

4. *тило В. В., Гоннигер I.* Необычные координационные числа ионов в структуре граната.— Кристаллография, 1973, 18, № 1, с. 126—132.
3. *Espinosa G. P.* A crystal chemical study of titanium (IV) and chromium (III) substituted yttrium iron and gallium garnet.— Inorg. Chem., 1964, 3, N 4, p. 848—85
4. *Hřichova R., Lipka J.* Crystallochemical behaviour of ions on garnet lattice V study of distribution of  $Ti^{4+}$  and  $Fe^{3+}$  ions by Mössbauer and infrared spectroscopy. Collect. Czech. Chem. Commun., 1972, 37, N 10, p. 3352—3355.
5. *Миль Б. В.* Синтез соединений и изучение изоморфизма в структурном типе граната: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— М., 1965.—25 с.
6. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.— Acta crystallogr., 1976, A32, N 5, p. 751—767.
7. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексометрическое титрование.— М.: Химия 1970.—360 с.
8. *Берка А., Вултерин Я., Зыка Я.* Новые редокс-методы в аналитической химии.— М.: Химия, 1968.—320 с.
9. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Ч. 2.: Количественный анализ неорганических соединений.— М.: Химия, 1969.—1204 с.
10. *Изучение условий получения двойных оксидов лантана с кобальтом, никелем, медью и цинком / С. А. Недилько, Р. Д. Васягина, Л. С. Сидорик и др.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 3, с. 251—253.*
11. *Фалиев Г. Н., Гесь А. П.* Влияние замещений на параметр многокомпонентных ферритов — гранатов.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1977, 13, с. 1474—1476.
12. *Валуева А. А.* Зависимость ИК-спектров поглощения от их химического состава.— В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 7. М.: Недра, 1970, с. 196—202.
13. *McDevitt N. T.* Interpretation of the lattice spectra of  $Dy_3Ga_{5-x}Cr_xO_{12}$  garnet.— J. Opt. Soc. Amer., 1970, 50, N 11, p. 1533—1534.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила  
16 декабря 1982 г.

УДК 669.872.3

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНДИЯ С ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

А. А. Омельчук, Т. А. Бандур, Л. В. Грибкова

Взаимодействие металлов с расплавленными солями и их смесями имеет важное значение для практики получения чистых металлов [1]. Способность металлов взаимодействовать с расплавом-электролитом является одной из причин снижения выхода по току, ухудшения их чистоты при электрохимическом рафинировании. Поэтому для управления процессом электролиза в расплавах крайне необходима информация о взаимодействии металл — расплавленная соль.

Расплавы на основе хлористого цинка предложено было применять для электрохимического рафинирования индия [2]. В связи с этим нами изучено взаимодействие в системе хлористый цинк — индий в расплавленном состоянии. В работе использовали предварительно переплавленный и тщательно обезвоженный хлористый цинк («ч. д. а.») и металлический индий (Ин-00). Опыты проводили при температуре  $440^\circ$  — выше температуры плавления всех компонентов реагирующей смеси в атмосфере сухого аргона. В качестве исходной солевой фазы брали хлористый цинк, а в качестве металлической фазы — сплав индия с цинком различного состава. Точно взвешенные ( $\pm 0,0001$  г) навески солевой и металлической фаз помещали в кварцевые ампулы. Ампулы загружали в кварцевый реактор, из которого вначале удаляли воздух, а затем заполняли сухим аргоном. Реактор с ампулами вставляли в термостатированную печь и выдерживали 5 ч, непрерывно встряхивая. После выдержки в печи его быстро извлекали и содержимое ампул «замораживали». Охлажденные ампулы разбивали, взвешивали королек металла и анализировали солевую и металлическую

Т а б л и ц а 1

Равновесие индий — расплавленный хлористый цинк при 440 °

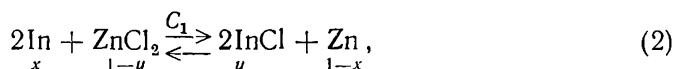
Состав металлической фазы, атом. дол.		Состав солевой фазы, мол. дол.		$C_1 = \frac{x^2(1-y)}{y^2(1-x)}$	$C_2 = \frac{x^2(1-y)^2}{y(1-x)}$	$C_3 = \frac{x(1-y)}{y(1-x)}$	$C_4 = \frac{x^2(1-y)}{y(1-x)}$
$x$	$(1-x)$	$y$	$(1-y)$				
0,9177	0,0823	0,4017	0,5983	37,9342	9,1170	16,6048	15,2382
0,8818	0,1182	0,3491	0,6509	35,1277	7,9820	13,9069	12,2631
0,8801	0,1199	0,3508	0,6412	33,6780	7,5753	13,4238	11,8143
0,8467	0,1533	0,3885	0,6115	18,9506	4,5021	8,6954	7,3624
0,8014	0,1986	0,3818	0,6182	13,7108	3,2361	6,5321	5,2348
0,7669	0,2331	0,3161	0,6839	17,2717	3,7338	7,1191	5,4596
0,6545	0,3455	0,3146	0,6854	8,5844	1,8510	4,1262	2,7006
0,5783	0,4217	0,3114	0,6886	5,6293	1,2071	3,0313	1,7530
0,4131	0,5869	0,2455	0,7545	3,6392	0,6741	2,1627	0,8934
0,3094	0,6906	0,2353	0,7647	1,9128	0,3442	1,4570	0,4508
0,0244	0,9756	0,1504	0,8496	0,0231	0,0030	0,1434	0,0035

фазы. Данные по равновесию в системе индий — расплавленный хлористый цинк приведены в табл. 1.

Для интерпретации полученных результатов по взаимодействию металл — расплавленная соль [3] большинство исследователей использовали уравнение

$$C = \frac{x^{v_1} \cdot (1-y)^{v_2}}{y^{v_3} \cdot (1-x)^{v_4}}, \quad (1)$$

о применимости которого судили по постоянству  $C$ . Уравнение (1) является выражением константы обменной реакции металл — расплавленная соль. Если предположить, что индий переходит в солевую фазу в результате реакции



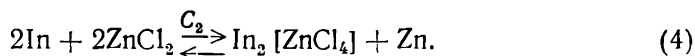
то выражение (1) примет вид

$$C_1 = \frac{x^2(1-y)}{y^2(1-x)}, \quad (3)$$

где  $x$  — атомная доля индия в металлической фазе;  $(1-x)$  — атомная доля цинка;  $y$  — мольная доля хлористого индия;  $(1-y)$  — мольная доля хлористого цинка.

Из табл. 1 следует, что величина  $C_1$  не является постоянной и уменьшается по мере обогащения металлической фазы цинком.

Система хлористый индий — хлористый цинк характеризуется ярко выраженным химическим взаимодействием и образованием конгруэнтно плавящегося соединения  $\text{In}_2[\text{ZnCl}_4]$  и инконгруэнтно плавящегося  $\text{InCl} \cdot 2\text{ZnCl}_2$  [4, 5]. Реакцию взаимодействия индия с хлористым цинком помимо уравнения (2), очевидно, можно представить уравнением



Авторы работы [6] полагают, что индий переходит в солевую фазу в результате реакций

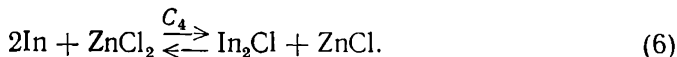
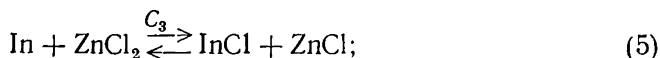


Таблица 2

Результаты рентгенографического исследования соединений  $2\text{InCl} \cdot \text{ZnCl}_2$  и  $\text{InCl}$ 

$2\text{InCl} \cdot \text{ZnCl}_2$				$\text{InCl}$					
$hkl$	$d, \text{Å}$	$hkl$	$d, \text{Å}$	$hkl$	$d, \text{Å}$	$hkl$	$d, \text{Å}$	$hkl$	$d, \text{Å}$
17	4,26	32	2,48	35	5,44	10	2,28	12	1,565
100	4,03	90	2,46	35	5,31	10	2,24	15	1,529
27	3,87	32	2,29	7	4,07	45	2,17	10	1,520
34	3,78	30	2,28	5	3,65	17	2,14	9	1,485
42	3,65	16	2,21	75	3,54	15	2,11	6	1,475
25	3,57	14	2,14	100	3,06	5	2,02	5	1,452
26	3,48	15	2,11	85	3,04	10	1,995	8	1,445
60	3,43	15	2,01	27	2,97	21	1,920	12	1,434
14	3,10	15	1,90	22	2,89	10	1,900	5	1,415
70	3,01	15	1,903	20	2,80	30	1,856	10	1,405
28	2,92	12	1,860	35	2,68	12	1,836	5	1,371
38	2,86	18	1,795	22	2,45	8	1,778	4	1,362
85	2,80	10	1,732	30	2,41	7	1,741	3	1,332
48	2,69	15	1,682	7	2,36	5	1,691	5	1,309
28	2,63			5	2,34	4	1,628	4	1,291
34	2,53			22	2,32	8	1,578		

Таблица 3

Результаты рентгенографического исследования равновесной солевой фазы и соединения  $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{InCl}$ 

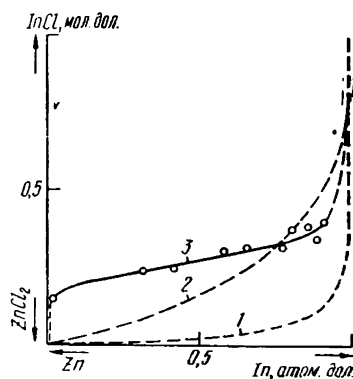
Равновесная солевая фаза			$2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{InCl}$		Равновесная солевая фаза			$2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{InCl}$	
$\theta, \text{град.}$	$d, \text{Å}$	$hkl$	$d, \text{Å}$	$hkl$	$\theta, \text{град.}$	$d, \text{Å}$	$hkl$	$d, \text{Å}$	$hkl$
10,41	5,36	20	5,37	20	28,35	2,04	11	2,04	10
12,22	4,58	45	4,59	49	29,15	1,990	19	1,990	17
14,75	3,80	55	3,80	68	31,25	1,867	13	1,870	19
16,10	3,49	100	3,50	100	32,50	1,803	47	1,804	41
18,17	3,11	46	3,11	43	33,25	1,767	18	1,765	23
19,30	2,93	20	2,93	16	33,47	1,756	11	1,756	15
20,25	2,80	32	2,80	25	35,46	1,670	30	1,670	30
21,05	2,70	54	2,70	50	36,70	1,621	3	1,626	5
22,10	2,57	13	2,58	10	39,0	1,539	5	1,542	4
22,40	2,54	61	2,54	64	41,10	1,473	20	1,474	18
23,65	2,41	12	2,41	11	42,75	1,427	5	1,427	3
24,90	2,30	31	2,30	26	44,55	1,381	6	1,382	5
26,10	2,20	18	2,21	20	46,43	1,337	4	1,335	9
26,95	2,14	10	2,14	10					

Однако анализ полученных данных показывает, что ни для одной из приведенных выше реакций не соблюдается постоянство  $S$ .

Для установления фазового состава солевого расплава помимо химического анализа выполняли рентгенофазовый. Рентгенограммы снимали методом порошка на установке ДРОН-1 с применением  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения. Для защиты от влаги воздуха образцы в сухой камере запрессовывали в кювету и покрывали тефлоновой пленкой. С целью повышения точности расшифровки рентгенограмм образцы перед съемкой отжигали при  $150^\circ$ . Состав солевой фазы определяли, сопоставляя межплоскостные расстояния исследуемых образцов и исходных веществ — хлористого цинка, индия, монохлорида индия, а также сое-

динений  $\text{InCl} \cdot 2\text{ZnCl}_2$  и  $2\text{InCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ . Поскольку в литературе отсутствуют точные данные о межплоскостных расстояниях монохлорида индия и указанных соединений, нами были сняты рентгенограммы этих соединений (табл. 2). Анализ рентгенограмм показал, что образцы солевой смеси состоят главным образом из инконгруэнтно плавящегося соединения  $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{InCl}$  со следами фазы хлористого цинка, других фаз не обнаружено (табл. 3). Наиболее вероятным является переход индия в солевую фазу в результате протекания обменной реакции (2). Соединение  $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{InCl}$  образуется при «замораживании» расплавленной солевой фазы.

Равновесное распределение индия между солевой и металлической фазами: 1, 2 — идеальные кривые при  $C=444,43$  ( $\Delta E=|0,19|\text{В}$ ) и  $C=14,25$  ( $\Delta G=-15,54$  кДж/моль) соответственно; 3 — реальная кривая при  $C \neq \text{const}$ .



Казалось бы, что индий не должен так активно взаимодействовать с хлористым цинком, поскольку он более благородный, по сравнению с цинком, металл. Э. д. с. химической цепи образования  $\text{In}|\text{InCl}|\text{Cl}_2$  при  $450^\circ$  равна 1,439 В, а  $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2|\text{Cl}_2$  — 1,629 В [7].  $\Delta E=|0,19|\text{В}$ . Изменение энергии Гиббса реакции (2) при 713 К, вычисленное по данным [8], составляет +15,538 кДж/моль. Константа равновесия  $C$ , рассчитанная по изменению энергии Гиббса  $\Delta G$  и  $\Delta E$ , составляет соответственно 14,25 и 446,43. Величина константы равновесия свидетельствует о том, что реакция (2) должна идти в сторону выделения более благородного металла — индия. Однако наши экспериментальные данные (см. табл. 1) и данные работы [6] показывают, что металлическая фаза обогащается цинком, а индий переходит в солевую. Если бы система индий — хлористый цинк подчинялась законам, описывающим свойства простейших идеальных смесей, мы получили бы равновесную кривую, показанную на рисунке пунктиром. Реальная кривая равновесия имеет сложный S-образный характер. Очевидно, законы, описывающие свойства простейших идеальных смесей, неприемлемы для данной системы, характеризующейся сильным химическим взаимодействием в солевой фазе, тем более, что нет строгого теоретического обоснования применимости их к конденсированным системам.

В работе [9] предложено анализировать экспериментальные данные по равновесию металл — расплавленная соль, исходя из теоретически строго обоснованного выражения для константы равновесия

$$C = \frac{a_{\text{Me}_1}^{\nu_1} \cdot a_{\text{Me}_2}^{\nu_2}}{a_{\text{Me}_1}^{\nu_1} \cdot a_{\text{Me}_2}^{\nu_2}}, \quad (7)$$

Форму реальной кривой равновесия в системе индий — хлористый цинк можно объяснить как комбинацию нескольких типов модельных кривых, выведенных [9] с учетом изменения активностей компонентов равновесной смеси. При равновесии между металлической и солевой фазами, в данном случае между индием и хлористым цинком, потенциал металлической фазы по отношению к какому-либо электроду сравнения можно представить следующим образом:

$$E_1 = E_{\text{In}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{In}^+}}{a_{\text{In}}}; \quad (8)$$

$$E_2 = E_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}, \quad (9)$$

причем  $E_1 = E_2$ .

После преобразования получим

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{In^+}^2 \cdot a_{Zn}}{a_{In}^2 \cdot a_{Zn^{2+}}} = E_{Zn}^0 - E_{In}^0 < 0. \quad (10)$$

Для того чтобы выполнялось равенство (10), активности In и Zn должны быть больше активностей  $In^+$  и Zn при соответствующих разбавлениях солевой и металлической фаз. При этом индий остается более благородным металлом по отношению к цинку, снимается кажущееся противоречие между характером равновесной кривой и положением металлов в ряду напряжений.

Таким образом, выполненные исследования позволяют предположить, что переход индия в солевую фазу происходит вследствие обменной реакции (2), в результате которой образуется монохлорид индия. Рентгенофазовым анализом полученных солевых смесей помимо инконгруэнтно плавящегося соединения  $2ZnCl_2 \cdot InCl$  и хлористого цинка никаких других соединений и фазы металлического индия не обнаружено. Характер кривой равновесия в системе хлористый цинк — индий можно качественно объяснить, принимая во внимание изменение активностей компонентов равновесной смеси.

Для того чтобы предотвратить переход значительных количеств цинка в металлическую фазу при электрохимическом рафинировании индия в расплавах на основе хлористого цинка, концентрация монохлорида индия в солевой фазе должна быть выше 40 мол. %.

1. Укше Е. А., Букун Н. Г. Растворение металлов в расплавленных галогенидах.— Успехи химии, 1961, 30, вып. 2, с. 243—273.
2. А. с. 531380 (СССР). Способ электролитического рафинирования индия / С. Н. Сутурин, В. Д. Никитина, В. Е. Дьяков, А. Е. Семенов, М. А. Яковлев, Н. С. Гребенников.— Оpubл. в Б. И., 1978, № 25.
3. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов.— М.: Металлургия, 1978.— 248 с.
4. Федоров П. И., Малова Н. С., Воробьева Г. В. Взаимодействие низших хлоридов индия с хлоридами цинка и кадмия.— Журн. неорган. химии, 1970, 15, № 8, с. 2281—2283.
5. Кокоев А. Н., Малюгин А. С., Шерешкова В. И. Диаграмма состояния  $ZnCl_2-InCl$ .— Журн. прикл. химии, 1970, 43, № 3, с. 683—685.
6. Лазарев Н. В., Погорельый А. Д., Суанов А. Е. О растворимости индия в расплавленном хлористом цинке.— Тр. Сев.-Кавк. горно-металлург. ин-та, 1974, вып. 37, с. 83—85.
7. Hammer W. J., Malmberg M. S., Rubin B. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte.— J. Electrochem. Soc., 1956, 103, N 1, p. 8—16.
8. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А. П. Зефирова.— М.: Атомиздат, 1965.— 460 с.
9. Марков Б. Ф. Совместное осаждение металлов на катоде при электролизе расплавов в отсутствие поляризации.— Журн. физ. химии, 1951, 25, № 2, с. 212—220.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
5 июля 1982 г.