

УДК 546.23+541.451

В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев,
М. И. Березина

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И ХИМИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗООБРАЗНОЙ ДВУОКИСИ СЕЛЕНА С ОКИСЛАМИ МЕТАЛЛОВ

Исследование процесса взаимодействия газообразной двуокиси селена с соединениями некоторых металлов представляет практический интерес в связи с переработкой селеносодержащего сырья.

Целью настоящей работы явилось изучение химизма и кинетики взаимодействия газообразной SeO_2 с окислами бериллия, магния, цинка и кадмия.

С помощью методов рентгенографии, термографии, ИК-спектроскопии, а также химического анализа было установлено, что конечным продуктом взаимодействия двуокиси селена с окислами являются средние селениты соответствующих металлов.

Изучение взаимодействия газообразной двуокиси селена с твердыми порошкообразными и гранулированными окислами проводили в интервале температур 350-550°C и концентрации SeO_2 в газовой фазе 0,02-2 г/л.

Результаты опытов позволяют судить, что изучаемое взаимодействие относится к процессам, скорость которых зависит в основном от диффузионных явлений, протекающих в слое образовавшихся твердых продуктов реакции.

УДК 546.831+546.23

В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев
В. П. Нестеренко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ С ГАЗООБРАЗНОЙ ДВУОКИСЬЮ СЕЛЕНА

Взаимодействие газообразной двуокиси селена с порошкообразной двуокисью циркония изучалось экспериментально на установке, разработанной на кафедре ТНВ ранее и работающей по методу потока в режиме фильтрующего слоя.

В установке обеспечивались постоянные на протяжении всего опыта концентрация двуокиси селена $13,5 \text{ мг } SeO_2 / \text{л}$, температура и расход газа-носителя.

Твердый продукт взаимодействия исследовали с помощью химического анализа по уточненной методике и с помощью электронной микроскопии.

Установлено, что взаимодействие двуокиси циркония с газо-

образной двуокиси селена является быстро протекающим процессом, лимитируемым диффузией SeO_2 в газовой фазе.

Высказано предположение о механизме протекающих процессов.

УДК 542,971:546.725

В. В. Демьянчук, И. Л. Руднев
А. К. Баев

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ТЕТРАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА

Возникшие в литературе вопросы гетерогенного или гомогенного разложения карбонильных соединений остаются нерешенными до настоящего времени. Несмотря на принципиальное значение этого вопроса и его важность в практическом отношении кинетическому исследованию разложения карбонильных соединений посвящено незначительное число работ.

Имеющиеся данные по разложению пентакарбонила железа [1] указывают на необходимость изучения низших карбонильных форм этого элемента. В этой связи мы избрали тетракарбонил железа. Исследование проведено тензиметрическим методом в интервале 110-500° (с различными навесками исходного вещества, конечным давлением окиси углерода) через каждые 15-20° в области высоких температур 3-10° при температурах 110-180°. Рассмотрение графиков $\lg C = f(t)$ и $1/C = f(t)$ указывает на существование двух участков прямых с симпатным характером зависимости. На основании анализа многолетних данных установлено, что природа появления этих участков взаимосвязана с влиянием металлической поверхности на процесс разложения. При определенных давлениях окиси углерода осуществляется ингибирующее влияние с одновременной адсорбцией на образовавшейся металлической поверхности. Это действие возрастает с повышением давления окиси углерода и существенно уже при давлениях 200 мм рт. ст. $T = 120^\circ$. В связи с этим имеет место увеличение энергии активации с ростом давления окиси углерода. Ее влияние на процесс разложения близко к нулевому значению выше 280°.

Металлическая поверхность оказывает каталитическое действие возрастающее с понижением температуры. Ее влияние при температурах 280-500° на энергию активации меньше 1 ккал/моль. Результаты исследования указывают, что гомогенный процесс осуществляется только при разложении первых молекул, и появление атомов металлов в свободном объеме или на твердом тетракарбониле железа приводит к