

дих розчинів $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ показано немонотонний характер залежності середньої валентності міді від ступеня заміщення (x). Встановлено, що заміщення атома барію на атом лантаніду в $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ приводить до підвищення термічної стабільності кисневої ґратки.

SUMMARY. Polycrystalline samples of $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{S}, \text{Eu}$) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ have been synthesized both by sol-gel and ceramic methods. The structural parameters and oxygen stoichiometry of the obtained compounds were studied. Nonlinear change of superconducting transition temperature T_c with oxygen index was found for Bi-2212 samples. Non-monotone character of dependence of average cooper oxidation state on substitution degree index (x) was shown for the solid solutions $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. It was found that the substitution lanthanide for barium results in the increase of oxygen lattice thermal stability.

1. *Высокотемпературная сверхпроводимость* / Под ред. А.А. Киселева. -Л.: Машиностроение, 1990. -Вып. 1.
2. *Takita K., Akinaga H., Ohshima T.* // *Physica C.*

- 1992. -**191**, № 3—4. -P. 509—514.
3. *Kawano M., Suematsu H., Onda T. et al.* // *Appl. superconductivity.* -1997. -**5**, № 1—6. -P. 119—125.
4. *Yoshizumi M., Nakamura Y., Izumi T. et al.* // *Physica C.* -2001. -**357—360**, -Pt 1. -P. 354—358.
5. *Goodilin E., Limonov M., Ponfilov A. et. al.* // *Ibid.* -1998. -**300**, № 3—4. -P. 250—269.
6. *Sano M., Hayakawa Y., Kumagawa M.* // *Supercond. Sci. technol.* -1996. -**9**, № 6. -P. 478—482.
7. *Черняев С.В., Кудра М.М., Можжев А.П.* // *Журн. неорган. химии.* -1993. -**38**, № 4. -С. 571—576.
8. *Бобылев И.Б., Морычева В.Н., Романов Е.П. и др.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* -1993. -**6**, № 9. -С. 1863—1877.
9. *Бобылев И.Б., Зюзева Н.Л., Дерягина Л.Н.* // *Неорган. материалы.* -2000. -**36**, № 11. -С. 1362—1368.
10. *Оськина Т.Е., Третьяков Ю.Д., Бадун Ю.В.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* -1990. -**3**, № 10. -С. 117—125.
11. *Idemoto I., Fueki K.* // *Physica C.* -1990. -**168**, № 1—2. -P. 167—172.
12. *Hwang N.M., Bahng G.W., Moon H.G.* // *Appl. Phys. Lett.* -1989. -**54**, № 16. -P. 1588—1591.
13. *Kikuchi A. et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1989. -**28**, № 3. -P. L371—373.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 27.10.2003

УДК 541.135.2+546.311+541.123

И.Н. Скрипту

ПОВЕДЕНИЕ ОКСИДА КАДМИЯ В ЩЕЛОЧНО-СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Представлены результаты изучения системы CdO—MeOH ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) методом изотермического насыщения в температурном интервале 673—873 К. Показано, что в данных смесях при растворении оксида кадмия образуются суспензии. Установлено влияние температуры и природы растворителя на поведение CdO в расплавах гидроксидов щелочных металлов.

Ионные расплавы широко используются в металлургии. Одна из сфер применения щелочных расплавов — рафинирование тяжелых цветных металлов (олова, свинца, индия и др.) [1]. Поэтому значительный интерес представляют сведения о реакциях металлов и их соединений, в частности оксидов, с расплавленными электролитами. Работ, посвященных изучению данного вопроса, недостаточно для теоретического объяснения процессов, которые протекают в ваннах рафинирования [2—4].

Цель данной работы — изучить поведение оксида кадмия CdO в щелочных и щелочно-солевых расплавах. Для решения поставленной за-

дачи были проведены эксперименты с использованием методов изотермического насыщения, дериватографии, рентгенофазового анализа.

В экспериментах использовали гидроксиды щелочных металлов квалификации ч.д.а., предварительно обезвоженные при 550—600 °С в течение 3—4 ч. Концентрацию оксида кадмия в расплаве определяли по содержанию в нем кадмия методами фотоколориметрии и атомно-абсорбционной спектрофотометрии [5]. Изотермическое насыщение проводили в расплавах индивидуальных щелочей, эвтектике NaOH—KOH , а также смеси гидроксида натрия с хлоридами щелочных металлов в темпе-

© И.Н. Скрипту, 2005

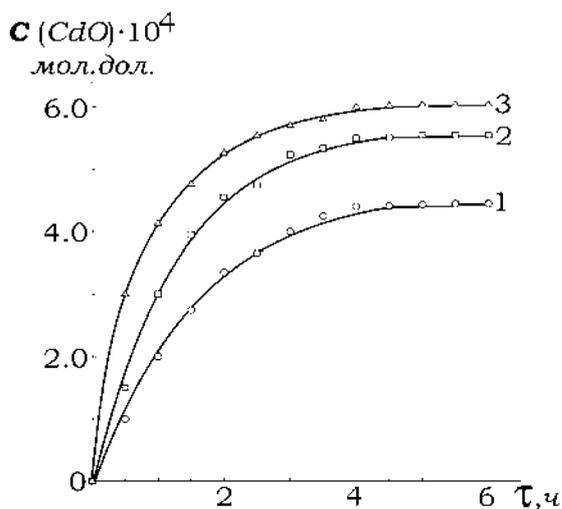


Рис. 1. Зависимость содержания оксида кадмия в расплавленных системах NaOH—CdO (1) и KOH—CdO (2) от времени изотермической выдержки.

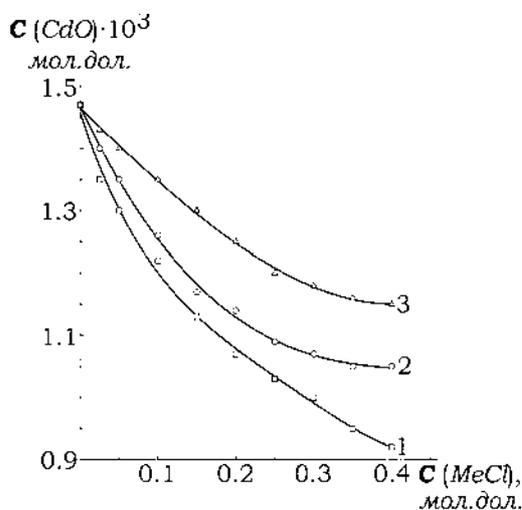


Рис. 2. Температурная зависимость содержания оксида кадмия в расплавленных LiOH (1); NaOH (2); KOH (3); 0.5 KOH—0.5 NaOH (4).

ратурном интервале 673—773 К по методике, описанной ранее в работах [6, 7]. Время, необходимое для изотермической выдержки расплава, определяли экспериментально (рис. 1). Как показали наши опыты, при 4–5-часовой выдержке в системе устанавливается динамическое равновесие.

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2, с ростом температуры содержание оксида кадмия в расплавленной системе оксид кадмия—щелочь снижается. Это объясняется

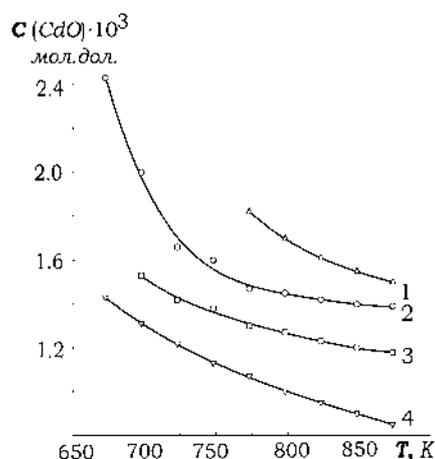


Рис. 3. Зависимость содержания оксида кадмия в гидроксидно-солевых расплавах при 773 К: NaOH—LiCl (1); NaOH—NaCl (2); NaOH—KCl (3).

тем, что образующиеся системы представляют собой суспензии. Подтверждением этому являются следующие факты. В луче яркого света, направленного в расплав, можно наблюдать частички нерастворенного вещества. Снижение содержания CdO с ростом температуры расплава согласуется с изменением вязкости последнего (табл. 1).

В ряду электролитов LiOH—NaOH—KOH—0.5KOH—0.5NaOH при одной и той же температуре содержание оксида кадмия уменьшается. Это также объясняется тем, что в указанном ряду вязкость снижается.

Для определения природы взвешенных частиц были проведены рентгенофазовые и деривационные анализы.

Т а б л и ц а 1

Корреляция между растворимостью оксида кадмия в щелочах и вязкостью растворителя

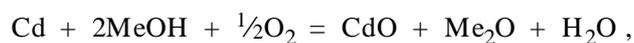
T, K	$\eta \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с} [1]$	$C(\text{CdO}) \cdot 10^3, \text{мол. дол.}$	T, K	$\eta \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с} [1]$	$C(\text{CdO}) \cdot 10^3, \text{мол. дол.}$
NaOH			KOH		
673	2.8	2.48	673	—	—
723	2.2	1.66	723	1.7	1.42
773	1.8	1.47	773	1.3	1.30
823	2.5	1.42	823	1.0	1.23
873	—	—	873	0.8	1.18

вагографические исследования данных систем. На рентгенограммах обнаружено присутствие только гидроксида щелочного металла и оксида кадмия. Дериватограммы подтверждают отсутствие химического взаимодействия между компонентами CdO и NaOH. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при растворении оксида кадмия в расплавах щелочей образуются суспензии оксида кадмия.

Одна из задач данной работы — это определение истинной растворимости оксида кадмия в расплавах щелочей. Мы предположили, что в случае получения CdO в системе должны образовываться истинные растворы. Образование CdO в расплаве возможно в таких системах: MeOH—CdGal₂, MeOH—Cd. В случае первой системы термодинамически возможна реакция



во втором случае термодинамически возможен ряд реакций, приводящих к образованию оксида кадмия:



В качестве примера первой системы нами изучена растворимость оксида кадмия в расплаве гидроксида натрия, насыщенном хлоридом кадмия. По данным рентгенофазового анализа в расплаве присутствуют NaOH, CdO, NaCl. Визуальные наблюдения показали, что и в этом случае образуются суспензии. Сравнение полученных данных по содержанию оксида кадмия в смеси NaOH—CdCl₂ (табл. 2) с данными для расплавов системы гидроксид натрия—хлорид натрия—оксид кадмия, для которой характерно образование суспензий, подтвердило визуальные наблюдения. Таким образом, использование смесей галогенид кадмия—гидроксидный расплав не дает возможности определить истинную растворимость CdO.

В расплавленных системах гидроксид натрия (калия)—металлический кадмий по данным рентгенофазового анализа на поверхности расплавленного металла образуется пленка его оксида, которая частично растворяется в щелочи. Визуально образование суспензий не обнаруживается, поэтому мы по-

Т а б л и ц а 2

Содержание оксида кадмия в расплавах NaOH—CdCl₂ и NaOH—NaCl—CdO

Расплав	Содержание CdO, мол.дол.·10 ³ при T, К			
	673	723	773	823
NaOH—NaCl(0.2)—CdO	1.44	1.11	1.05	1.00
NaOH—CdCl ₂	1.46	1.10	1.08	1.01

лагаем, что данные растворы являются истинными. Для таких систем было проанализировано изменение концентрации оксида кадмия во времени и по величинам концентрации насыщенного раствора определена растворимость CdO.

Скорость растворения оксида кадмия определяли следующим образом. В расплав при фиксированной температуре вносили металлический кадмий, который расплавлялся и оседал на дно тигля. Поверхность металла покрывалась коричневой пленкой оксида. Через определенные промежутки времени отбирались пробы расплава для анализа на содержание кадмия. Насыщенным раствором считали при совпадении содержания оксида в нескольких последовательно отобранных пробах. Результаты эксперимента представлены в табл. 3 и на рис. 4.

Как видно из рис. 4, концентрация оксида кадмия в изученных расплавах MeOH—Cd увеличивается со временем, достигая состояния насыщенного раствора. Содержание CdO в таких системах возрастает с увеличением температуры (табл. 3), а температурная зависимость удовлетворительно описывается уравнением Шре-

Т а б л и ц а 3

Растворимость оксида кадмия в расплавах щелочей

Расплав	Растворимость CdO, мол.дол.·10 ⁴ при T, К						
	723	748	773	798	823	848	873
NaOH	4.46	4.83	5.22	5.56	5.94	6.31	6.72
KOH	5.55	5.91	6.34	6.79	7.21	7.58	8.05
0.5NaOH—0.5KOH	6.04	6.43	6.84	7.30	7.71	8.14	8.40

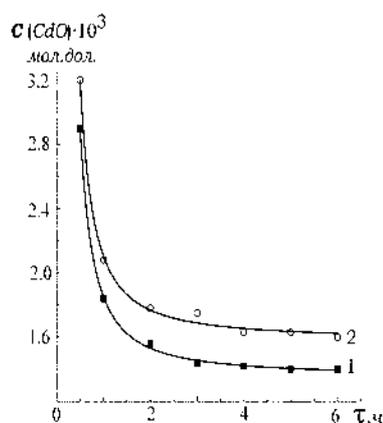


Рис. 4. Зависимость содержания оксида кадмия в расплавах NaOH—Cd (1); KOH—Cd (2); (0.5NaOH—0.5KOH)—Cd (3) от времени при 723 К.

дера—Ле-Шателье в виде: $\ln C = A + B/T$, где A и B — постоянные. Используя метод наименьших квадратов, мы получили такие уравнения:

$$\text{для NaOH} \quad \ln C = -5.35 - 1710/T,$$

$$\text{для KOH} \quad \ln C = -5.32 - 1572/T,$$

$$\text{для 0.5NaOH—0.5KOH} \quad \ln C = -5.43 - 1430/T.$$

В ряду расплавов NaOH — KOH — 0.5NaOH — 0.5KOH растворимость CdO возрастает. Это объясняется тем, что в данном ряду усиливаются основные свойства растворителя. Таким образом, нами определена растворимость окси-

да кадмия, установлено, что при внесении оксида в расплав образуются суспензии.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати дослідження систем CdO—MeOH (Me = Li, Na, K) методом ізотермічного насичення в температурному інтервалі 673—873 К. Показано, що в даних сумішах при розчиненні оксиду кадмію утворюються суспензії. Встановлено вплив температури та природи розчинника на поведінку CdO у расплавах гідроксидів лужних металів.

SUMMARY. In the paper, the results of investigation of the CdO—MeOH (Me = Li, Na, K) systems by isothermal saturation of temperature range 673—873 K has been presented. It has been shown in these mixtures the suspension are formed. It has been determined the influence of temperature and nature of solvent on behaviour of CdO in molten alkali metal hydroxides.

1. Зарубицкий О.Г. Очистка металлов в расплавах щелочей. -М.: Металлургия, 1981.
2. Чижиков Д.М. Металлургия тяжелых цветных металлов. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1948.
3. Ловчиков В.С. Щелочное рафинирование свинца. -М.: Металлургия, 1964.
4. Зарубицкий О.Г., Салабай О.А. // Журн. прикл. химии. -1970. -43, № 9.—С. 2088—2090.
5. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. -М.: Наука, 1973.
6. Скриптур И.Н., Зарубицкий О.Г. // Журн. неорган. химии. -2000. -45, № 9. -С. 1592—1594.
7. Скриптур И.Н., Бильченко М.Н., Зарубицкий О.Г. // Расплавы. -2001. -№ 3. -С. 68—74.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 24.01.2004

УДК 541.135

В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник

РАВНОВЕСИЯ ИОНИЗАЦИИ HCl В РАЗБАВЛЕННЫХ СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Произведен расчет многостадийного процесса ионизации HCl в *n*-спиртах — от метилового до октилового — при 25 °С с использованием экспериментальных и расчетных констант ряда стадий. В основу расчета положена схема ионизации кислот Н.А. Измайлова, дополненная стадиями конверсии КИП в РИП и диссоциации РИП на ионы.

Вопрос об образовании и состоянии ионов в растворе относится к фундаментальным проблемам химии и не потерял своего значения и сегодня. Образование ионов в растворе при растворении вещества КА в растворителе М (кро-

ме реакций окисления—восстановления) может происходить в результате либо ион-молекулярных взаимодействий (ионофоры), либо специфических межмолекулярных взаимодействий (ионогены) между полярными молекулами рас-

© В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, 2005