

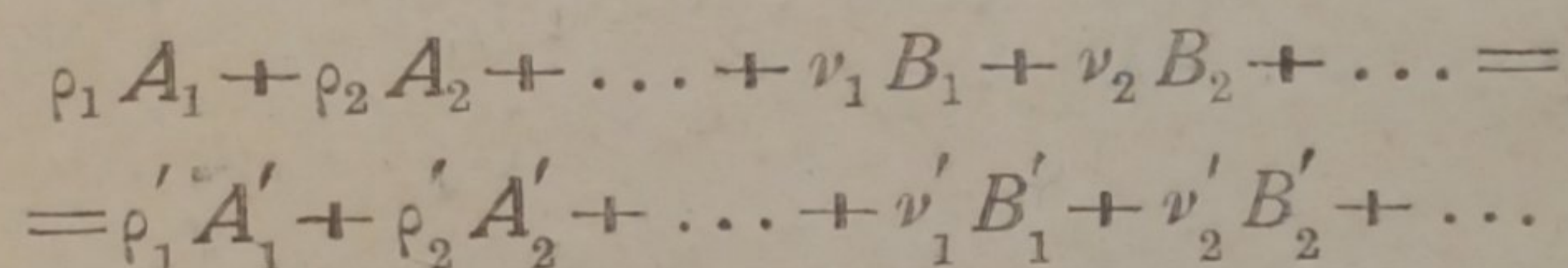
РАВНОВЕСИЕ РАСПЛАВОВ Bi_2S_3 — Bi С ВОДОРОДОМ И АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВА

Я. И. Герасимов

В настоящей работе излагаются результаты изучения термодинамических свойств расплава Bi_2S_3 — Bi посредством измерения обычными методами констант гетерогенного газового равновесия. Система Bi_2S_3 — Bi выбрана потому, что дает возможность при сравнительно невысоких температурах получить расплавы с концентрациями, изменяющимися в широких пределах.

Закон действующих масс в его обычной форме применим к равновесию между газом и конденсированными фазами лишь в тех случаях, когда последние имеют постоянный при данной температуре состав, т. е. являются индивидуальными кристаллическими телами или насыщенными растворами. При наличии конденсированных фаз переменного состава константа равновесия действительно постоянна (при данной температуре) лишь в том случае, если учтены и равновесные концентрации конденсированной фазы.

Пусть в гетерогенной системе, состоящей из газовой смеси и насыщенных растворов, идет реакция между газами A_1, A_2 и т. д. и компонентами растворов B_1, B_2 и т. д.



Молекулярные концентрации газов — n_1, n_2, \dots ; концентрации в растворах — N_1, N_2, \dots .

Считая газовую смесь идеальной, а растворы неидеальными, получаем для константы равновесия следующее выражение:

$$\frac{n_1^{\rho'_1} n_2^{\rho'_2} \dots a_1^{\nu'_1} a_2^{\nu'_2} \dots}{n_1^{\rho_1} n_2^{\rho_2} \dots a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \dots} = K_0, \quad (1)$$

где K_0 — истинная константа равновесия.

Заменив активности через $j_i N_i$, где j_i — коэффициенты активности, а N_i — концентрации, получим:

$$\frac{n_1^{\rho'_1} n_2^{\rho'_2} \dots N_1^{\nu'_1} N_2^{\nu'_2} \dots j_1^{\nu'_1} j_2^{\nu'_2} \dots}{n_1^{\rho_1} n_2^{\rho_2} \dots N_1^{\nu_1} N_2^{\nu_2} \dots j_1^{\nu_1} j_2^{\nu_2} \dots} = K_0. \quad (2)$$

Если растворы сильно разбавлены, то j_1, j_2 и т. д. равны единице, тогда:

$$K_0 = \lim \frac{n_1^{\rho'_1} n_2^{\rho'_2} \dots N_1^{\nu'_1} N_2^{\nu'_2} \dots}{n_1^{\rho_1} n_2^{\rho_2} \dots N_1^{\nu_1} N_2^{\nu_2} \dots} = K_0. \quad (3)$$

Назовем выражение под знаком предела кажущейся константой K_1 , тогда:

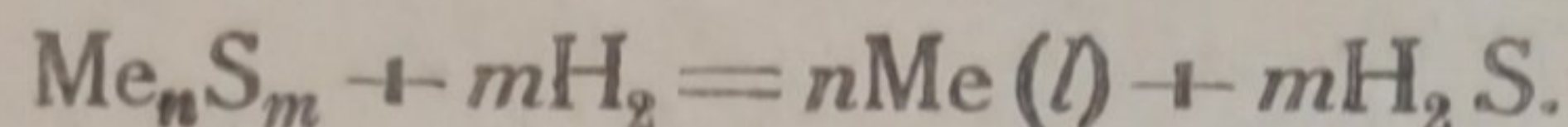
$$K_0 = \lim K_1, \quad (4)$$

$$\frac{j_1^{v_1'} j_2^{v_2'} \dots}{j_1^{v_1} j_2^{v_2} \dots} = \frac{K_0}{K_1} = \frac{\lim K_1}{K_1}. \quad (5)$$

Таким образом, определив опытным путем K_1 для различных концентраций растворов и найдя путем экстраполяции K_0 , мы можем вычислить и левую часть уравнения (5). Найти коэффициенты активности j_i (а следовательно, и активности a_i) каждого компонента в отдельности без дополнительных данных можно лишь в наиболее простых случаях, например для бинарного раствора.

Вычисление активностей в растворе

Для реакции сульфида с водородом имеем:



При недостаточном количестве сульфида мы имеем ненасыщенный расплав переменного состава, кажущаяся константа равновесия которого будет зависеть от состава расплава, если последний не идеален.

Обозначим концентрации следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} n_1 \text{ — молярная концентрация } \text{H}_2\text{S} \text{ в газовой фазе;} \\ n_2 \text{ — молярная концентрация } \text{H}_2 \text{ в газовой фазе;} \end{array} \right\} n_1 + n_2 = 1$$

N_1 — молярная концентрация металла в расплаве; N_2 — молярная концентрация сульфида в расплаве

$$N_1 + N_2 = 1.$$

Уравнение (3) примет следующий вид:

$$\frac{n_1^m N_1^n j_1}{n_2^m N_2 j_2} = K_0 = K_1 \frac{j_1^n}{j_2}, \quad (6)$$

и уравнение (5)

$$\frac{j_1^n}{j_2} = \frac{K_0}{K_1} = \frac{\lim K_1}{K_1}. \quad (7)$$

Для нахождения j_1 и j_2 необходимо иметь кроме (7) еще одно уравнение, связывающее эти величины; такое уравнение мы имеем в виде основного уравнения для парциальных величин, применительно к активностям (см. Льюис и Рендалл¹):

$$N_1 d \ln a_1 = -N_2 d \ln a_2. \quad (8)$$

Для молярных концентраций бинарного расплава справедливо следующее равенство:

$$N_1 d \ln N_1 = -N_2 d \ln N_2. \quad (9)$$

Вычитая (9) из (8), получаем:

$$N_1 d \ln j_1 = -N_2 d \ln j_2 \quad (10)$$

или

$$\frac{N_1}{N_2} d \ln j_1 = -d \ln j_2. \quad (11)$$

Логарифмируем и дифференцируем уравнение (7):

$$n_1 d \ln j_1 - d \ln j_2 = d \ln \frac{K_0}{K_1}. \quad (12)$$

Складываем уравнения (11) и (12):

$$\left(n_1 + \frac{N_1}{N_2} \right) d \ln j_1 = d \ln \frac{K_0}{K_1} \quad (13)$$

или

$$d \ln f_1 = \frac{N_2}{nN_2 + N_1} d \ln \frac{K_0}{K_1}$$

Интегрируя в пределах от $N_2 = 0$ ($f_1 = 1$, $K_0 = K_1$), получаем:

$$\lg f_1 = \int_{K_1}^{K_0} \frac{N_2}{nN_2 + N_1} d \lg \frac{K_0}{K_1} \quad (14)$$

Таким образом, для вычисления коэффициента активности f_1 металла в расплаве необходимо знать зависимость кажущейся константы K_1 от концентрации N_1 ($= 1 - N_2$) расплава в широких пределах, изобразить графически величину $\frac{N_2}{nN_2 + N_1}$, как функцию от $\lg \frac{K_0}{K_1}$, и интегрировать графически от нуля до желаемых значений N_2 . Найдя таким образом f_1 , мы по уравнению (7) находим f_2 и по уравнению (1) активности металла (a_1) и сульфида (a_2) в расплаве.

Приготовление и анализ металлического висмута и сульфида висмута и их сплавов

Чистый препарат сульфида висмута получался из азотнокислой соли путем 1) перекристаллизации продажного нитрата висмута из азотной кислоты, 2) прокаливания нитрата для получения окиси висмута, 3) растворения окиси висмута в соляной кислоте, 4) осаждения сероводорода, 5) последовательного промывания осажденного сульфида сероводородной водой, этиловым спиртом, сероуглеродом и смесями сероуглерод—спирт и спирт—эфир различного состава, 6) сушки при $80-85^\circ$.

При анализе сульфида висмута определение висмута производилось путем растворения сульфида в азотной кислоте, осаждения основной соли гидролизом и прокаливания в платиновой чашке. Сера определялась в виде сернокислого бария из азотнокислого раствора. Содержание висмута — $81,62\%$ и серы — $18,92\%$. Относительные количества элементов отвечают формуле $\text{Bi}_2\text{S}_{3,02}$.

Тот же метод определения серы применялся и к сплавам $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}$. Чистый металлический висмут был приготовлен по способу Милиуса и Грошюфа². Полученная описанным путем окись висмута сплавлялась с цианистым калием в фарфоровом тигле. Полученный металлический висмут плавился под парафином для удаления слоя окисла и сохранялся в запаянных трубках.

Была сделана попытка определить температуру плавления Bi_2S_3 . Сплавленный в фарфоровой лодочке в токе азота в электрической печи при $850-900^\circ$ сульфид в виде блестящих корольков (три порции) плавился в кварцевой пробирке в токе азота, платиновая термопара в фарфоровом чехле была погружена в сульфид. Два последовательных нагревания с отсчетом температур дали отчетливые, но короткие остановки при $779 \pm 2^\circ$, при последующих нагреваниях и охлаждениях остановок не найдено. Как при этих измерениях, так, очевидно, и при плавках наблюдался небольшой возгон серы. Возможно, что при $800-900^\circ$ сульфид висмута теряет кроме избытка серы также и часть связанной серы. Как видно из диаграммы плавкости системы $\text{Bi}-\text{S}$, изменения содержания серы в сульфиде плавления. Экстраполируя кривую

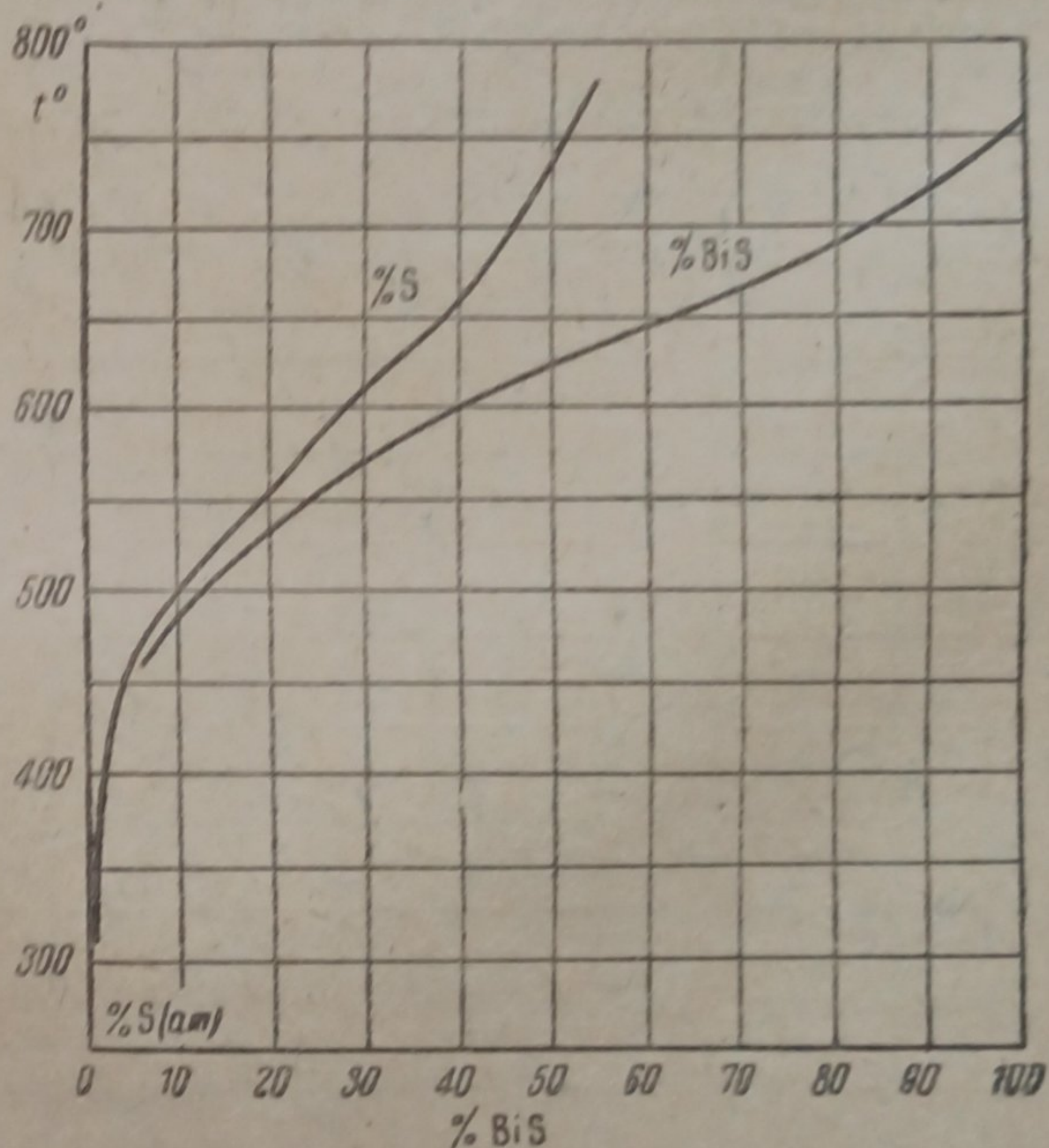


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{Bi}-\text{S}$ (Атен)

изученной Атенем³ (рис. 1) незначительные изменения содержания серы в сульфиде плавления. Экстраполируя кривую Атена до Bi_2S_3 , мы получаем для температуры

плавления 840—860°, а для расплава с точкой замерзания 791° — 55% S, т. е. $\text{Bi}_2\text{S}_{2.4}$. Анализ сульфида после определения температуры плавления не был проведен, но при попытках получения сплавов $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ путем плавления заданной смеси в токе азота оказалось, что получаемые в виде совершенно блестящих корольков сплавы имеют состав, сильно отличающийся от заданного. Поэтому пришлось отказаться от приготовления сплавов, близких по составу к Bi_2S_3 .

Для измерений констант восстановления водородом были использованы полученные указанным путем сплавы, для приближения к чистому Bi_2S_3 при загрузке наиболее богатых серой сплавов прибавлялся порошкообразный Bi_2S_3 . Таким образом, удалось достигнуть при 750° состава 50,64%, т. е. немного более богатого серой, чем гипотетический Bi_2S_3 . Все исследованные сплавы имели вид совершенно однородных блестящих корольков и, очевидно, при 750° были вполне жидки, как это следует из диаграммы Алена.

Упругость пара жидкого висмута измерялась при температурах выше 1200° Эдгертоном⁴ и Руффом и Бергдалем⁵ (см. Гмелин⁶), данные которых грубо совместимы и дают при экстраполяции к 750° давление порядка десятых миллиметра.

Сведения о летучести Bi_2S_3 сводятся к указаниям о потере серы при нагревании (полностью — при белом калении), о слабой летучести в токе CO и о возгонке в вакууме без разложения при 740° (см. Гмелин⁶). В наших опытах при нагревании расплава $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$ в атмосфере $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ до 750° в течение нескольких часов на стенках кварцевой трубки и на выводном капилляре появлялся налет из очень тонких мягких иголок с металлическим блеском. Незначительные по весу количества этого возгона, которые удалось собрать, были подвергнуты анализу на серу, содержание которой оказалось равным 20,37—20,39%. Предполагая, что возгон состоит только из висмута и серы, получаем формулу $\text{Bi}_3\text{S}_{5.004}$.

Возможно, что из расплава улетучивается висмут, который реагирует с сероводородом в зоне охлаждения.

Метод исследования

Аппаратура совпадает с описанной в работах Герасимова⁷ и Воеводского и Гольберта⁸ с тем отличием, что вывод из холодной части реакционной трубки отсутствовал. Для анализа газовых смесей, богатых сероводородом, применялась микробюретка, имевшая верхнюю часть с объемом 2,4 см^3 и делениями до 0,005 см^3 , затем шар с объемом 5 см^3 и нижнюю часть с объемом 1,6 см^3 и делениями до 0,01 см^3 .

Результаты измерений — опытные константы $K = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$ при 550, 650 и 750° приведены в табл. 1 (см. также рис. 2 и 3). По причинам, изложенным ниже, состав расплавов приведен для компонентов $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{S}_3$.

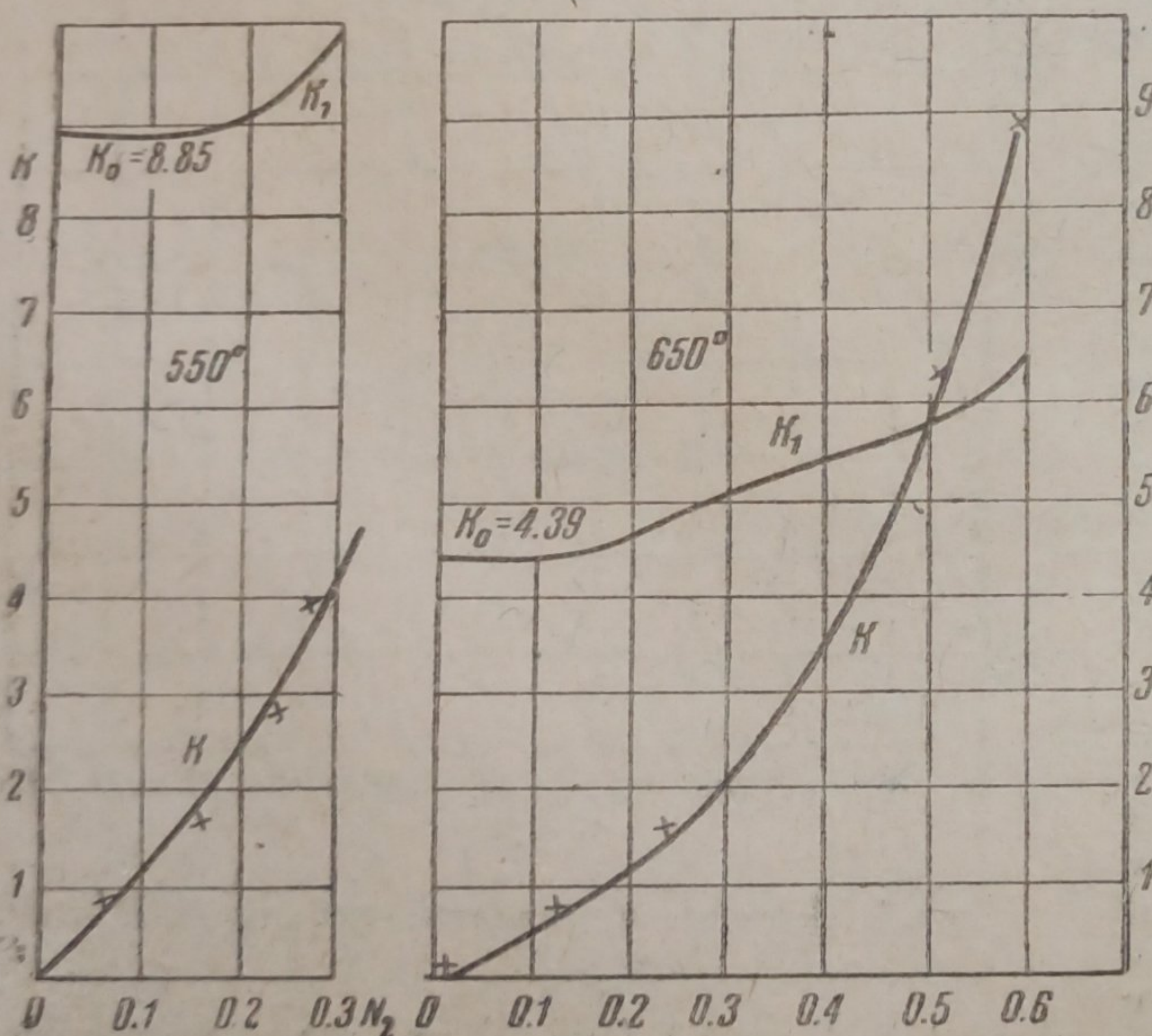


Рис. 2. Опытные и сглаженные кажущиеся константы равновесия K_1 при 550 и 650°

Как видно из рис. 2 и 3, опытные данные удовлетворительно ложатся на кривые. Однако при 750°, где имеется быстрый рост константы с температурой, сильно сказываются небольшие ($\pm 3-5^\circ$) отклонения от заданной температуры, неизбежные при отсутствии терморегулятора.

Поэтому при сглаживании опытных данных графическим путем ставилась задача выявления лишь основных, общих закономерностей. Статистическая обработка не имела смысла из-за небольшого числа опытных величин.

Таблица 1
Константы восстановления расплавов Bi — BiS

550°			650°			750°		
№ опыта	% BiS мол.	$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$	№ опыта	% BiS мол.	$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$	№ опыта	% BiS мол.	$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}}$
6	0,39	0,060	5	0,87	0,148	4	1,95	0,274
2	7,37	0,90	3	12,2	0,674	11	7,18	0,855
2	14,9	1,53	10	22,7	1,46	12	22,1	2,43
9	23,9	2,75	19	51,8	6,18	17	23,5	2,59
1	27,4	3,87	27	58,2	8,78	21	31,3	3,49
						22	40,4	5,06
						18	43,2	6,50
						26	47,0	8,24
						25	78,2	12,45
						40	86,6	12,31
						36	92,2	10,18
						34 _a	95,3	8,66
						37	99,4	7,15
						39	2,6	11,56
							(Bi_2S_3)	

Сглаженные опытные величины констант равновесия приведены в табл. 3, где даны и вычисленные активности и коэффициенты активности компонентов.

Определение компонентов расплава

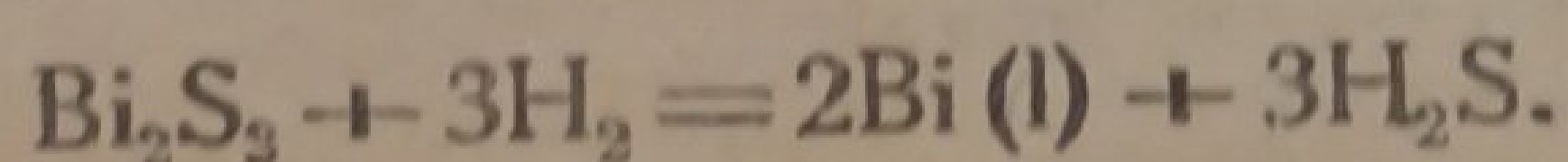
При изучении диаграммы плавкости системы Bi — S Пелабон⁹ пришел к выводу о существовании твердой фазы BiS .

Сульфид такого состава был получен ранее рядом авторов как мокрым, так и сухим путем (см. Гмелин¹⁰). Препараты, полученные сплавлением смесей Bi — S или Bi_2S_3 — Bi, могут иметь различный состав, сохраняя кристаллическую форму сульфида Bi_2S_3 ; природа как этих препаратов, так и полученных при взаимодействии BiO и H_2S и BiCl_3 aq и H_2S и рядом мокрых методов осталась невыясненной, и существование сульфида BiS как самостоятельной кристаллической фазы не доказано.

Предположение Пелабона было опровергнуто Атенем³, показавшим, что кривая плавкости не дает указаний на эвтектику Bi — Bi_2S_3 или излом кривой и что температура конца затвердения для всей диаграммы одна и та же. Микроскопическое исследование шлифов также приводит к выводу о наличии лишь одного твердого сульфида. Вид кривой плавления Bi_2S_3 , сильно смещенной в сторону металлического висмута и состоящей из двух почти прямолинейных участков с крутым изгибом между ним, вызывает предположение о наличии каких-то молекулярных превращений в расплаве, например



К той же мысли приводят и попытки вычисления кажущейся константы равновесия K_1 для нашей реакции восстановления сульфида водородом в расплаве. Предполагая наличие Bi_2S_3 в расплаве, мы имеем для восстановления уравнение:



и для константы равновесия:

$$K_2 = \frac{n_1^3 N_1^2}{n_2^3 N_2}, \quad (16)$$

где N_1 и N_2 — молярные концентрации металла и сульфида в расплаве; n_1 и n_2 — молярные концентрации сероводорода и водорода в газовой фазе. При 550° мы для сглаженной кривой опытных констант получаем резкий рост кажущейся константы от нуля без намеков на постоянство этой величины при малых концентрациях сульфида (табл. 2).

Таблица 2
Константы восстановления Bi_2S_3 и Bi_2S_2 при 550°

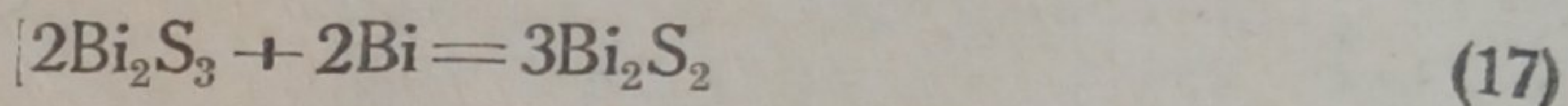
$N_2 (\text{Bi}_2\text{S}_3)$	K	$\sqrt[3]{K_2}$	$N_2 (\text{Bi}_2\text{S}_2)$	$\sqrt[2]{K_3}$
1,70	0,47	1,81	2,56	2,86
3,44	0,98	2,94	5,26	4,05
5,26	1,55	4,37	8,10	5,00
7,14	2,25	5,16	11,11	6,00

При вычислениях кажущейся константы равновесия для реакции

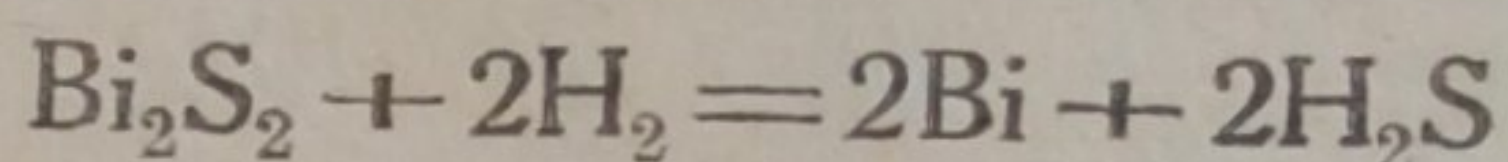
$$\text{BiS} + \text{H}_2 = \text{Bi} + \text{H}_2\text{S}$$

получаются практически постоянные величины в интервале 0—20% BiS , как это видно из табл. 3 (графа 3). То же получается и для 650 и 750° .

Естественное предположение о возможном образовании молекул Bi_2S_2 в результате реакций



также приводит к закономерному росту кажущейся константы равновесия при малых концентрациях сульфида. В этом случае для восстановления имеем:



и для полной константы

$$K_3 = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^2 N_1^2}{n_{\text{H}_2}^2 N_2}. \quad (18)$$

Величины $\sqrt[2]{K_3}$ и соответствующие концентрации N_2 для Bi_2S_2 даны для тех же значений константы K по сглаженной кривой при 550° в табл. 2 (графы 4 и 5).

Предположение о практически полном превращении сульфида Bi_2S_3 в сульфид BiS в разведенных растворах не может быть строго доказано с помощью термодинамики. Все же разительное различие в кривых зависимости полных констант равновесия от состава расплава делает это предположение вероятным.

Активности в расплаве $\text{BiS} - \text{Bi}$

В табл. 3 в графе 3 помещены кажущиеся константы, вычисленные из интерполированных по сглаженным кривым опытных констант равновесия K . На рис. 2 и 3 изображены эти константы K_1 как функции состава. Предельные значения их при бесконечном разведении (K_0) легко находятся без помощи экстраполяции и равны 8,85; 4,39 и 8,00 при 550 , 650 и 750° соответственно. К странному ходу изменения K_0 с температурой мы вернемся позднее.

Таблица 3

Сглаженные константы равновесия, активности и коэффициенты активности

N_2 (BiS)	K	K_1	f_1 (Bi)	f_2 (BiS)	a_1 (Bi)	a_2 (BiS)
1	2	3	4	5	6	7

$t = 550^\circ; K_0 = 8,85$

0,05	0,47	8,93	1,000	1,000	0,950	0,050
0,10	0,98	8,82	1,000	1,000	0,900	0,100
0,15	1,55	8,79	1,000	1,002	0,850	0,150
0,20	2,25	8,92	0,998	1,011	0,798	0,202
0,25	3,11	9,33	0,989	1,041	0,742	0,260
0,30	4,21	9,82	0,975	1,084	0,683	0,325

$t = 650^\circ; K_0 = 4,39$

0,05	0,23	4,37	1,000	1,000	0,950	0,050
0,10	0,49	4,41	1,000	1,002	0,100	0,100
0,15	0,79	4,48	0,998	1,018	0,848	0,153
0,20	1,16	4,64	0,991	1,048	0,793	0,210
0,25	1,62	4,92	0,981	1,086	0,736	0,271
0,30	2,15	5,02	0,972	1,112	0,681	0,334
0,35	2,82	5,19	0,962	1,137	0,625	0,398
0,40	3,57	5,36	0,950	1,160	0,570	0,464
0,45	4,51	5,51	0,940	1,180	0,517	0,531
0,50	5,66	5,66	0,927	1,196	0,464	0,598
0,55	7,39	5,96	0,903	1,226	0,406	0,674
0,60	9,79	6,57	0,853	1,277	0,341	0,766

$t = 750^\circ; K_0 = 8,00$

0,05	0,43	8,17	1,000	1,000	0,950	0,050
0,10	0,89	8,01	1,000	1,000	0,900	0,100
0,15	1,41	7,99	1,000	1,000	0,850	0,150
0,20	2,00	8,00	1,000	0,999	0,800	0,200
0,25	2,60	7,0	1,001	0,999	0,751	0,250
0,30	3,38	7,89	1,006	0,982	0,704	0,295
0,35	4,20	7,80	1,007	0,981	0,655	0,344
0,40	5,36	8,02	0,995	1,000	0,597	0,400
0,45	7,12	8,71	0,961	1,049	0,529	0,472
0,50	8,91	8,91	0,953	1,059	0,477	0,529
0,55	10,19	8,34	0,986	1,028	0,444	0,565
0,60	11,36	7,57	1,042	0,986	0,417	0,592
0,65	11,88	6,40	1,158	0,926	0,405	0,602
0,70	12,23	5,24	1,319	0,864	0,396	0,604
0,75	12,41	4,14	1,568	0,810	0,393	0,607
0,80	12,49	3,12	1,949	0,760	0,390	0,608
0,85	12,36	2,18	2,621	0,714	0,393	0,607
0,90	11,34	1,26	4,237	0,667	0,424	0,601
0,95	9,08	0,478	10,525	0,629	0,526	0,598
0,99	7,30	0,0737	62,01	0,571	0,620	0,566
0,999	6,85	0,00685	660,4	0,566	0,660	0,565

Изложенным в начале статьи способом мы находим путем графического интегрирования, активности и коэффициенты активности висмута. Для частного случая восстановления BiS в уравнения (6) и (14) μ равно единице, и так как $N_1 + N_2 = 1$, уравнение (15) приобретает следующий вид

$$\lg j_1 = \int_0^1 N_2 d \lg \frac{K_0}{K_1}$$

Графическое изображение $N_2 = f \left(\lg \frac{K_0}{K_1} \right)$ при 650° дано на рис. 4. Этот и подобные ему графики при других температурах послужили для нахождения величин j_1 и по уравнению (1) — j_2 .

Вычисленные таким образом величины j_1 и j_2 , а также a_1 и a_2 находятся в графах 8—11 табл. 3. Графическое изображение зависимости активностей a_1 и a_2 от состава дано на рис 5.

Как следовало ожидать на основании найденных выше кажущихся констант, расплав $\text{BiS} - \text{Bi}$ идеален в пределах малых концентраций сульфида (до 20% при 550° , до 15% при 650° и до $25-30\%$ при 750°). При более высоких концентрациях отклонения при 550 и 650° закономерно растут, но остаются незначительными до концентраций насыщения. Отрицательный знак отклонений и их более быстрый рост для сульфида, чем для металла, можно рассматривать как свидетельство взаимодействия компонентов в расплаве ($\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$).

При 750° отклонения, оставаясь незначительными до

$55-60\%$ BiS , неправильны и меняют знак. Имея в виду сказанное выше о точности измерений и о сглаживании, следует считать неправильный ход этих отклонений случайным результатом опытных ошибок и сглаживания и ограничиться выводом о близости расплавов $\text{Bi} - \text{BiS}$ к идеальным вплоть до 55% BiS при 750° .

Если для расплавов и концентраций сульфида меньше 60% , получаются простые и понятные соотношения, то в концентрированных расплавах мы имеем как для опытной кривой K , так и для кажущейся константы K_1 весьма неправильную и странную картину. Константа K стремится к нулю для расплава, отвечающего сульфиду BiS , что напоминает ход кривой K_1 для Bi_2S_3 в разбавленных расплавах. Однако никакая гипотеза о составе сульфидов не может объяснить падения кажущейся константы с ростом концентрации сульфида в идеальном растворе. Действительно для Bi_2S_3 кажущаяся константа K_2 изменяется по пунктирной кривой рис. 3, следуя тому же закону, что и K_1 . Для Bi_2S_3 трудности расчета константы равновесия увеличиваются

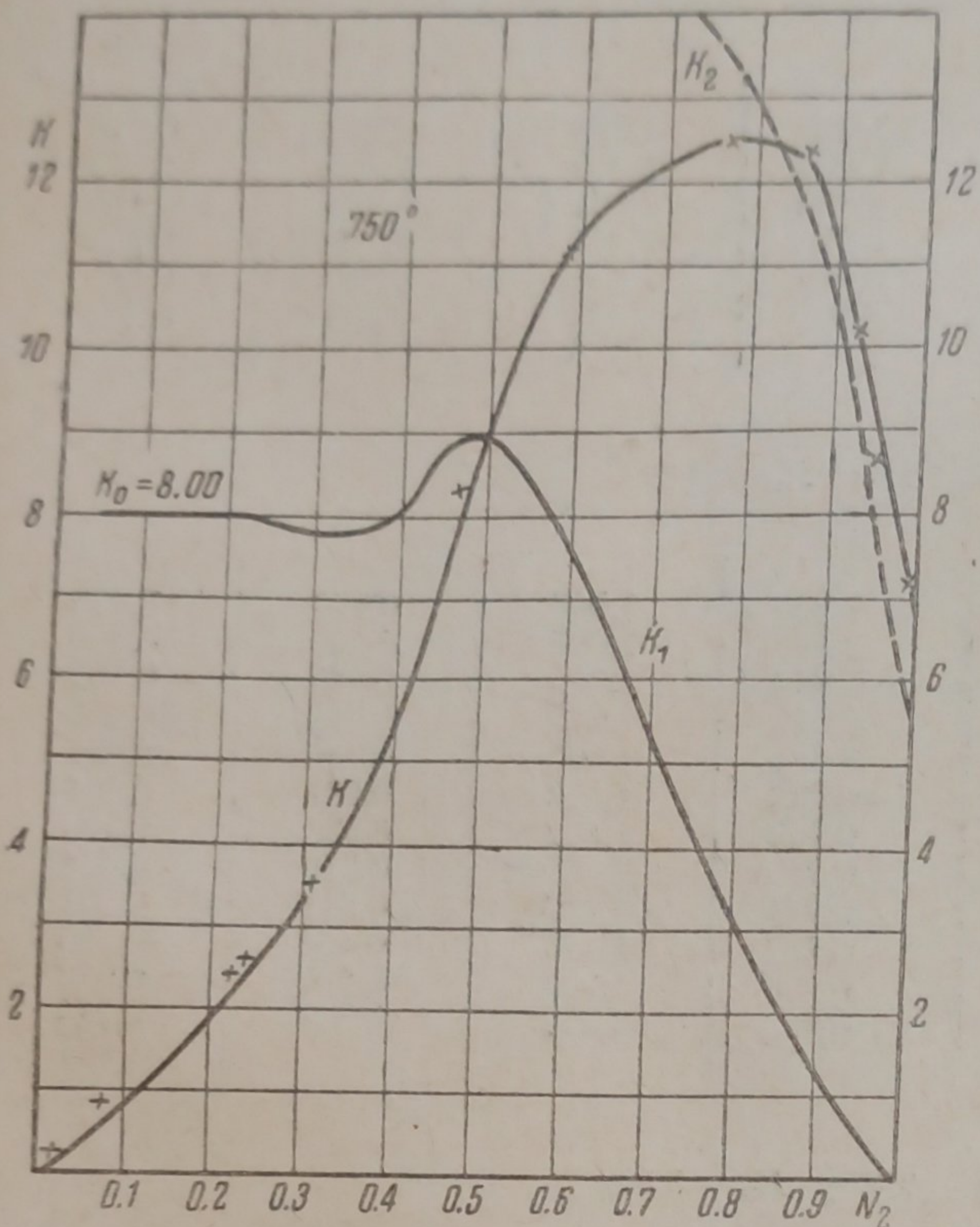
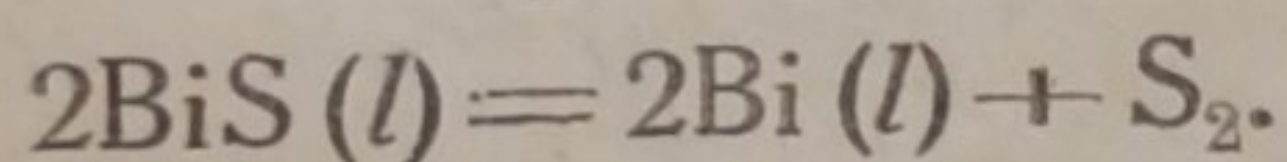


Рис. 3. Опытные и сглаженные кажущиеся константы равновесия K_1 при 750°

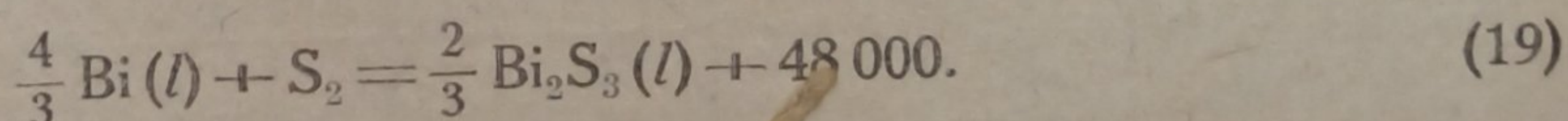
вследствие того, что концентрации расплава Bi_2S_3 — Bi далеки от возможных областей идеальных растворов. Ниже будут приведены результаты попытки вычислить на основании опытных величин K_1 , степень и константу диссоциации BiS на Bi_2S_3 и Bi в расплаве по уравнению (15). Попытка эта не увенчалась успехом.

Величины K_0 можно найти и при более низких температурах с помощью диаграммы плавкости системы $\text{Bi}-\text{S}$, изученной Атеном, и констант восстановления Bi_2S_3 (кристаллического), найденных автором² (табл. 4). Комбинируя данные Атена для состава расплава, равновесного с Bi_2S_3 (графа 3) с константами K автора (графа 4), получаем кажущиеся константы K_1 (графа 5), которые в разбавленных расплавах ($N_2 < 0,20$) должны быть близки к истинной константе K_0 . Мы убеждаемся таким образом, что K_1 действительно падают с ростом температуры и очень быстро. Это падение замедляется при температурах около 650° , выше которой провести подобные вычисления не удастся.

Комбинируя величины K_1 с константами диссоциации сероводорода ($K_{\text{H}_2\text{S}}$) (графа 6) по уравнению Льюиса и Рендалла¹¹, мы получаем константы диссоциации K_d жидкого сульфида висмута в стандартном состоянии, отвечающее уравнению:



Константы K_d , логарифмы которых помещены в графе 7 табл. 4, растут с температурой. В графе 8 помещены упругости диссоциации твердого Bi_2S_3 , полученные комбинацией констант K и $K_{\text{H}_2\text{S}}$ из граф 4 и 6. Изображая $\lg P_{\text{S}_2}$ и $\lg K_d$ как функции от $1/T$ (рис. 6), мы можем найти тепловые эффекты для диссоциации $\text{Bi}_2\text{S}_3(S)$ и $\text{BiS}(l)$ в разведенном растворе. Для первого мы получаем при $430-550^\circ$ $53\,700$ кал на 1 моль S_2 (с образованием чистого жидкого висмута). Полагая теплоту плавления Bi_2S_3 равной около 8000 кал на 1 моль, для теплоты диссоциации чистого жидкого Bi_2S_3 получаем около $48\,300$ кал на 1 моль S_2 :



Для жидкого сульфида в стандартном состоянии теплота диссоциации резко изменяется с ростом температуры. При $360-430^\circ$ она равна около $25\,000$ кал; при $450-550^\circ$ — около 8000 кал, и выше 550° —

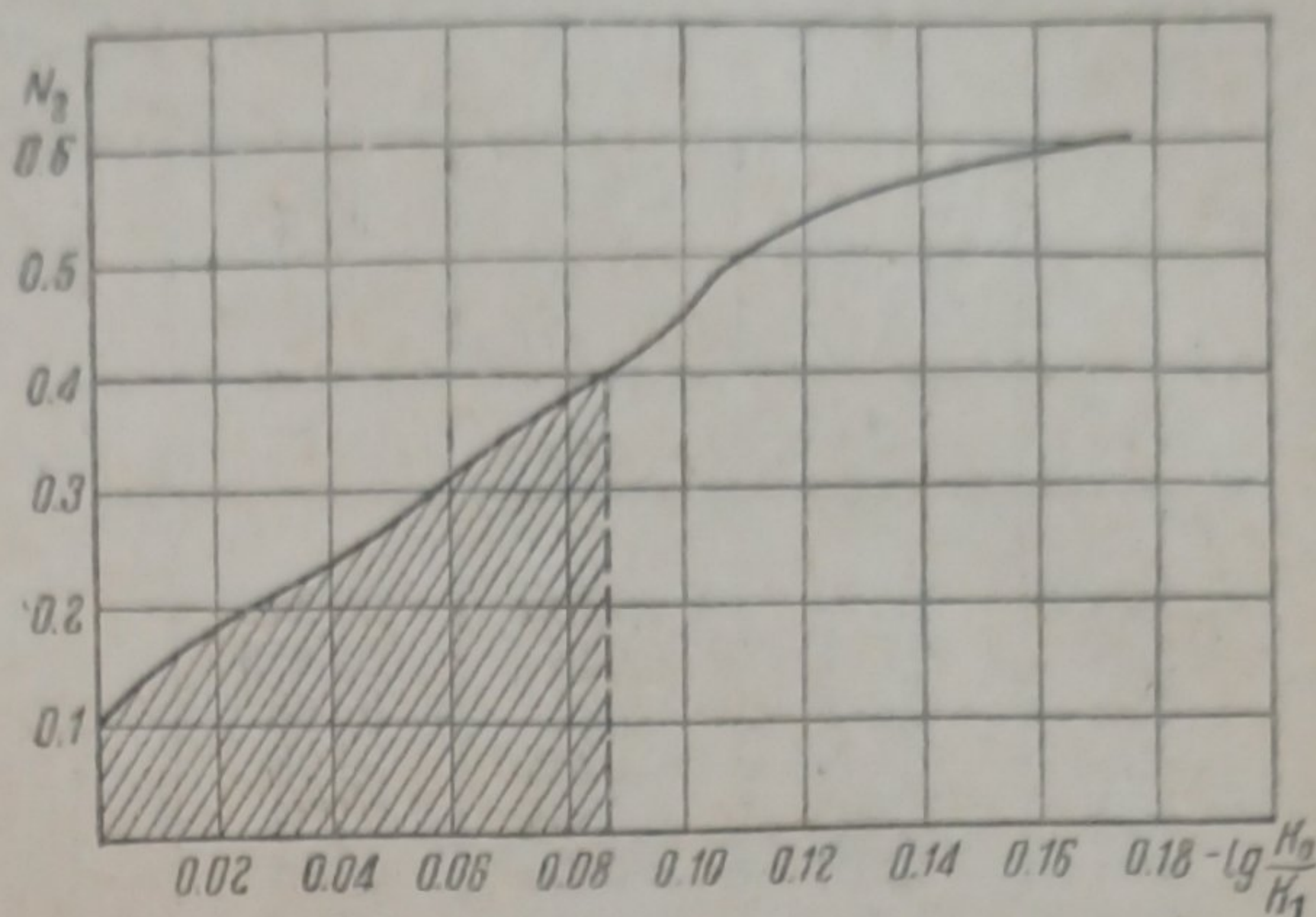


Рис. 4. Графическое вычисление активности

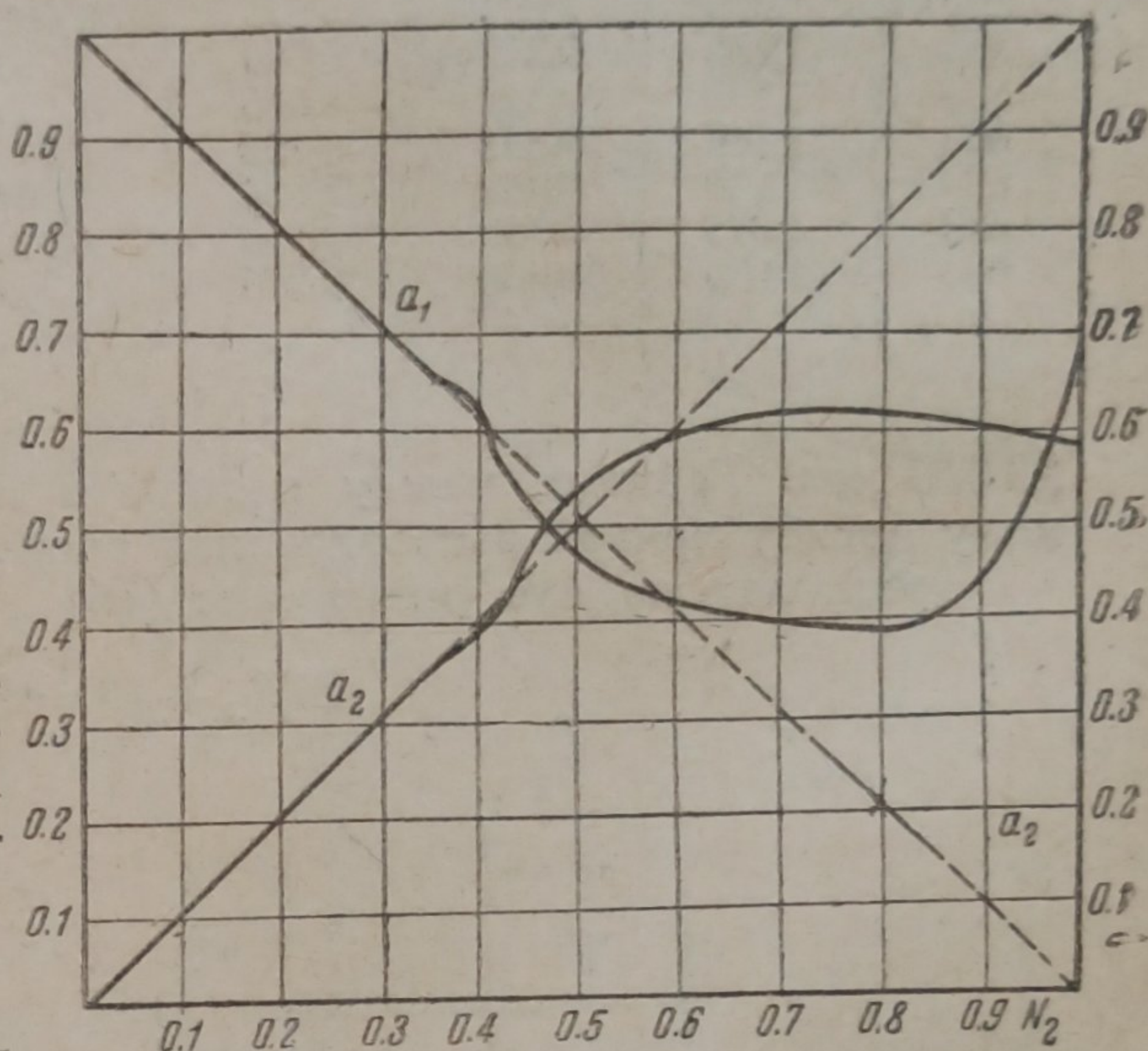


Рис. 5. Активности компонентов расплава $\text{Bi}-\text{BiS}$ при 750°

Таблица 4

Константы восстановления K_1 и диссоциации K_d насыщенных расплавов при 350—650°

t	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	N_2 (BiS)	$\lg K$ интерп.	$\lg K_1$	$\lg K_{N_2S}$	$\lg K_d$	$\lg P_{S_2}$
1	2	3	4	5	6	7	8
360	1,579	0,0135	0,1245	1,988	-4,71	-5,44	-9,16
380	1,531	0,016	0,1455	1,934	-4,48	-5,01	-8,66
400	1,485	0,021	0,168	1,837	-4,95	-5,924	-8,25
420	1,443	0,0245	0,198	1,798	-4,01	-4,58	-7,78
440	1,402	0,0335	0,234	1,694	-3,90	-4,41	-7,34
450	1,383	0,0405	0,255	1,630	-3,83	-4,40	-7,16
460	1,367	0,0515	0,280	1,545	-3,77	-4,45	-6,98
480	1,328	0,0785	0,368	1,438	-3,57	-4,26	-6,40
500	1,293	0,1185	0,404	1,265	-3,43	-4,33	-6,05
520	1,261	0,1675	0,466	1,162	-3,25	-4,18	-5,56
540	1,230	0,216	0,533	1,099	-3,11	-4,02	-5,16
550	1,215	0,237	0,575	1,088	-3,07	-3,96	-5,00
560	1,200	0,262	0,603	1,053	-2,98	-3,86	-4,70
580	1,172	0,323	0,66	1,016	-2,86	-3,69	-4,35
600	1,145	0,391	0,753	0,944	-2,76	-3,64	-4,01
620	1,120	0,467	0,826	0,884	-2,62	-3,48	-3,58
640	1,095	0,560	0,915	0,870	-2,46	-3,30	-3,10
650	1,083	0,600	0,965	0,789	-2,39	-3,20	-2,86

28 000 кал. Граница между первой и второй областями отвечает резкому изгибу кривой затвердевания расплава (Атен).

Предполагаем, что равновесие (16)

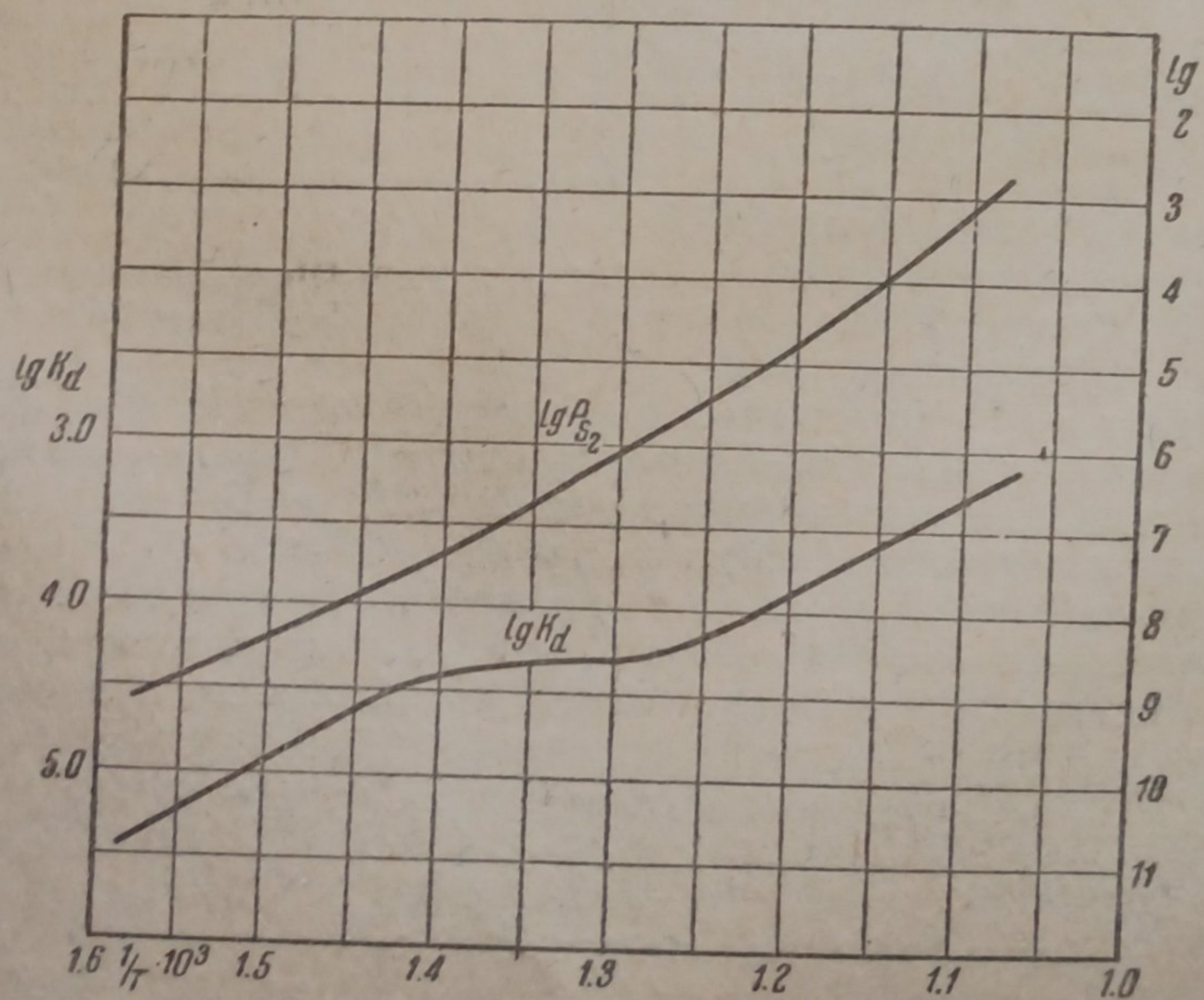
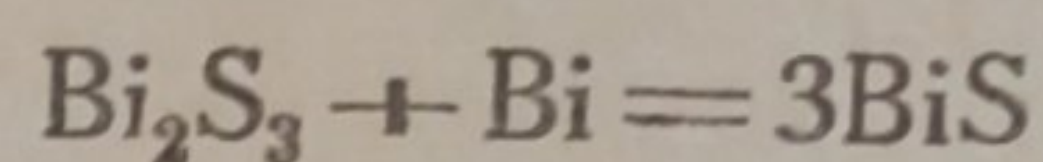
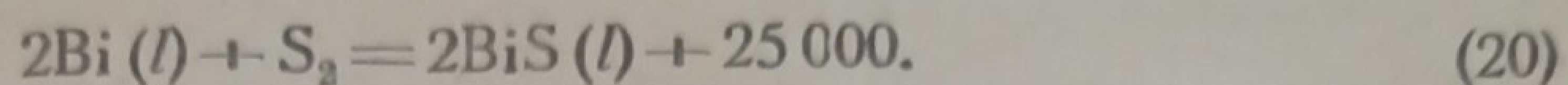
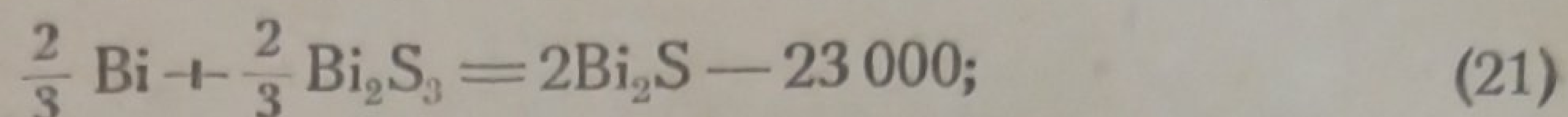


Рис. 6. Зависимость констант диссоциации от температуры

при малых концентрациях сульфида, т. е. при большом избытке металла, сильно сдвинуто вправо и при низких температурах. Тогда тепловой эффект для интервала 350 — 430° относится к $\text{BiS}(l)$:

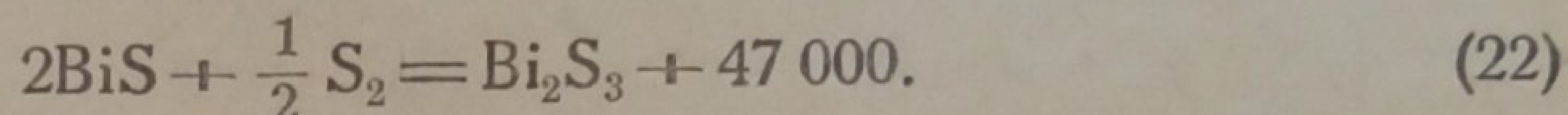


Комбинируя уравнения (19) и (20), получаем для равновесия (16):



равновесие (15) при возрастании температуры смещается вправо, и при более высоких температурах область господства BiS расширяется, достигая при 750° 55 — 60% BiS в расплаве. Причиной того, что при 450 — 550° теплота диссоциации расплава резко уменьшается, является возможно то, что расплавы при этих сравнительно низких температурах уже не идеальны. Кроме того, возможно и появление в расплаве заметных количеств Bi_2S_3 .

Комбинируя уравнения (19) и (20), можно получить уравнение (22):



Присоединение третьего атома серы связано с большей убылью энергии, чем присоединение первых двух атомов. Если приведенные вычисления правильны, то понятна неустойчивость твердого BiS , если таковой существует.

Используем равновесие (15) для объяснения опытных результатов для концентрированных расплавов при 750° .

Резкие отступления расплавов BiS — Bi от идеальных законов начинаются при концентрациях сульфида $0,55$ — $0,60$. Истинная константа восстановления BiS (K_0) сохраняет постоянное значение и при более высоких концентрациях, так как значения активностей a_1 и a_2 соответствующим способом подобраны:

$$K_0 = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot a_1(\text{Bi})}{P_{\text{H}_2} \cdot a_2(\text{BiS})}.$$

Если в расплаве имеется Bi_2S_3 в значительном количестве, то значения N_1 , N_2 и N_3 и j_1 , j_2 и j_3 (для трех составных частей расплава) будут зависеть от константы равновесия реакции (15). Отношение $\frac{a_1}{a_2}$ для активностей Bi и BiS должно в этом случае сохранить те же значения, которые оно имеет для расплавов, рассматриваемых как смесь BiS — Bi , так как константа K_0 должна сохранить свою величину. Можно попытаться вычислить, при каких концентрациях Bi , BiS и Bi_2S_3 отношение $\frac{a_1}{a_2}$ сохранит те же значения, какие оно имело при первоначальном подсчете, если 1) BiS отчасти „диссоциирован“ на Bi и Bi_2S_3 со степенью диссоциации α , 2) коэффициенты активности a_1 и a_2 для Bi и BiS в тройном расплаве с концентрациями N_1 и N_2 металла и BiS имеют те же значения, как и в бинарных расплавах Bi — BiS с теми же концентрациями Bi и BiS , 3) активность сульфида Bi_2S_3 равна его концентрации ввиду малой величины последней.

Второе предположение произвольно, но оно является простейшим из предположений, необходимых для расчета при недостатке опытных данных. Оно предполагает, что изменения активности Bi или BiS зависят лишь от суммарной концентрации двух других компонентов в тройном расплаве.

В табл. 5 даны величины, подсчитанные на основании указанных предположений для расплавов с 75 — 99% BiS : N_2 —молярная концентрация BiS в расплаве, рассматриваемом как бинарная смесь Bi — BiS ;

α — степень диссоциации BiS , N_1' , N_2' и N_3' — молярные концентрации Bi , BiS и Bi_2S_3 в том же расплаве, рассматриваемом как тройной; j_1 и j_2 — коэффициенты активности Bi и BiS в этом расплаве; K_{16} — константа равновесия реакции 16:

$$K_{16} = \frac{a_1'^3}{a_2' N_3'} = \frac{N_1'^3 j_1'^3}{N_2' j_2' N_3'}$$

Таблица 5

Степень диссоциации BiS в расплаве при 750°

N_2	α	N_1'	N_2'	N_3'	j_1'	j_2'	K_{16}
0,75	0,066	0,271	0,712	0,017	1,442	0,850	34,0
0,80	0,12	0,240	0,727	0,033	1,622	0,834	17,39
0,85	0,296	0,257	0,650	0,093	1,520	0,926	6,02
0,90	0,486	0,288	0,541	0,171	1,364	1,035	2,63
0,95	0,635	0,314	0,434	0,252	1,262	1,034	0,905
0,99	0,712	0,320	0,372	0,307	1,242	0,979	0,388
0,999	0,734	0,327	0,348	0,325	1,223	0,982	0,315

Данные табл. 5 в силу метода вычисления удовлетворяют условию гетерогенного газового равновесия, т. е. величины концентраций и коэффициентов активности для Bi и BiS , будучи подставлены в выражение истинной константы равновесия K_0 , дают постоянную величину. Однако совершенно не выполняется постоянство константы равновесия в расплаве (K_{16}). Нельзя отнести этого за счет предположений, лежащих в основе расчета, так как даже значительное изменение величин коэффициентов активности не приблизит значения K_{16} к постоянству. Количественное объяснение для концентрированных расплавов данных следует считать неудавшимся.

Выводы

1. Изложен метод вычисления активностей компонентов бинарного расплава из констант равновесия расплава с газовой фазой.
2. Статическим методом измерены константы восстановления расплавов Bi_2S_3 — Bi водородом при 550 и 650° до концентрации насыщения, при 750° до концентраций, отвечающих сульфиду BiS .
3. Изложенным выше методом вычислены активности компонентов расплава и показано, что расплав идеален в широких пределах концентраций, если принимать за составные части расплава Bi и BiS .

Москва
НИИХ при МГУ
Лаборатория химической термодинамики

Поступило в редакцию
11 января 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, 210, ОНТИ, 1936.
2. Mylius, Groschuff, Z. anorg. Chem., **96**, 237, 1916.
3. Aten, Z. anorg. Chem., **47**, 387, 1905.
4. Egerton, Proc. Roy. Soc., **A 83**, 486, 1910, цит. по Гмелину.
5. Ruff, Bergdahl, Z. anorg. Chem., **106**, 89, 1919, цит. по Гмелину.
6. Gmelin's, Handbuch der anorg. Chem., 8 Aufl., **42**, 165.
7. Герасимов, Журнал общей химии, **7**, 1333, 1937.
8. Воеводский и Гольберт, Журнал физич. химии, **10**, 831, 1937.
9. Pelabon, Ann. chim. phys., (7), **25**, 305, 1902.
10. Gmelin's Handbuch der anorg. Chem., 8 Aufl., 161.
11. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, 450, ОНТИ, 1936