. Chem., 1968, v. 6, № 12, p. 757.
6. Edwall G. Elektrochim. Acta, 1979, v. 24, № 6, p. 605.
7. Захаров В. А., Чокина И. Ю., Сонгина О. А. Ж. аналитической химии, 1979, т. 34, № 2, с. 314.
8. Moussa A. A., Abou - Romia M. M., Ghaly H. A. Elektrochim. acta, 1974, v. 19, № 12, p. 957.
9. Pjescic M. G., Susic M., Minic D. J. Electroanal. Chem, 1974, v. 57, № 3, p. 429.
10. Vlcek A. A. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 1959, v. 24, № 11, p. 3538.
11. Verplaetse H., Kiekens P., Temmerman E., Verbeek F. J. Electroanal. Chem., 1981, № 121, p. 203.
12. Koryta J. Collection. Czechoslov. Chem. Commun., 1959, v. 24, № 11, p. 3057.
13. Мамбетказисев Е. А., Жданов С. И. Успехи химии, 1980, т. 49, № 4, с. 588.
14. Кондратов В. К., Липатова Л. Ф., Карпин Г. М., Русьянова П. Д. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, № 9, с. 1935.
15. Benesi H. A., Hildebrand I. H. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 72, p. 2703.

УДК 541.49:546.863.226

*Химико-металлургический институт
Академии наук КазССР
Поступила в редакцию 24.IV.1984.*

Б.К. КАСЕНОВ, В.О. БУХАРИЦЫН, Е.А. БУКЕТОВ

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТААРСЕНАТА НАТРИЯ

При выводе мышьяка из технологических процессов пирометаллургической переработки руд цветных металлов образуются арсенаты натрия [1]. Однако для термодинамического обоснования удаления мышьяка отсутствуют надежные экспериментальные данные по теплотам образования арсенатов натрия, за исключением его ортоарсената [2].

Цель данной работы - определение стандартной теплоты образования NaAsO_3 на основании калориметрических данных. В работах [3-5] нами определена теплота плавления, расчетным путем вычислена ΔH^0_{298} исходя из давления диссоциации NaAsO_3 и теплот образования ионов Na^+_{aq} и AsO^-_3 .

Чистота, термические, рентгенографические, спектроскопические и кристаллооптические характеристики соли детально изучены нами при исследовании системы NaAsO_3 - Na_3AsO_4 [6]. Термохимическое измерение тепловых эффектов проведено на микрокалориметре ДАК-1-1А в режиме автоматической компенсации тепла. Регистрацию осуществляли с помощью самопишущего потенциометра КСП-4 и параллельно прецизионным интегратором ИП-4. Время предварительного термостатирования соли 2 ч. Дрейф нуля интегратора не превышал 3 ед. последнего разряда за 100 с.

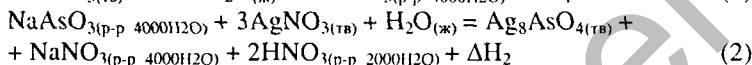
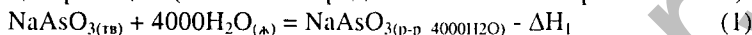
Перед началом опыта производили калибровку прибора по джоулевому теплу путем подачи на встроенный нагреватель калиброванного напряжения и измерения выделяющейся мощности. Правильность калибровки проверена путем измерения теплоты растворения дважды перекристаллизованного хлорида калия при различных разбавлениях.

Опыты проводили в трех сериях для вольного разбавления соли, равного соответственно 1:1600; 1:2400. 1:3200. Погреш-

ность экспериментов и однородность дисперсий рассчитывали методом математической статистики с применением критериев Стьюдента и Бартлетта. Теплота растворения хлорида калия приведена в табл. 1.

Как видно, средняя теплота растворения хлорида калия в воде (17268 ± 356 Дж/моль) хорошо согласуется с рекомендованной величиной, равной 17577 ± 34 Дж/моль [7].

Стандартную теплоту образования кристаллического NaAsO_3 определяли путем измерения тепловых эффектов следующих реакций (в скобках предельное значение разбавления)



Теплота растворения метаарсенита и взаимодействия его водного раствора с нитратом серебра находили усреднением данных при мольных разбавлениях соль: вода, равных соответственно 1 : 1600, 1 : 2400, 1 : 3200 и 1 : 4000. Погрешности опытов и однородность дисперсий вычислены по вышеуказанным критериям. Результаты термохимических исследований приведены в табл. 2.

Таблица 1.

Теплота растворения KCl в воде при различных разбавлениях

Цена деления ($\times 10^6$), Дж	Показание прибора	ΔH^0 , Дж	ΔH^0 растворения, Дж/моль
1:1600, навеска KCl 12,9 мг			
95,99	28700	2,7552	15871
90,87	32400	2,9442	16957
95,36	30200	2,8799	16587
94,34	30800	2,9056	16735
99,98	29900	2,9894	17217
$\Delta H = 16664 \pm 477$			
1:2400, навеска KCl 8,6 мг			
95,20	21150	2,0134	17395
95,20	51570	2,0599	17796
99,98	19500	1,9496	16843
99,98	18690	1,8686	16143
95,40	21400	2,0415	17637

$$\Delta H = 17162 \pm 838$$

1:3200, навеска KCl 6,5 мг

90,87	16650	1,5130	17428
96.30	16800	1,6178	18636
96.30	16500	1,5890	18308
99,98	15600	1,5597	17966
99,98	15250	1,5246	17563

$$\Delta H = 17979 \pm 625$$

$$\Delta H = 17268 \pm 356$$

Прохождение реакции до конца контролировали рентгенофазовым (образование Ag_3AsO_4) и химическим анализами (отсутствие мышьяка в фильтрате). Кроме тепловых эффектов реакций (1), (2) для определения ΔH_{298}^0 кристаллического NaAsO_3 использованы справочные данные стандартных теплот образования следующих веществ: $\text{AgNO}_{3(\text{тв})} = -124,515 \pm 0,585$ [8], $\text{Ag}_3\text{AsO}_{4(\text{тв})} = 634,294 \pm 2,510$ [8], $\text{NaNO}_{3(\text{р-р: } 500, 5000 \text{ H}_2\text{O})} = -447,64 \pm 0,544$ [2], $\text{HNO}_{3(\text{р-р: } 1000 \text{ H}_2\text{O})} = -207,083 \pm 0,502$, $\text{HNO}_{3(\text{р-р: } 2000 \text{ H}_2\text{O})} = -207,154 \pm 0,502$ [9], $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -285,829 \pm 0,040$.

Таблица 2

Тепловые эффекты расширения метаарсената натрия в воде и взаимодействия его водного раствора с нитратом серебра

Цена деления ($\times 10^6$) Дж	Показание прибора	ΔH^0 , Дж	ΔH^0 раствора и взаимодействия, Дж/моль	Цена деления ($\times 10^6$) Дж	Показание прибора	ΔH^0 , Дж	ΔH^0 растворения и взаимодействия, Дж/моль
Растворение 1:1600 навеска арсената 25,3 мг				Взаимодействие 1:1600 навеска арсената 25,3 мг			
96.21	44200	- 4,252	- 24518	95,81	83100	7,962	45906
95.33	43900	- 4,185	- 24130	96,21	84700	8,149	46985
95.33	43400	- 4,137	-	95,33	82800	7,893	45511

			23855				
97,64	44400	- 4,335	- 24996	95,33	85700	8,170	47105
95,00	44500	- 4,228	- 24575	95,00	85800	8,151	46997
$\Delta H = - 24375$ $\Delta H = 17268 \pm 533$ 1:2400 навеска арсената 16,8 мг				$\Delta H = + 46501$ $\Delta H = 17268 \pm 916$ 1:2400 навеска арсената 16,8 мг			
97,15	28750	- 2,793	- 24156	97,15	59400	5,771	49907
93,61	29500	- 2,761	- 23883	93,61	57800	5,411	46795
96,71	29700	- 2,872	- 24841	96,71	58900	5,696	49264
95,86	27900	- 2,674	- 23131	94,97	58300	5,537	47885
				97,01	58900	5,714	49417
$\Delta H = - 24003 \pm 1125$ 1:3200 навеска арсената 12,6 мг				$\Delta H = - 48654 \pm 1592$ 1:3200 навеска арсената 12,6 мг			
97,69	17500	- 2,149	- 24783	97,69	46300	4,523	52157
94,41	17300	- 2,136	- 24636	94,41	45900	4,339	50034
94,89	17100	- 2,165	- 24963	94,89	46200	4,367	50361
95,85	17200	- 2,170	- 25026	95,85	43000	4,075	46992
91,18	17500	- 2,124	- 24497	91,18	45900	4,432	51109
$\Delta H = - 24781 \pm 315$ 1:4000 навеска арсената 10,1 мг				$\Delta H = + 50131 \pm 2402$ 1:4000 навеска арсената 10,1 мг			
95,94	17500	- 1,679	- 24201	95,41	37000	3,530	50885
94,41	17300	- 1,633	- 23792	94,89	36500	3,463	49924
94,89	17100	- 1,623	- 23380	93,66	38000	3,559	51302
95,85	17200	- 1,649	- 23764	95,85	37200	3,566	51396
91,18	17500	- 1,595	- 23000	91,18	39200	3,574	51521
$\Delta H = - 23629 \pm 564$ $\Delta H_{\text{раств}} = - 24197 \pm 259$				$\Delta H = + 51006 \pm 807$ $\Delta H_{\text{вз}} = + 49073 \pm 668$			

С использованием вышеуказанных данных вычислили стандартную теплоту образования кристаллического NaAsO_3 из простых веществ, равную $-861,95 \pm 3,36$ кДж/моль. Полученное значение находится в удовлетворительном согласии с нашими расчетными данными $-853,87$ и $-841,15$ кДж/моль [4,5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Рцхиладзе В.Г. Мышьяк М.: 1968, с. 134 -143.
2. Термические константы веществ: Справочник под ред. Акад. В.П.Глушко. М.: Наука, 1981, вып. X, ч. 1.
3. Касенов Б.К., Исабаев С.М., Жамбеков М.И., Полукаров А.П. Определение теплот фазовых превращений от атомных параметров. – Журн. физ. хим., 1978, т. 52, № 8, с. 2138.
4. Касенов Б.К., Исабаев С.М., Полукаров А.П. Термодинамические свойства арсенатов щелочных металлов. – Там же, 1979, т. 53, № 9, с. 2173.
5. Касенов Б.К., Исабаев С.М., Букетов Е.В. Оценка энтальпий плавления арсенатов из диаграмм состояния систем $\text{MeAsO}_3 - \text{Me}_3\text{AsO}_4$ (Me - Na, K, Rb, Cs) и корреляция термодинамических свойств арсенатов щелочных металлов. – Там же, 1982, т. 56, № 2, с. 345.
6. Исабаев С.М., Жамбеков М.И., Касенов Б.К. Система $\text{NaAsO}_3 - \text{Na}_3\text{AsO}_4$ – Журн. неорг. хим., 1975, т. 21, № 11, с. 3134.
7. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976, с. 47.
8. Термические константы веществ: Справочник под ред. Акад. В.П.Глушко. М.: Наука, 1972, вып. VI, с. 162-166.
9. Там же, 1968, вып. III, с.222.
10. Там же, 1965, вып. I, с.145.

УДК 546.33+661.643+66.021.2
Химико-металлургический институт
Академии Наук КазССР
Поступило 29.10.84 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1	К вопросу об окислении селена и теллура в водной среде окисными соединениями меди (Е.А.Букетов, М.З.Угорец)	7
2	Исследования системы теллур-двуокись теллура (Е.А.Букетов, Л.И.Меклер, Е.Г.Надиоров, А.С.Пашинкин, Л.Д.Трофимова)	13
3	Раздельное определение четырех- и шестивалентного селена (Е.А.Букетов, О.Ю.Моисеевич, М.З.Угорец)	16
4	Термическая устойчивость селенита серебра (Е.А.Букетов, А.С.Пашинкин, М.З.Угорец, Р.А.Мулдагалиева, Р.А.Сапожников)	19
5	О давлении диссоциации селенита меди (Е.А.Букетов, С.С.Бакеева, М.И.Бакеев, А.С.Пашинкин)	25
6	О стандартных изобарных потенциалах образования селенитов (Е.А.Букетов)	33
7	К вопросу о существовании основных селенитов цинка (Р.А.Мулдагалиева, Б.А.Поповкин, Е.А.Букетов, А.С.Пашинкин)	42
8	Изучение восстановления теллурата натрия окисью углерода (Сообщение 1) (Е.А.Букетов, Н.Н.Попрукайло, М.И.Бакеев, В.П.Малышев)	47
9	Изучение восстановления теллурата натрия окисью углерода (Сообщение 2) (Н.Н.Попрукайло, Е.А.Букетов, М.И.Бакеев, В.П.Малышев)	55
10	Синтез тиоселената натрия (Л.Кожачова, Е.А.Букетов, М.И.Бакеев, А.В.Шоканов)	61
11	Термохимия и строение внешних электронных слоев элементов (Е.А.Букетов, В.П.Малышев)	68
12	О давлении диссоциации селенита серебра (С.С.Бакеева, Е.А.Букетов, А.С.Пашинкин)	79
13	Термографическое изучение дегидратации гидроокиси	86

	меди в щелочных растворах (М.З.Угорец, Е.А.Букетов, К.М.Ахметов)	
14	О давлении диссоциации селенита кадмия (С.С.Бакеева, Е.А.Букетов, А.С.Пашинкин)	94
15	Термохимия и строение внешних электронных оболочек элементов (Е.А.Букетов, В.П.Малышев)	99
16	Изучение равновесия системы $\text{Cu}^{++} + \text{Cu}^0 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$ в серно-кислой среде (Г.В.Макаров, О.А.Сонгина, Е.А.Букетов)	107
17	К теоретическим основам обжига и восстановления алунитов (Н.Н.Попрукайло, В.П.Малышев, Е.А.Букетов, Д.Н.Абишев)	116
18	Кинетика разложения селенита натрия (В.Г.Шкодин, В.П.Малышев, Е.А.Букетов)	123
19	Исследование взаимодействия двуокиси серы с пиридином и его водными растворами (П.А.Абдыкаримов, Б.Жумажанова, Е.А.Букетов)	126
20	Давление диссоциации селенита свинца (С.С.Бакеева, Е.А.Букетов, А.С.Пашинкин)	132
21	О диссоциации мышьякового ангидрида (А.Н.Полукаров, М.Ж.Махметов, Е.А.Букетов)	135
22	О границах применения сравнительных методов расчета (К.Ж.Симбинова, В.П.Малышев, Е.А.Букетов)	136
23	Применение гидроокиси циркония в качестве сорбента для мышьяка и сурьмы (З.Б.Сагиндыкова, Г.В.Макаров, С.Н.Новик, М.З.Угорец, Е.А.Букетов)	149
24	Синтез гидроалюминатов бария автоклавным методом (Т.А.Жунусов, Н.У.Ускумбаев, Е.А.Букетов)	153
25	О стандартных термодинамических функциях и кинетике разложения биселенита натрия (В.Г.Шкодин, Е.А.Букетов, Е.Г.Астраханцев, В.Н.Десятник)	157
26	Исследование окисления халькогенидов в щелочных растворах (М.З.Угорец, Е.А.Букетов, Х.И.Байкенов)	162
27	Образование ванадиевых соединений в системе V_2O_5 -	169

	Na ₂ SiO ₃ (А.А.Фотиев, Е.А.Букетов, Н.Х.Валиханова, В.П.Малышев)	
28	О термической устойчивости арсенатов натрия (Е.А.Букетов, А.Н.Полукаров, С.М.Исабаев, М.И.Жамбеков)	176
29	Термохимия частично гидратированной окиси меди (М.Шариггов, М.З.Угорец, Е.А.Букетов)	181
30	Диаграмма φ - рН для системы Ag ₂ Se-H ₂ O (М.З.Угорец, О.И.Семина, Е.А.Букетов)	185
31	О кинетике окисления селенита натрия кислородом в щелочной среде (М.З.Угорец, О.И.Семина, Е.А.Букетов)	189
32	Исследование взаимодействия селена и теллура со щелочными растворами методом дифференциально- термического анализа (К.Т.Рустембеков, М.З.Угорец, Е.А.Букетов, К.М.Ахметов)	196
33	О функционировании пирита как индикаторного элек- трода (Г.В.Макаров, Е.А.Букетов, М.А.Едрисова, Л.Г.Козорин)	207
34	Исследование процесса ионизации меди в серноокислых растворах (Г.В.Макаров, А.Башов, Е.А.Букетов)	212
35	Диаграммы парциальных давлений систем Zn-X-O(X=S,Se) (А.С.Пашинкин, Е.И.Здоров, Е.А.Букетов, С.С.Бакеева)	216
36	О взаимодействии водных растворов гидроокисей лития, натрия и калия с кристаллическим селеном (М.З.Угорец, К.Т.Рустембеков, Е.А.Букетов, Т.И.Глазкова)	221
37	Об окислении меди и ее халькогенидов кислородом воздуха в серноокислой среде (М.З.Угорец, З.Б.Сагиндыкова, Е.А.Букетов, К.М.Ахметов)	225
38	Исследования скорости окисления теллура гидроокисью и окисью меди в щелочных растворах (М.З.Угорец, З.Б.Сагиндыкова, Е.А.Букетов, О.И.Семина)	229

39	Исследование работы гальванической пары: халькозин-пирит (Г.В.Макаров, Ш.К.Насипкалиева, Е.А.Букетов, В.А.Минаева)	237
40	Диаграмма состояния системы $As_2O_5 - Li_2O (Li_2CO_3)$ (С.М. Исабаев, Б.К.Касенов, Л.Г.Козорин, Е.А.Букетов)	242
41	О воспроизводимости данных по рентгеноэлектронной спектроскопии (Ф.М.Омарова, Н.Н.Попрукайло, В.П.Малышев, Е.А.Букетов)	247
42	Катодная поляризация дисперсного селена в растворах гидроокиси натрия на твердых электродах (А.К.Баешова, А.Баешов, М.З.Угорец, Е.А.Букетов)	254
43	Оценка энтальпий и энтропии плавления арсенатов из диаграмм состояния систем $MeAsO_3 - Me_3AsO_4$ ($Me=Na, K, Rb, Cs$) и корреляция термодинамических свойств арсенатов щелочных металлов (Б.К.Касенов, С.М.Исабаев, Е.А.Букетов)	259
44	Термическая устойчивость арсенатов титана и взаимодействие оксидов титана (IV) и мышьяка (V) (Е.А.Букетов, Л.Г.Горохова, М.Ж.Махметов)	264
45	Об анодном пике на катодной потенцио динамической кривой титанового электрода в кислородной среде (Е.А.Букетов, Б.Е.Кожиков, А.Баешов)	270
46	Некоторые закономерности образования фаз в системах $MeAs_2O_3 - Me_3As_2O_4$ ($Me=Li, Na, K, Rb, Cs$) и корреляция их физико-химических свойств (С.М.Исабаев, Е.А.Букетов, Б.К.Касенов)	274
47	Термическая устойчивость арсенатов хрома и взаимодействие оксидов хрома (III) и мышьяка (V) (Е.А.Букетов, Л.Г.Горохова, М.Ж.Махметов)	282
48	Электрохимическое восстановление пентавалентного мышьяка (Б.Е.Кожиков, А.Баешов, Е.А.Букетов, М.З.Угорец)	288
49	Окисление меди в медносульфатных растворах, содержащих ионы трехвалентного железа (Е.А.Букетов, Д.З.Сулейманова)	292
50	Электрокаталитическое восстановление селена (VI) в соляной кислоте (А.Баешов, Б.Е.Кожиков, Е.А.Букетов)	297

- 51 Анодное поведение селена (IV) в растворе гидроксидов лития, натрия, калия 302
(А.К.Башова, А.Башов, Е. А.Букетов)
- 52 Кинетическая волна "трудновосстанавливающегося" селенат-иона на свинцовом электроде в сернокислом растворе 307
(Б.Е.Кожиков, А.Башов, Е.А.Букетов, М.Ж.Журинов)
- 53 Полярографическое и спектрофотометрическое исследования комплексообразования сурьмы (III) с серной кислотой в растворе хлорной кислоты 311
(У.Б.Сыздыкбаева, Е.А.Букетов, М.Ш.Шарипов, О.В.Щелкунова)
- 54 Стандартная энтальпия образования метаарсената натрия 318
(Б.К.Касенов, В.О.Бухарицын, Е.А.Букетов)

Buketov university

Формат 60x84^{1/16}. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Объем 20,5 п.л.
Тираж 500. Заказ №531.
Отпечатано в типографии ТОО «Арко»,
г. Караганда, ул. Ленина, 2.