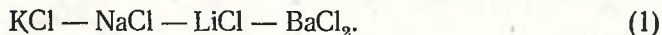


Л. М. ВИНОГРАДОВ, Г. Ф. ПИНАЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ,
М. М. ПИНАЕВА, Р. Я. МЕЛЬНИКОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАДМИЙ-СЕЛЕНИТ-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Изучение равновесного давления SeO_2 над соевыми расплавами состава $\text{ZnCl}_2\text{—ZnSeO}_3\text{—ZnO—MeCl}$ ($\text{Me}=\text{Li, Na, K, Ba}_{0,5}$) показало [1, 2], что добавка к ZnCl_2 одних хлоридов увеличивает давление (активность) SeO_2 в указанных расплавах, других — уменьшает, причем активность SeO_2 падает слева направо в следующем ряду добавляемых хлоридов:



Поскольку кадмий является аналогом цинка, представлялось интересным исследовать влияние добавок хлоридов металлов на активность и некоторые другие физико-химические свойства селенита кадмия в расплавах состава $\text{CdCl}_2\text{—CdSeO}_3\text{—CdO—MeCl}$ ($\text{Me}=\text{Li, Na, K, Ba}_{0,5}$).

Экспериментальная часть. Равновесное давление SeO_2 над соевыми расплавами изучали по методике, аналогичной [1, 2]. Съемку рентгенограмм закристаллизованных расплавов проводили на дифрактометре УРС-50И на излучении $\text{CuK}\alpha$ с никелевым фильтром. ИК-спектры были записаны на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14А с использованием методики прессования в бромистом калии.

Для приготовления расплавов применяли следующие препараты: $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CdO и MeCl ($\text{Me}=\text{Li, Na, K, Ba}_{0,5}$) — реактивы квалификации ч.д.а. Селенит кадмия синтезировали, согласно [3], путем сливания эквимольных количеств растворов хлористого кадмия и селенистокислого натрия. Состав полученного продукта (вес. %): $\text{Cd} — 46,80$ и $\text{Se} — 32,77$, что близко к стехиометрическому для CdSeO_3 . Рентгенограмма препарата идентична описанной в [3, 4]. Основные частоты полос поглощения, полученные из ИК-спектра, представлены в [5].

Предварительные опыты показали высокую растворимость селенита кадмия в расплавах на основе CdCl_2 с добавками хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Было также замечено, что состояние равновесия в изучаемых системах достигается довольно медленно (например, в течение 3,5 час, рис. 1, кривая 1), если в расплав не была предварительно введена окись кадмия. Присутствие CdO снижает время установления равновесия более чем в 10 раз (рис. 1, кривая 2), поэтому все последующие эксперименты проводили в присутствии введенной в расплав окиси кадмия. Для каждого опыта брали 20,0 г расплава, приготовленного согласно методике [6], вводили в него 0,30 г CdO , после чего работеряли навеску 0,33 г CdSeO_3 . Далее выдерживали систему в барботере при 600 °С в течение одного часа, одновременно продувая через расплав воздух, расход которого составлял 12,0 л/час. Затем устанавливали требуемую температуру и измеряли концентрацию двуокиси селе-

на в газовой фазе на выходе барботера, согласно [7, 8], повторяя измерения до получения воспроизводимых значений. Полученные при этом результаты представлены на рис. 2 и в табл. 1.

Обсуждение результатов. Как видно из рис. 2, температурные зависимости равновесных давлений SeO_2 над изучаемыми системами могут быть описаны уравнением

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B. \quad (2)$$

Значения констант А и В для расплавов различного состава приведены в табл. 1.

В табл. 2 представлены значения коэффициентов активности γ_{SeO_2} в селенит-хлоридных расплавах, рассчитанные из равновесных концентраций SeO_2 над солевыми расплавами, согласно табл. 1. За стандартное состояние принято состояние двуокиси селена при соответствующей тем-

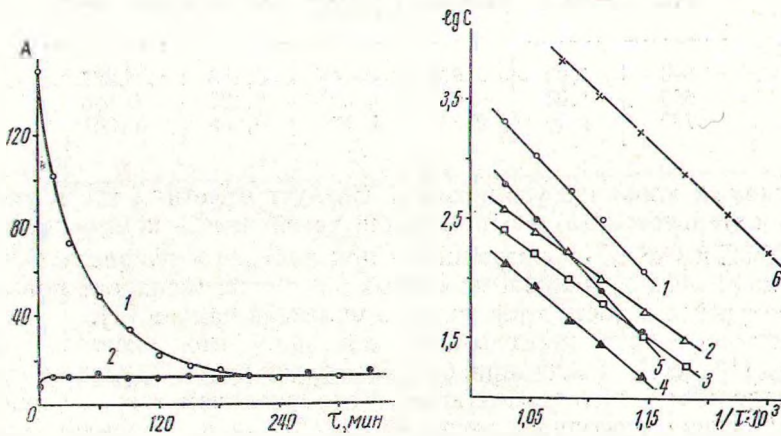


Рис. 1. Зависимость от времени измерения значений концентраций SeO_2 , mg Se/nm^3 (А) над расплавом $\text{CdCl}_2\text{—KCl}$ (40 мол. % KCl), содержащим: 1 — 0,33 г CdSeO_3 ; 2 — 0,30 г CdO и 0,33 г CdSeO_3 . Температура 600 °С

Рис. 2. Равновесные концентрации SeO_2 (mg Se/nm^3) над расплавами, содержащими растворенный селенит кадмия: 1 — CdCl_2 ; 2 — $\text{CdCl}_2\text{—LiCl}$ (40 мол. % LiCl); 3 — $\text{CdCl}_2\text{—NaCl}$ (40 мол. % NaCl); 4 — $\text{CdCl}_2\text{—KCl}$ (40 мол. % KCl); 5 — $\text{CdCl}_2\text{—BaCl}_2$ (40 мол. % BaCl_2); 6 — твердый CdSeO_3 [12]

Таблица 1

Некоторые термодинамические свойства селенита кадмия, растворенного в расплавах на основе CdCl_2

Расплав	Мольная доля CdCl_2	Коэффициенты в уравнении $\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = -\frac{A}{T} + B$		$\Delta H_{\text{дисс.}}$, ккал/моль
		А	В	
CdCl_2	1,0	11200	11,67	50,5
$\text{CdCl}_2\text{—LiCl}$	0,6	7950	7,70	34,7
$\text{CdCl}_2\text{—NaCl}$	0,6	7950	7,49	34,6
$\text{CdCl}_2\text{—KCl}$	0,6	8900	8,17	38,4
$\text{CdCl}_2\text{—BaCl}_2$	0,6	11500	11,53	50,9
CaSiO_3 твердый [12]	—	10000	11,50	45,7

пературе в расплаве чистого CdCl_2 с добавкой CdO . Как видно из табл. 2, при переходе от расплава CdCl_2 к расплавам с добавками соответствующих хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов наблюдается уменьшение коэффициентов активности слева направо в следующем ряду:



Значения γ_{SeO_2} падают при увеличении радиуса и уменьшении заряда катиона добавляемого хлорида. Последнее следует из того, что радиусы катионов K^+ и Ba^{2+} , по Паулингу, составляют 1,33 и 1,35 Å соответственно. При увеличении температуры расплава гипотензивное действие

Таблица 2

Значения коэффициентов активности SeO_2 (γ_{SeO_2}) для кадмий-хлоридных расплавов, содержащих растворенный селенит кадмия

$t, ^\circ\text{C}$	CdCl_2	$\text{CdCl}_2 - \text{LiCl}$	$\text{CdCl}_2 - \text{NaCl}$	$\text{CdCl}_2 - \text{KCl}$	$\text{CdCl}_2 - \text{BaCl}_2$
600	1,00	0,673	0,441	0,166	0,277
650	1,00	0,460	0,279	0,125	0,306
700	1,00	0,288	0,175	0,086	0,301

добавляемых хлоридов усиливается. Следует отметить, что в указанной последовательности (3) увеличивается устойчивость комплексных ионов типа CdCl_3^- и CdCl_4^{2-} , образующихся при добавке к расплаву CdCl_2 хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Однако с повышением температуры прочность хлоридных комплексов падает [9].

Рентгенофазовое исследование показало, что расплавы $\text{CdCl}_2 - \text{CdSeO}_3$ (14 вес. % SeO_2) при быстром охлаждении образуют стекла, а при медленном — кристаллизуются с образованием твердых растворов, сохраняющих структурный мотив CdCl_2 . Добавки хлоридов щелочных металлов и бария облегчают кристаллизацию, причем на рентгенограмме появляются новые линии, отвечающие фазе предполагаемого состава $\text{CdCl}_2 \cdot m\text{CdSeO}_3 \cdot n\text{MeCl}$. Судя по интенсивности линий новой фазы, ее относительное содержание возрастает в последовательности (3), причем структура и, вероятно, состав этой фазы зависят от выбора добавляемого хлорида (рис. 3).

Таблица 3

Основные частоты полос поглощения ИК-спектров селенита кадмия, растворенного в кадмий-хлоридных расплавах

CdSeO_3 твердый	$\text{CdCl}_2 - \text{CdSeO}_3$	$\text{CdCl}_2 - \text{KCl} - \text{CdSeO}_3$	$\text{CdCl}_2 - \text{NaCl} - \text{CdSeO}_3$	$\text{CdCl}_2 - \text{LiCl} - \text{CdSeO}_3$	$\text{CdCl}_2 - \text{BaCl}_2 - \text{CdSeO}_3$
711 о. с. } 748 о. с. }	695 пл. 722 пл. 744 о. с. 790 пл. 809 ср.	708 о. с. } 730 о. с. }	723 пл. 745 о. с. 794 с.	753 о. с. 803 ср. 831 ср.	702 о. с. } 727 о. с. }
827 пл. } 844 с. }		810 с.			803 ср.

Примечание: о. с. — очень сильная; с. — сильная; ср. — средняя, пл. — плечо.

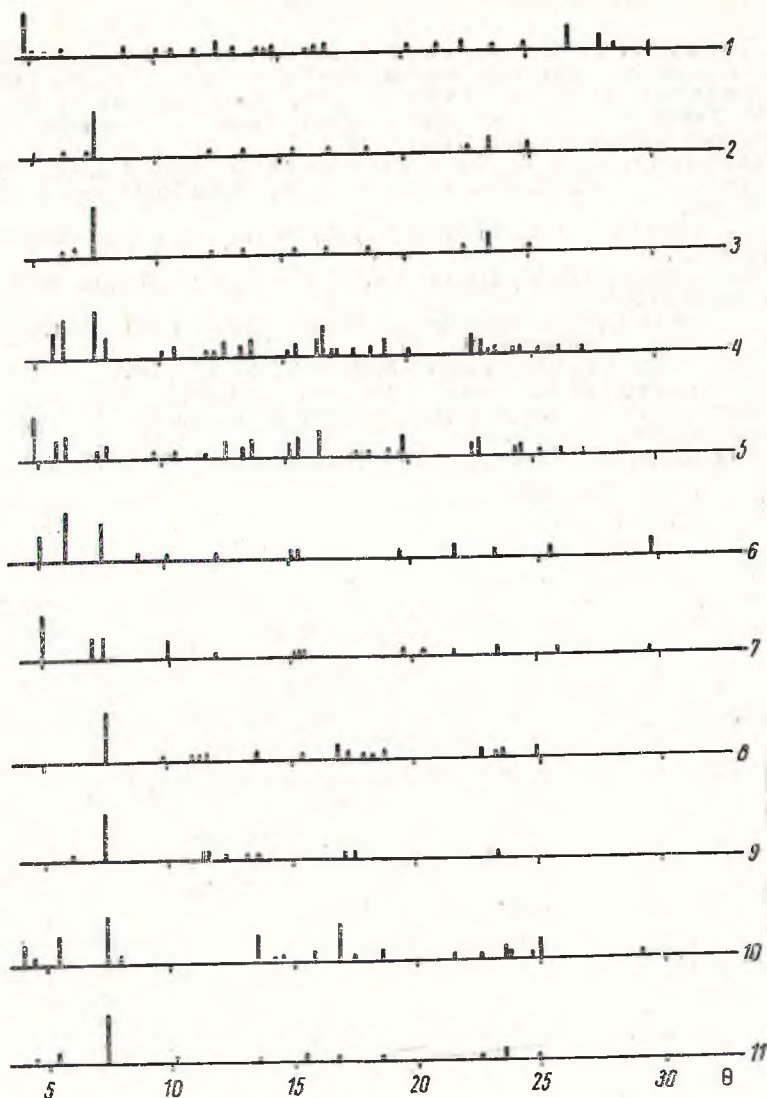


Рис. 3. Штрихрентгенограммы: 1 — CdSeO_3 [7]; 2 — CdCl_2 ; 3 — $\text{CdCl}_2\text{—CdSeO}_3$; 4 — $\text{CdCl}_2\text{—KCl}$; 5 — $\text{CdCl}_2\text{—KCl—CdSeO}_3$; 6 — $\text{CdCl}_2\text{—NaCl}$; 7 — $\text{CdCl}_2\text{—NaCl—CdSeO}_3$; 8 — $\text{CdCl}_2\text{—BaCl}_2$; 9 — $\text{CdCl}_2\text{—BaCl}_2\text{—CdSeO}_3$; 10 — $\text{CdCl}_2\text{—LiCl}$; 11 — $\text{CdCl}_2\text{—LiCl—CdSeO}_3$

Искаженный тетраэдр (трехгранная пирамида) SeO_2^{3-} имеет четыре активные в ИК-спектре полосы поглощения, максимумы двух из них (ν_s и ν_{as}), относящихся к валентным колебаниям связи Se—O, лежат в интервале $770\text{—}820\text{ см}^{-1}$ и $720\text{—}760\text{ см}^{-1}$ соответственно [10].

Основные частоты полос поглощения, полученные из анализа ИК-спектров в области $677\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ (призма NaCl), представлены в табл. 3. Сравнение их с полосами поглощения кристаллического селенита кадмия показывает, что исследуемые образцы селенит-хлоридных расплавов заметно различаются как по частотам колебаний, так и по числу полос поглощения, что свидетельствует о некоторой деформации селенитного тетраэдра в присутствии добавляемых хлоридов.

Литература

1. Пинаев Г. Ф., Печковский В. В., Виноградов Л. М. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков», ч. I. Киев, 1969, стр. 397.
2. Печковский В. В., Пинаев Г. Ф., Виноградов Л. М., Пинаев М. М. Тезисы VII Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, Минск, 1970, стр. 12.
3. Марковский Л. Я., Сапожников Ю. П. ЖНХ, 6, 7, 1592, 1961.
4. Лещинская З. Л., Селиванова Н. М. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 41, 18, 1963.
5. Sathianandan K., McCogy L. D., Maggrave J. L. Spectrochim. acta, 20, 6, 957, 1964.
6. Виноградов Л. М., Пинаев Г. Ф., Печковский В. В. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 5, 1971.
7. Кельман Ф. И. и др. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений, М., 1967.
8. Сушкова С. Г., Мурашова В. И. ЖАХ, 21, 1475, 1966.
9. Лантратов М. Ф., Алабышев А. Ф. ЖПХ, 26, 4, 353, 1953.
10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., 1966.
11. Бакеева С. С., Букетов Е. А., Пашинкин А. С. ЖНХ, 13, 7, 1779, 1968.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
2.VII 1970