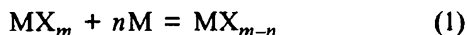


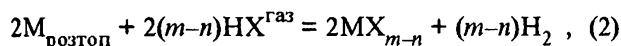
УТВОРЕННЯ, ІСНУВАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ СПОЛУК МЕТАЛІВ НИЖЧИХ СТУПЕНІВ ОКИСНЕННЯ В РОЗТОПЛЕНОМУ СТАНІ

На основі аналізу різноманітних даних про будову, властивості, енергетичний баланс утворення запропоновано критерій, який дозволяє прогнозувати кінцевий результат взаємодії метал—розтоплена сіль та сполуки, які при цьому утворюються. Запропонований критерій дає наукове обґрунтування розмаїттю нестехіометричних сполук металів нижчих ступенів окиснення. На прикладі сполук вісмуту, галію, індію нижчих ступенів окиснення показано перспективи їхнього використання для регенерації металів із багатокомпонентних композицій різного функціонального походження та призначення. Такі сполуки забезпечують високий ступінь вилучення та очистки кольорових металів при низьких питомих витратах реагентів та електроенергії.

Здатність металів утворювати сполуки різних ступенів окиснення, зокрема в розтопленому стані, привертає увагу багатьох дослідників [1–26]. За певних умов такі сполуки можна отримати в результаті взаємодії між розтопленими компонентами



або



де M^{m+} , $M^{(m-n)+}$ — іони металів вищого та нижчого ступенів окиснення відповідно; $X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$. Як в першому, так і в другому випадку утворені сполуки MX_{m-n} знаходяться в рівновазі з металами, що їх утворюють. За таких умов вони часто мають нестехіометричний склад. Наприклад, сполуки вісмуту, індію, галію (табл. 1). Аналіз результатів спектральних, термодинамічних, електрохімічних та інших досліджень, зокрема вивчення магнітної сприйнятливості [1–15, 26], показує, що в переважній більшості випадків утворюються не прості однозарядні іони металів, а сполуки кластерного типу. Про відсутність неспареного електрона свідчить діамagnetизм розтопів сполук вісмуту та кадмію нижчих ступенів окиснення [10, 26].

На основі аналізу наявного експериментального матеріалу було запропоновано [18, 19] взаємодію (1) та розмаїття сполук, які при цьому утворюються, описувати, співставляючи енергетичні затрати на сублимацію, іонізацію металу до різних ступенів окиснення та виграш енергії від сольватації утворених іонів та електронів

$$\Delta H_{\text{субл.М}} + \Delta G_{\text{іон.М}} \geq \Delta G_{\text{сольв.М}}^+ + \Delta G_{\text{сольв.е}}^- \quad (3)$$

де $\Delta H_{\text{субл.М}}$ — ентальпія сублимації металу (при збереженні атомарної будови $\Delta H_{\text{субл.М}} = \Delta H_{\text{крис.грат.М}}$); $\Delta G_{\text{іон.М}}$, $\Delta G_{\text{сольв.М}}^+$, $\Delta G_{\text{сольв.е}}^-$ — вільна енергія іонізації металу, сольватації катіону та сольватації електрону відповідно.

Можливі три випадки енергетичного балансу взаємодії (1).

Перший, — коли енергетичний виграш від сольватації утвореного катіону та електрону перевищують витрати на сублимацію та іонізацію металу (сума правої частини нерівності (3) більша за суму лівої). В цьому випадку утворюються іонно-електронні розтопи [18]. За такою схемою

Т а б л и ц я 1

Ідентифіковані іони нижчих ступенів окиснення деяких металів

Іон	Електронна структура	Ідентифіковані іони в розтопах
Bi^{3+}	$5d^{10}6s^2$	Bi^{3+} [1, 2]
Bi^+	$5d^{10}6s^26p^2$	Bi^+ [3], [7] Bi^{4+} [3], [7], Bi^{5+} [8], Bi^{5+} [5, 11], Bi^{4+} [11], Bi^{2+} [6], Bi^{5+} [9], Bi^{12+} [9]
In^{3+}	$4d^{10}$	In^{3+} [47, 48]
In^{2+}	$4d^{10}5s^1$	In^{2+} [47, 48]
In^+	$4d^{10}5s^2$	In^+ [47, 48] In^{7+} , In^{3+} , In^{4+} , In^{5+} [48]
Ga^{3+}	$3d^{10}$	Ga^{3+} [47, 48]
Ga^{2+}	$3d^{10}4s^1$	Ga^{2+} [47, 48]
Ga^+	$3d^{10}4s^2$	Ga^+ [47, 48] Ga^{7+} [48]

взаємодіють, наприклад, лужні метали з власними галогенідами в розтопленому стані [27].

Другий, — коли виконується зворотня нерівність

$$\Delta H_{\text{субл.М}} + \Delta G_{\text{іон.М}} > \Delta G_{\text{сольв.М}}^+ + \Delta G_{\text{сольв.е.}}^- \quad (4)$$

За такою схемою взаємодіють галогеніди деяких неперехідних металів, наприклад вісмут, кадмій, тощо [19]. В цьому випадку результатом взаємодії (1) є так звані іон-сольватні угруповання типу $[mM^0 \cdot M^{n+}]$. Збільшення температури має сприяти розкладу таких сполук. Виконані дослідження [28] підтверджують справедливість такого висновку. Залежність кількості атомів вісмуту (m), координованих навколо тривалентного іону вісмуту, від температури наведено нижче:

m , г-атом	1.4	0.8	0.5	0.4	0.25
T , °C	300	330	350	400	460

На стійкість сполук такого типу впливає також іонний склад оточуючого середовища. Встановлено [28], що в присутності сторонніх іонів стійкість таких сполук у розтопленому стані зменшується, при цьому спостерігається така закономірність: чим менша поляризуюча сила ne/r^2 стороннього катіону солі розчинника, тим менша кількість металу координується навколо катіону, який утворює сольватний комплекс. Далі приводимо залежність кількості атомів вісмуту (m), координованих навколо тривалентного іону вісмуту, від природи розчинника (співвідношення між сольовою та металічною фазами 1:1, $t = 400$ °C):

Сіль-розчинник, 20 % (мол.)	LiCl	NaCl	KCl
m , г-атом	0.5	0.4	0.2

Такі ж висновки зроблені авторами роботи [13]. Це можна пояснити тим, що із зменшенням поляризуючої сили катіонів лужних металів закомплексованість іонів тривалентного вісмуту аніонами хлору з утворенням $[\text{BiCl}_4]^-$ більша, що перешкоджає утворенню іон-сольватних угруповань типу $[m\text{Bi}^0 \cdot \text{Bi}^{3+}]$.

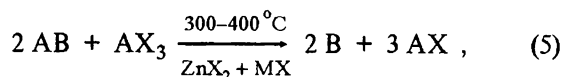
І, нарешті, третій випадок, коли виграш енергії від сольватації катіону та електрону достатній лише для того, щоб компенсувати енергетичні витрати на сублімацію металу та його іонізацію саме до найнижчого (однорядного) ступеня окиснення. В цьому випадку утворюються прості однорядні катіони (індій, галій, тощо).

Дослідження взаємодії (1), сполук металів нижчих ступенів окиснення, умов їхнього утворення та існування, а також фізико-хімічних

властивостей має не тільки фундаментальне наукове значення, а й практичне застосування. Здатність галоїдних сполук металів вищих ступенів окиснення до взаємодії з одноіменними металами відкриває привабливі перспективи регенерації деяких рідкісних та розсіяних елементів із сполук різного функціонального призначення та походження.

Добре відомо [29], що при виготовленні широко розповсюджених напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ (де $A = \text{In, Ga}$; $B = \text{P, Sb, As}$), які є основою переважної більшості сучасної радіоелектронної техніки як побутового, так і промислового призначення, вихід високоякісної продукції (що відповідає функціональним вимогам) не перевищує 10 %, тобто до 90 % цих сполук потрапляє у відходи. Вміст індію та галію в них складає 48.5—78.7 %, в той час як у природній сировині він не перевищує десятих долей проценту. Крім того, в процесі виготовлення власне напівпровідникових пристроїв ще 50 % (від тих 10 %) потрапляє у відходи. На сьогоднішні раціональних методів переробки такої сировини немає. Відомі методи [29] є багатостадійними, вимагають високих питомих витрат реагентів та електроенергії, не забезпечують високий ступінь вилучення індію та галію, їхню чистоту, часто супроводжуються утворенням легких токсичних речовин (арсін, стибін, фосфін).

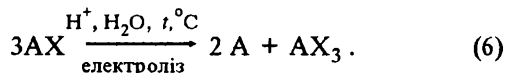
Виконані дослідження [30, 31] показали, що за допомогою реакції (1) можна досить ефективно вилучати індій та галій із сполук типу $A^{III}B^V$ та сплавів на їхній основі:



де $\text{ZnX}_2 + \text{MX}$ — легкоотпакі суміші на основі галогенідів цинку та лужних металів. Галогенід цинку та його суміші з галогенідами лужних металів завдяки особливостям своєї будови та кислотно-основним властивостям є добрими стабілізаторами сполук одновалентного індію [28]. Ступінь вилучення індію та галію в межах похибки експерименту відповідає теоретичному.

Взаємодія (5) забезпечує селективне вилучення бажаного компонента в сольову фазу. Супутні домішки, як правило, не приймають в ній участі. Це дозволяє здійснювати досить глибоку очистку металів, що вилучаються. Привабливість такого методу полягає в тому, що за певних умов (в присутності води, іонів водню, при відповідній температурі чи електрохімічному окисненні, тощо) реакція (5) може протікати у зворотньому напрямку і сполуки індію та галію або інших

металів нижчих ступенів окиснення, що утворилися, можна розкласти на вільний метал та вихідну сполуку з вищим ступенем окиснення



Регеновані таким чином сполуки вищих ступенів окиснення використовують повторно для вилучення відповідних металів. Таким чином зменшуються питомі витрати реагентів на рекуперацію. Реакції (1), (5), (6) покладені в основу отримання високочистого індію [29—31], галію [32, 33], а також вилучення та очистки алюмінію [34]. При температурах вищих за 1150 °С трихлорид алюмінію взаємодіє з алюмінієм, що міститься у сплавах чи сумішах, переводячи його у сполуки нижчих ступенів окиснення. При охолодженні такі сполуки розкладаються на алюміній та трихлорид алюмінію.

Друга приваблива особливість сполук нижчих ступенів окиснення полягає в тому, що вони мають досить високий електрохімічний еквівалент у порівнянні із сполуками вищих ступенів окиснення. Чим нижчий ступінь окиснення, тим вищий електрохімічний еквівалент, а значить, тим вища продуктивність електрохімічного процесу. Виконані дослідження показали [35], що можна створити такі умови, при яких масообмін між електродами реалізується за рахунок сполук нижчих ступенів окиснення, наприклад, одновалентних сполук індію та галію [36, 37].

За даними хімічного аналізу вміст індію в синтезованих згідно з реакцією (2) хлоридних сполуках відповідає 76.0—76.5 % (мас.), що дозволяє ідентифікувати їх як монохлорид індію $InCl$. За вмістом галію (49.2—49.8 % (мас.)) синтезовані сполуки мають відповідати формулі $GaCl_2$. У монохлориді галію теоретичний вміст його сягає 66.3 % (мас.). Здавалося б, що в цьому випадку будуть синтезовані сполуки із ступенем окиснення +2. Але при обрахунку середньої валентності за даними кулонометричного аналізу при електролізі в комірці з розтопленими галієвими чи індієвими електродами виявилось, що вона в обох випадках відповідає величині +1 (в межах похибки експерименту). Обрахунки вели за формулою

$$n = \frac{AQ}{\Delta mF}, \quad (7)$$

де n — ступінь окиснення; A — атомна маса; Q — кількість пропущеної електрики; Δm — втрати маси на катоді чи аноді; F — число Фарадея. Інтервал густин струму 0.1—1.0 А/см².

Таким чином, можна зробити висновок, що в масообміні між електродами приймають участь головним чином однозарядні катіони. Сполуці індію відповідає формула $InCl$, а сполуці галію — $Ga[GaCl_4]$. Дослідження дигалогенідів галію методами спектроскопії комбінаційного розсіювання, рентгеноструктурного аналізу [21, 23] підтверджують існування комплексних сполук саме такого типу. Формальні дигалогенідні сполуки галію є прикладом стабільного співіснування іонів різних ступенів окиснення в комплексній сполуці, в якій тривалентні іони утворюють внутрішню координаційну сферу, а одновалентні — координуються в зовнішній.

Можливість реалізації масообміну між електродами за допомогою сполук найнижчих ступенів окиснення дає змогу втричі збільшити вихід за струмом таких металів, як індій та галій. Нижче наводимо електрохімічні еквіваленти сполук індію та галію різних ступенів окиснення:

Сполука металів	індій (+3)	індій (+1)	галій (+3)	галій (+1)
Електрохімічний еквівалент, г-атом-год	1.43	4.28	0.87	2.61

Для практичної реалізації електрохімічних процесів за участю сполук індію нижчих ступенів окиснення було розроблено принципово новий метод електролізу — так званий тонкошаровий електроліз у розтопах [38, 39].

Суть методу полягає в тому, що електроліз ведуть через тонкі пористі термостійкі діелектричні матеріали, які завдяки силам поверхневого натягу не пропускають через себе розтоплені метали. Міжелектродна відстань при такому електролізі дорівнює товщині діафрагми і складає величину порядку 0.5—1.0 мм. Кількість електроліту, що міститься в порах діафрагми, є достатньою для забезпечення стійкого масообміну між електродами без короткого замикання при густині струму до 10000 А/м². Як діафрагми використовують пористі кремнеземні або базальтові матеріали. Електроліз при дуже малих міжелектродних відстанях дозволяє суттєво зменшити питомі витрати електроенергії та електроліту, а особливості масообміну через пористі матеріали — зменшити перенос домішок з аноду на катод [38, 39]. Порівняльна характеристика очистки індію тонкошаровим та звичайними методами наведена в табл. 2, 3.

Переваги такого методу регенерації індію над відомими виявились настільки вагомими, що він досить швидко був реалізований у промислових масштабах на Челябінському електролітно-цин-

Таблиця 2

Перенос домішкових металів з аноду на катод при звичайному та тонкошаровому електролізі ($i = 1600 \text{ А/м}^2$, $t = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, вміст домішок в анодному металі, % (мас.): Pb — 0.3; Sn — 0.02; Cu — 0.02; Ni — 0.01)

Домішкові метали	Вміст домішок в катодному металі (%) при електролізі	
	звичайному *	тонкошаровому **
Свинець	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Олово	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Мідь	$1 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
Нікель	$1 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$

* Міжелектродна відстань 0.10, ** $5 \cdot 10^{-4}$ м.

Таблиця 3

Порівняльна характеристика різних методів електрохімічного рафінування індію

Показники	Метод рафінування		
	у водних електролітах	електроліз в розтопах	
		звичайний	тонкошаровий
Питомі витрати електроенергії, кВт·год/кг індію	1.2—1.4	2.5—2.9	1.2—2.5
Продуктивність, кг/кВт·год	1.2—1.3	4.0—4.1	4.0—4.1
Маса електроліту : маса очищеного індію за добу	90.0—100.0	7.0—8.0	0.01—0.02
Маса металу, необхідна для запуску : маса очищеного індію за добу	27—31	8—10	6—10

ковому заводі — одному з найбільших виробників індію в світі [40].

Особливості формування та природа утворення сполук типу $[mM^0 \cdot M^{n+}]$ (вісмут, кадмій) обумовлюють також особливості їхньої поведінки при електролізі, зокрема при тонкошаровому.

Перші спроби виділити вісмут електролізом із розтопу хлориду вісмуту були невдалими, бо вісмут, що виділявся, розчинювався у власному хлориді [1]. Пізніше вдалось [16, 17] вилучити вісмут з виходом за струмом 93—98 %, але вже із розтопленої суміші хлориду вісмуту і лужних металів. Це ще раз підтверджує справедливості того, що умови формування та склад сполук зазначеного вище типу залежать від складу реакційного середовища. Дійсно, в розтопі ін-

дивідуального трихлориду вісмуту кількість аніонів хлору недостатня для повної закомплексованості іонів Bi^{3+} , в результаті чого утворюються сполуки типу $[m\text{Bi}^0 \cdot \text{Bi}^{3+}]$. В присутності хлоридів лужних металів утворюються, як було відмічено вище, комплексні аніони $[\text{BiCl}_4]^-$, які перешкоджають утворенню іон-сольватних угруповань $[m\text{Bi}^0 \cdot \text{Bi}^{3+}]$, а значить, розчиненню металічного вісмуту.

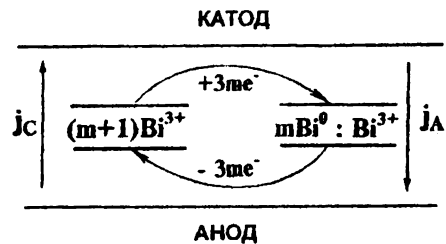
При розділенні сплавів свинцю та вісмуту методом тонкошарового електролізу було відмічено, що після повного вилучення свинцю масообмін між електродами практично не відбувається (табл. 4).

Із наведених даних видно, що приріст маси металу на катоді і втрати на аноді значно менші, ніж того вимагає закон Фарадея.

Потрібно відзначити, що при звичайному електролізі з великими об'ємами розтопленого електроліту в присутності сполук вісмуту різних ступенів окиснення як катодний, так і анодний вихід його за струмом перевищує теоретичний з розрахунку на тривалентні сполуки [15, 41].

Таку поведінку вісмуту можна пояснити, взявши до уваги його здатність утворювати сполуки нижчих ступенів окиснення. В тонкому шарі електроліту на електродах, що знаходяться в безпосередній близькості один від одного, відбувається перезаряд іонів різних ступенів окиснення. Такі електродні реакції, як відомо, не супроводжуються масообміном між електродами. При тонкошаровому електролізі, на відміну від звичайного об'ємного, можливі такі умови, коли потік іонів вищого ступеня окиснення на катод дорівнює потоку іонів нижчих ступенів окиснення на анод. Це і обумовлює елімінацію масообміну між електродами. Схема, що ілюструє розподіл потоків іонів вісмуту різних ступенів окиснення, приведена на рисунку.

Елімінація масопереносу вісмуту з аноду на катод не впливає на перенос розчинених в них металів з більш електронегативним потенціалом. Виявлене явище в сукупності з такими власти-



Розподіл потоків іонів вісмуту різних ступенів окиснення між електродами при тонкошаровому електролізі.

Перенос свинцю та вісмуту з аноду на катод при тонкошаровому електролізі ($t = 410^\circ\text{C}$)

Густина струму, $i \cdot 10^3, \text{A/m}^2$	Маса компонентів анодного сплаву, $\text{кг} \cdot 10^3$		Кількість пропущеної електрики, А·год	Теоретична зміна маси електроду в розрахунку на Pb	Експериментальне зменшення маси аноду, $\text{кг} \cdot 10^3$	Експериментальний приріст маси катоду, $\text{кг} \cdot 10^3$
	вісмуту	свинцю				
1.0	100.0	—	1.5	5.79	—	—
1.8	134.3	—	1.5	5.79	—	0.08
2.0	134.3	1.7	1.5	5.79	1.79	1.77
2.0	134.3	5.0	1.9	7.33	5.20	5.05
4.6	222.5	27.5	8.0	30.88	27.80	27.70

востями вісмуту, як найбільш позитивний по відношенню до цілого ряду кольорових металів (індій, свинець, олово, мідь, срібло, сурма, тощо) потенціал, відносно низька температура топлення взяте за основу багатьох процесів регенерації кольорових металів.

Суть розроблених процесів полягає в тому, що багатокомпонентні сплави чи чорновий метал розчиняють у розтопленому вісмуті, з якого потім селективно при анодній поляризації вилучають бажаний компонент. Вісмут при цьому не приймає участі в процесах масообміну, а його сполуки різних ступенів окиснення регулюють частку струму, що використовується на перенос електро-негативного компоненту.

Порівняльна характеристика регенерації вісмуту за умов використання сполук нижчих ступенів окиснення приведена в табл. 5.

Відомо [41], що при звичайному об'ємному електролізі в хлоридних розтопах по мірі вилучення електронегативних металів вісмут забруднюється домішками хлору. Його концентрація в залежності від умов та тривалості електролізу може сягати 5—6%. Це відбувається внаслідок взаємодії (1) та розчинення сполук, які утворились у металічній фазі. При тонкошаровому електролізі забруднення хлором значно менше завдяки дуже малим об'ємам електроліту, який використовують при рафінуванні [25]. Показники електрохімічної регенерації вісмуту методом тонкошарового електролізу приведені в табл. 6.

Вісмут є наочним прикладом того, що нехтувати взаємодією (1) при виборі оптимальних умов електролітичного вилучення металів не можна, бо в залежності від умов електролізу його результат, як було показано вище, може бути і позитивним, і негативним. Реакцією (1) до певної міри обумовлені ускладнення, що спостерігаються

Таблиця 5

Порівняльна характеристика регенерації вісмуту звичайним та тонкошаровим електролізом в розтопах

Параметри процесу	Метод електролізу	
	звичайний	тонкошаровий
Питомі витрати електроенергії, кВт·год/кг вісмуту	0.09—0.12	0.03—0.04
Питомі витрати електроліту, кг/кг вісмуту	1.5—2.0	0.03—0.05
Втрати вісмуту при електролізі, %	10—15	<1.5
Максимальна густина струму, A/m^2	1000	2000

Таблиця 6

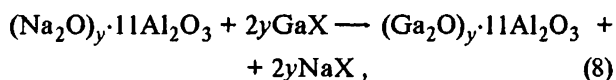
Електрохімічна регенерація вісмуту методом тонкошарового електролізу в розтопах ($i = 2000 \text{ A/m}^2, t = 410^\circ\text{C}$)

Кількість пропущеної електрики, А·год	Вміст домішок у вісмуті, %				Втрати вісмуту на аноді, %
	Pb	Ag	Cu	Cl	
0	7.0	0.20	0.01	—	—
2.33	0.43	0.19	0.0009	—	—
2.56	0.23	0.18	0.0005	0.08	1.1
2.80	0.04	0.15	0.00007	0.32	1.2
3.38	0.007	0.10	0.00002	0.79	1.3
3.97	0.0004	0.07	0.00002	0.81	1.5

при електролітичному вилученні із розтопів деяких тугоплавких металів, таких як титан, ніобій, тантал тощо. Вилучення цих металів потрібно

робити із сполук такого ступеня окиснення, який знаходиться у рівновазі з металічною фазою. Для цього розтоплені суміші, якщо вони містять сполуки відповідних металів у вищих ступенях окиснення, потрібно обробляти одноіменними металами.

В останні роки в різних електрохімічних процесах широке застосування отримали тверді електроліти на основі β -глинозему [42, 43]. Цей матеріал має високу іонну провідність. Іонна провідність β -глинозему при 350 °С може бути такою ж високою, як провідність водних електролітів. Для β -глинозему існує також можливість зворотнього ізоморфного заміщення катіонів натрію на інші катіони без суттєвого спотворення основних фрагментів його будови [44, 45]. В сполуці $(\text{Na}_2\text{O})_y \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ($y = 1.15\text{—}1.30$) іони натрію можна замінити зокрема на іони одновалентного галію [45, 46]:



де X — галогенідні іони. В даному випадку β -глинозем певною мірою виконує роль стабілізатора сполук галію нижчих ступенів окиснення. Використання β -глинозему, модифікованого катіонами одновалентного галію, як діафрагми для розділення електродів при тонкошаровому електrolізі, повинно перешкоджати переносу супутніх домішкових металів з аноду на катод, а значить, сприяти підвищенню якості очистки галію при рафінуванні.

Таким чином, особливості масообміну через пористі діафрагми із β -глинозему, модифікованого катіонами металів нижчих ступенів окиснення, повинні не тільки інтенсифікувати масообмін між електродами, але й забезпечувати кращу якість очистки від супутніх домішок. Виконані дослідження [46, 47] підтверджують справедливність такого висновку. Тонкошаровий електrolіз із діафрагмою з β -глинозему, модифікованого катіонами одновалентного галію, дозволяє отримувати метал чистотою 99.9999 % з виходом за струмом, близьким до теоретичного. Не виключено, що високу ефективність рафінування забезпечує також здатність сполук одновалентного галію проявляти властивості сильних відновників [48]. Домішки металів з більш позитивним по відношенню до галію потенціалом (мідь, вісмут, свинець, срібло, олово, тощо) можуть відновлюватись катіонами одновалентного галію:



Паралельно реакції (9) протікає реакція обміну



За рахунок реакцій (9), (10) вірогідність переходу домішок із аноду в електролітний шар при анодній поляризації зменшується. Домішки металів з більш негативним потенціалом (алюмінію, магнію, цинку) в електролітному шарі утворюють комплексні аніони типу $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{MgCl}_4]^{2-}$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, які не приймають участі в масообміні між електродами, але сприяють стабілізації іонів одновалентного галію, координуючи їх у зовнішній сфері комплексу.

Далеко не повний огляд сполук металів нижчих ступенів окиснення, особливостей їхнього утворення, існування та інших властивостей показує, що вони відкривають привабливі перспективи для регенерації різноманітних металів із багатоконпонентних композицій різного функціонального походження та призначення.

РЕЗЮМЕ. На основі аналізу різноманітних даних про структуру, властивостях, енергетичному балансе утворення пропонується критерій, який дозволяє прогнозувати кінцевий результат взаємодії метал—растворенная соль и соединения, которые при этом образуются. Предложенный критерий дает научное обоснование многообразию нестехиометрических соединений металлов низших степеней окисления. На примере соединений висмута, галлия, индия низших степеней окисления показана привлекательность и перспективы их использования для регенерации металлов из многокомпонентных композиций различного функционального происхождения и назначения. Такие соединения обеспечивают высокую степень извлечения и очистки цветных металлов при низких удельных расходах реагентов и электроэнергии.

SUMMARY. A formation criterium, which permits one to predict the final result of interaction between molten metal and its molten salt and compounds formed has been proposed on the basis of analysis of numerous data about structure, properties and energy balance. The proposed criterium provides scientific basis for numerous nonstoichiometric metal compounds in lower oxidation state. The attractiveness and prospects of the use of these compounds for metal recycling from multicomponent compositions of different functional origins and for different purposes have been shown. Such compounds provide a high degree of extraction and purification of non-ferrous metals at low specific consumptions of reagents and electric energy.

1. Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей. - М.: Металлургия, 1960.
2. Делимарский Ю. К., Ромс Ю. Г., Лонко К. Г. // Журн. прикл. химии. -1969. -42, № 4. -С. 743—747.
3. Topol L. E., Yasim S. J., Osteryong R. A. // J. Phys. Chem. -1962. -66, № 9. -С. 1511—1516.
4. Corbet J. D. Progress in Inorganic Chemistry. -New York: Wiley, 1976. -21. -P.129.
5. Bjerrum N. J., Boston C. R., Smith G. P. // Inorg. Chem. -1967. -6, № 6. -P. 1162—1172.
6. Bjerrum N. J., Smith G. P. // Inorg. Chem. -1967. -6, № 11. -P. 1968—1974.

7. Boston C. R. // Inorg. Chem. -1970. -9, № 2. -P. 389—391.
8. Corbet J. D., Albers F. C., Salach R. A. // Inorg. Chim. Acta. -1968. -2, № 1. -P. 22—26.
9. Hershafst A., Corbet J. D. // Inorg. Chem. -1963. -2, № 5. -P. 979—985.
10. Corbet J. D. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -80, № 18. -P. 4757—4760.
11. Corbet J. D. // Inorg. Chem. -1968. -7, № 2. -P. 198—208.
12. Yosim S., Darnell A., Genmen A., Mayer S. // J. Phys. Chem. -1959. -63, № 2. -P. 230—233.
13. Cleary G., Cubicciotti D. // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -74, № 3. -P. 557—558.
14. Torsi S., Mamantov G. // J. Electroanal. Chem. -1971. -30, № 2. -P. 193—201.
15. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. // Докл. АН УССР. -1971. -8. -С. 709—710.
16. Gruzensky P. M. // J. Electrochem. Soc. -1956. -103, № 3. -P. 557—558.
17. Colom E., Alonso L. // Electrochim. Acta. -1965. -10, № 8. -P. 835—847.
18. Volkov S. V. // Proceed. of the III Intern. Conf. on Molten Salt Chemistry. -Wroclaw-Karpach: Wyd-vo Uniwerytetu Wroclawskiego, 1979. -P. 338—342.
19. Волков С. В., Наумов В. С., Омельчук А. А. // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 2. -С. 154—157.
20. Klemm W., Tilk W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. -1932. -B.207. -P. 175—178.
21. Woodward L. A., Greenwood N. N., Hall J. // J. Chem. Soc. -1958. -№ 4. -P. 1505—1509.
22. Woodward L. A., Garton G., Roberts H. L. // J. Chem. Soc. -1956. -№ 10. -P. 3723—3725.
23. Garton G., Powell H. M. // J. Inorgan. Nucl. Chem. -1957. -4, № 2. -P. 84—88.
24. Федоров П. И. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 3. -С. 563—569.
25. Omelchuk A. A., Zarubitskii O. G., Budnik V. G. // Proceed. of the 5th Intern. Symp. on Molten Salt Chem. and Technol. -Dresden, Germany, August, 1997 / Ed. H. Mendt. -Switzerland. Germany. UK. USA: Trans. Tech.Publications LTD, 1998. -P. 387—390.
26. Смирнов М. В., Кудяков В. Я. // Итоги науки и техники. -М.: ВИНТИ, 1975. -2. -С. 172—199.
27. Волков С. В., Наумов В. С. // Укр. хим. журн. -1982. -48, № 6. -С. 563—568.
28. Делимарский Ю. К., Волков С. В., Зарубицкий О. Г. и др. // Там же. -1987. -53, № 1. -С. 3—9.
29. Коленкова М. А., Крейн О. Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. -М.: Металлургия, 1977.
30. Козин В. Ф., Шека И. А., Омельчук А. А. // Тез. X конф. по химии высокочистых веществ. -Нижний Новгород, 1995. -С. 232—233.
31. Козин В. Ф., Омельчук А. А. // Сб. информ. материалов второй междунар. конф. "БРМ-97", 23—26 сентября 1997. -Донецк, 1997. -Ч. 1. -С. 112—113.
32. Высоцкий С. А., Фирсанова Л. А., Егоров Л. П. // Цвет. металлургия. -1969. -№ 8. -С. 42—44.
33. Высоцкий С. А., Фирсанова Л. А., Осипова Л. А. // Изв. АН СССР. Металлы. -1971. -N1. -С. 52—54.
34. Фурман А. А. Неорганические хлориды. -М.: Химия, 1980. -С. 150.
35. Козин В. Ф. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1991.
36. Омельчук А. А., Горбач В. Н., Зарубицкий О. Г. // Укр. хим. журн. -1983. -49, № 2. -С. 159—161.
37. Федоров П. И., Ловецкая Г. А. // Журн. неорган. химии. -1971. -16, № 11. -С. 2952—2954.
38. Омельчук А. А., Мелехин В. Т., Казанбаев Л. А. и др. // Цвет. металлы. -1992. -№ 2. -С. 22—25.
39. Омельчук А. А. // Журн. прикл. химии. -1993. -66, № 8. -С. 1704—1709.
40. Кожейкин А. // Вечерний Челябинск. -1984. -№ 142.
41. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. -М.: Металлургия, 1975.
42. Knoedler R., Kraft R. // J. Power Sources. -1983. -№ 10. -P. 263—267.
43. Bjorkstam J. L., Ferloni P., Villa M. // J. Chem. Phys. -1980. -73. -P. 2932—2937.
44. Vao V. F. V., Kummer J. T. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1967. -29. -P. 2453—2457.
45. Radzilowski R. H. // Inorg. Chemistry. -1969. -8, № 4. -P. 994—997.
46. Козин В. Ф., Омельчук А. А. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 5. -С. 52—56.
47. Пат. України по заявці 98052769, МКІ С22В, 58/00 / В. Х. Козін, А. А. Омельчук. -Опубл. 20.01.99.
48. Иванова Р. В. Химия и технология галлия. -М.: Металлургия, 1973.
49. Федоров П. И., Мохосоев М. В., Алексеев Ф. П. Химия галлия, индия, теллурия. -Новосибирск: Наука, 1977.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського
НАН України, Київ

Надійшла 13.03.2000

УДК 547.856

М. О. Лозинский, В. Н. Боднар, В. Н. Брицун

СИНТЕЗ 2-(АРИЛГИДРАЗОНОИЛ)-3-ОКСО-3-[2-(5Н-ТИАДИАЗОЛО[2,3-*b*]ХИНАЗОЛИН-5-ОН)]-1-ЭТИЛПРОПИОНАТОВ

Изучена циклизация 2-арилгидразоно-1-этил-3-оксо-4-тиоцианобутаноатов с 2-карбоксофенилдиазоний хлоридами в метанольном растворе ацетата натрия. При этом образуются 2-(арилгидразоноил)-3-оксо-3-[2-(5Н-тиадиазоло[2,3-*b*]хиназолин-5-он)]-1-этилпропионаты.

Ранее нами были впервые синтезированы 2-арилгидразоно-3-оксо-4-тиоциано-1-этилбутаноаты [1, 2] и было показано, что они являются реакционноспособными соединениями и могут служить исходными реагентами для синтеза раз-

личных гетероциклических систем [3, 4]. Так, при реакции этих соединений с сухим хлороводородом в бензоле образуются 2-имино-5-[1-(арилгидразоно)-2-этоксоксалил]-4,5-дегидро-1,3-оксатиоланы и 2-хлор-4-[1-(арилгидразоно)-2-этокси-

© М. О. Лозинский, В. Н. Боднар, В. Н. Брицун, 2000