

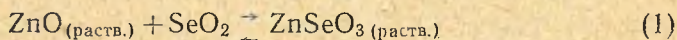
ния селенитов на 50—100°C. Для селенитов цинка и кадмия диссоциация наблюдается уже при температуре 450°C, а для $MgSeO_3$ ниже 600°C. При этом продукты разложения селенитов магния и кадмия в значительной степени сульфатизируются; при разложении селенита цинка заметной сульфатизации не обнаружено, а продуктом диссоциации является окись цинка.

*В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев, Л. М. Виноградов,
М. М. Пинаева*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕЛЕНИТА ЦИНКА С ЦИНК-ХЛОРИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ

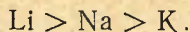
Расплавы солей находят широкое применение в целом ряде химико-технологических производств. Однако роль расплава в протекании химических реакций между газообразными и твердыми веществами, а также термодинамика и строение солевых расплавов изучены недостаточно.

Важную информацию о свойствах компонентов расплава дает изучение влияния расплавов солей на равновесие некоторых химических реакций, не меняющих стехиометрии в присутствии среды расплава. Одна из таких реакций — взаимодействие газообразной двуокиси селена с суспензией окиси цинка в цинк-хлоридном расплаве, протекающее по уравнению:



Образующийся селенит цинка, растворяясь, взаимодействует с компонентами расплава. При этом наблюдается значительное уменьшение равновесного давления SeO_2 при диссоциации $ZnSeO_3$.

По способности уменьшать равновесные давления SeO_2 над расплавами $ZnCl_2 - MeCl$ ($Me = Li, Na, K$), содержащими растворенный селенит цинка, щелочные металлы образуют ряд:



Рентгенофазовый анализ продуктов растворения $ZnSeO_3$ в солевых расплавах на основе хлорида цинка показал присутствие в изученных системах трех фаз, что соответствует моновариантному равновесию трехкомпонентных систем. Во всех случаях взаимодействие селенита с компонентами расплавов сопровождается образованием новых фаз, отвечающих по составу соединениям с общими формулами $ZnCl_2 \cdot nZnSeO_3$ и $ZnCl_2 \cdot mMeCl \cdot nZnSeO_3$, причем содержание второй фазы

возрастает при переходе от расплавов $ZnCl_2 - LiCl$ и $ZnCl_2 - NaCl$ к $ZnCl_2 - KCl$.

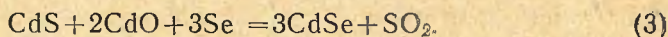
Наличие специфического взаимодействия $ZnSeO_3$ с цинк-хлоридными расплавами подтверждают ИК-спектры образцов, которые по сравнению с ИК-спектрами твердого селенита цинка существенно различаются в области валентных колебаний связи $Se - O$ как по частотам колебаний, так и по числу полос поглощения.

В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев, В. М. Горяев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $CdS - CdO - Se_T$

Взаимодействие между сульфидами и окислами металлов играет значительную роль в технологии неорганических веществ и в цветной металлургии, поэтому изучение этого процесса представляет известный практический интерес. Кроме того, экспериментальные данные о взаимодействии MeS и MeO с парами селена могут оказаться полезными при исследовании химизма окисления сульфидов металлов двуокисью селена.

В системе $CdS - CdO - Se_T$ возможны следующие реакции:



С целью изучения указанных реакций использовали окись кадмия марки ч.д.а., сульфид кадмия люминофорночистый и селен марки особо чистый. Сернистый ангидрид, выделяющийся по реакции (2), улавливали 0,1 н. раствором иода. Селен в твердой фазе определяли иодометрически. В качестве газа-носителя использовали аргон, который предварительно очищали от остатков кислорода. Расход газа-носителя во всех опытах был постоянным — 12 л/час. Концентрация селена в газовой фазе равнялась 60 и 20 мг $Se/л$.

Для реакции (1) были получены кинетические кривые в интервале температур 400—800°C. Установлено, что скорость реакции (1) сильно зависит от температуры, тогда как кинетические кривые накопления селена в твердом продукте реакции между CdS и SeO_2 в интервале температур 300—800°C практически совпадают. Это обстоятельство не позволяет считать реакцию (1) основной при образовании селенида кадмия из CdS и SeO_2 .

Взаимодействие CdS и CdO (2) изучено в интервале тем-