

1. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. Учебник для вузов. -М.: Металлургия, 1986.
2. Zhu Y., Mimura K., Lim J.-W. et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. -2006. -37A. -P. 1231—1237.
3. Приседский В.В., Виноградов В.М., Лебедев К.А. // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів. Зб. доп. -Донецьк: ДонНТУ, 2004. -2. -С. 45—47.
4. Лебедев К.А., Приседский В.В. // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хімічна технологія. -2007. -119, № 9. -С. 61—69.
5. Тимошенко М.В., Білявіна Н.М., Тітов Ю.О. та ін. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 4. -С. 75—80.
6. Марків В.Я., Білявіна Н.М. // Тез. доп. II міжнарод. конф. "КФМ 97". -Львів, 1997. -С. 260—261.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. -М.: Машиностроение, 1997. -С. 323—326. -Т. 2.
8. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. -М.: Изд-во Мир, 1978. -Т. 1.
9. Слезов В.В., Сагалович В.В. // Успехи физ. наук. -1987. -151, вып. 1. -С. 67—104.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 03.02.2010

УДК 54-36+544.35+546.562

И.Н. Скриптун

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА МЕДИ (II) В ГИДРОКСИДНЫХ И ГИДРОКСИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Приведены результаты исследований растворимости оксида меди (II) в расплавах гидроксидов щелочных металлов (LiOH, NaOH, KOH) и солевых смесях на их основе (NaOH—MCl и KOH—MCl, где M = Li, Na, K) в интервале температур 673—873 К. Установлено, что с ростом температуры растворимость CuO увеличивается и удовлетворительно описывается линейным уравнением вида $\ln C = A + B/T$. Показано, что добавка хлоридов щелочных металлов к гидроксидному расплаву снижают растворимость оксида меди (II).

ВВЕДЕНИЕ. Расплавы гидроксидов щелочных металлов и их смеси с солями нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Так, благодаря своим химическим и электрохимическим свойствам расплавленные щелочи в качестве реакционной среды применяют в цветной металлургии для рафинирования тяжелых цветных металлов, в машиностроении — для очистки литых заготовок от формовочной керамики [1, 2]. Кроме того, в последнее время расплавы гидроксидов щелочных металлов стали использовать для выращивания кристаллов керамических материалов [3]. Очевидно, что изучение растворимости металлов и их оксидов в расплавах на основе гидроксидов щелочных металлов представляет не только научный, но и прикладной интерес.

В данном сообщении приведены результаты исследований растворимости оксида меди (II) в расплавах гидроксидов щелочных металлов (LiOH, NaOH, KOH), а также в щелочно-хлоридных расплавленных смесях (NaOH—MCl, KOH—MCl, где M = Li, Na, K).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Растворимость оксида CuO изучали методом изотермического насыщения. Для проведения экспериментов использовали реактивы квалификации ч.д.а.. Гидроксиды щелочных металлов предварительно обезвоживали нагреванием до 723—773 К с последующей выдержкой в течение 3—4 ч. В подготовленных таким образом щелочах, по данным термогравиметрического анализа (дериватограф Q-1500 D системы Паулик—Паулик—Эрдей), концентрация остаточной воды составляла 0.02, 0.08 и 0.02 % мас. для NaOH, KOH и LiOH соответственно. Содержание карбонатов по результатам титрометрического анализа в этих гидроксидах составляет 0.95, 0.97, 0.90 % мас. соответственно. Хлориды щелочных металлов сушили при 500—550 К в течение 2—3 ч. Хлорид лития обезвоживали термически при 900—950 К.

Изотермическое насыщение расплава (массой 65—70 г) проводили в никелевых стаканах. В расплав-растворитель вносили избыток оксида меди (II) и непрерывно перемешивали в течение 30 мин,

© И.Н. Скриптун, 2010

а затем расплаву давали отстояться некоторое время. Продолжительность изотермической выдержки определяли экспериментально, отбирая пробы расплава через определенное время. Установлено, что полная седиментация оксида меди (II) достигается через 3—4 ч, дальнейшая выдержка системы практически не влияет на содержание растворенного оксида в расплаве. Изотермические условия поддерживали с точностью ± 5 К. Пробы для количественного анализа отбирали никелевой пипеткой из верхней части расплава. Содержание оксида в расплаве определяли по содержанию меди в подготовленных пробах раствора методами фотоколориметрии и атомно-абсорбционной спектрофотометрии [4].

Было установлено, что растворимость оксида меди (II) зависит от температуры расплава (рис. 1) и природы растворителя.

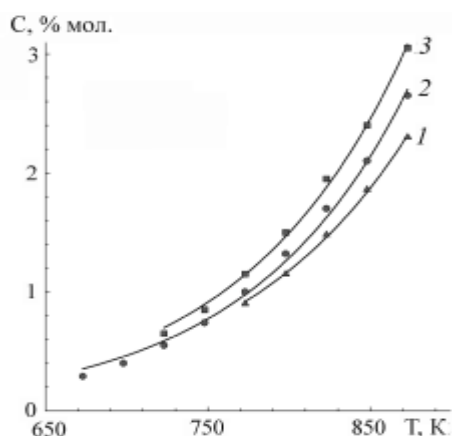


Рис. 1. Зависимость растворимости оксида меди (II) в гидроксидных расплавах: 1 — LiOH; 2 — NaOH; 3 — KOH.

С ростом температуры растворимость оксида меди (II) возрастает во всех изученных расплавах.

Известно, что при образовании идеальных растворов зависимость растворимости от температуры описывается уравнением Шредера–Ле-Шателье:

$$\ln C = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

где C — концентрация раствора, мол.дол.; $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления, Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$; $T_{\text{пл}}$ и T — температура плавления и температура раствора, К соответственно [6].

При образовании реальных растворов такая зависимость чаще всего аппроксимируется линейным уравнением вида $\ln C = A + B/T$, где A и B —

коэффициенты, которые определяют характер и степень отклонения реального раствора от идеального. Обработкой экспериментальных данных по растворимости оксида меди (II) в щелочных расплавах получены следующие значения коэффициентов A и B (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов A и B в аппроксимационной зависимости растворимости CuO от температуры

| Расплав-растворитель | A | $-B$ |
|----------------------|------|--------|
| LiOH | 3.52 | 6365.8 |
| NaOH | 3.87 | 6551.2 |
| KOH | 3.99 | 6540.9 |
| По уравнению (1) | 2.79 | 4482.0 |

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что изученные расплавы образуют растворы, поведение которых отклоняется от идеальных, причем в тем большей мере, чем меньше поляризующая сила катиона щелочного металла. Характер зависимости растворимости CuO от температуры при этом сохраняется. В ряду расплавленных гидроксидов LiOH—NaOH—KOH содержание CuO в расплаве-растворе при одной и той же температуре увеличивается.

В работах [6, 7] было предложено растворимость оксидов в расплавах-растворителях оценивать по значениям средней орбитальной электроотрицательности по Малликену. Согласно данным [7, 8] существует корреляция между растворимостью вещества в расплаве и абсолютной разностью средних орбитальных электроотрицательностей ($|\Delta\bar{\chi}|$) растворителя и растворенного вещества, причем с ростом этой разности растворимость увеличивается. Была проверена применимость этой корреляционной зависимости к результатам, полученным при исследовании растворимости в гидроксидных расплавах. Необходимые данные для расчета средней орбитальной электроотрицательности взяты из работы [9]. Установлено, что с ростом ($|\Delta\bar{\chi}|$) растворимость CuO возрастает (табл. 2), что характерно для систем с отсутствием химического взаимодействия.

Добавки хлоридов щелочных металлов к расплавам щелочей (NaOH, KOH) снижают растворимость оксида меди (CuO) (рис. 2), что можно объяснить разбавлением гидроксида щелоч-

Т а б л и ц а 2

Взаимосвязь $|\Delta\bar{\chi}|$ с растворимостью* CuO в расплавленных гидроксидах щелочных металлов

| Параметры | LiOH | NaOH | KOH |
|-----------------------------|--------|-------|-------|
| $(\Delta\bar{\chi})$, эВ | 0.11 | 0.19 | 0.30 |
| Растворимость, мол.дол. | 0.0090 | 0.010 | 0.015 |

* Приведены значения растворимости при 773 К.

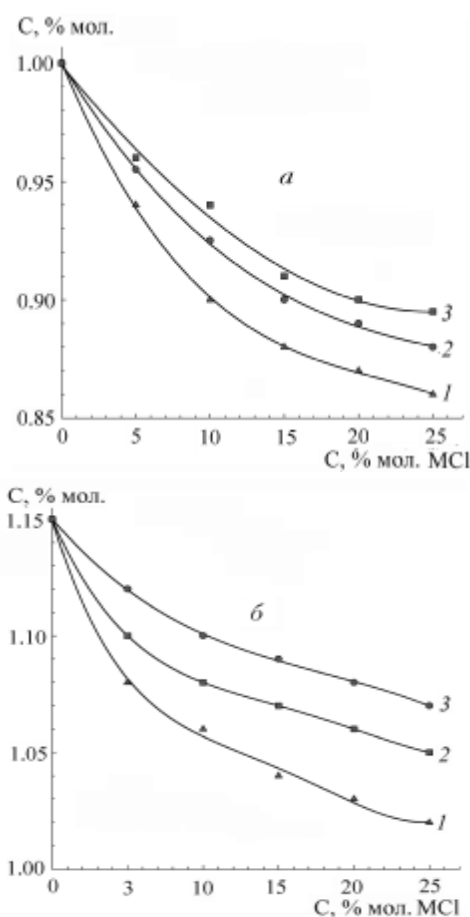


Рис. 2. Влияние солевых добавок на растворимость оксида меди (II) в расплавленных смесях NaOH—MCl (а) и KOH—MCl (б) при температуре 773 К: 1 — LiCl; 2 — NaCl; 3 — KCl.

ного металла, вследствие чего снижается его активность.

Ранее [10, 11] было показано, что при взаимодействии оксида меди с гидроксидами щелочных металлов образуются купраты щелочных метал-

лов. Для установления состава продуктов взаимодействия в системе CuO—МОН (где М = Li, Na, К), природы растворенного вещества были проведены рентгенофазовые и дериватографические исследования. Рентгенофазовый анализ придонного слоя расплавов-растворов, а также смесей оксид меди—гидроксид щелочного металла выполняли на дифрактометре ДРОН-4У с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Дериватографические исследования выполнены на дериватографе системы Паулик—Паулик—Эрдей Q-1500 D как в атмосфере аргона, так и в воздушной атмосфере. Согласно полученным результатам РФА, купраты меди в исследованных расплавах не обнаружены.

ВЫВОДЫ. Таким образом, полученные результаты дают основания полагать, что взаимодействие оксида меди с гидроксидами щелочных металлов и их смесями с хлоридами щелочных металлов не сопровождается образованием химических соединений меди. Растворимость CuO при заданной температуре уменьшается в ряду KOH—NaOH—LiOH. Добавки хлоридов щелочных металлов в гидроксидный расплав уменьшают растворимость CuO. Температурная зависимость растворимости удовлетворительно аппроксимируется линейной зависимостью $\ln C = A + B/T$.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати досліджень розчинності оксиду міді (II) в розплавах гідроксидів лужних металів (LiOH, NaOH, KOH) та солевих сумішах на їх основі (NaOH—MCl та KOH—MCl, де М = Li, Na, К) у температурному інтервалі 673—873 К. Встановлено, що з ростом температури розчинність CuO збільшується та задовільно описується лінійним рівнянням виду $\ln C = A + B/T$. Показано, що добавки хлоридів лужних металів до гідроксидного розплаву знижують розчинність оксиду міді (II).

SUMMARY. The results on solubility of copper (II) oxide in molten alkali metal hydroxydes (LiOH, NaOH, KOH) salt mixtures on their base (NaOH—MCl and KOH—MCl, where M = Li, Na, K) in temperature range 673—873 K has been investigated. It has been established that when temperature increasing the solubility of CuO growth and it is good described by a linear equation of the form $\ln C = A + B/T$. It has been shown that addition of chlorides of alkali metal hydroxide at alkali fused to reduce the solubility of copper oxide (II).

1. Зарубицкий О.Г. Очистка отливок в расплавах гидроксидов. — М.: Metallurgia, 1984.
2. Ловчиков В.С. Щелочное рафинирование свинца. — М.: Metallurgia, 1964.

3. Gunthera W., Paulusb W., Scholhorna R. // Physica C: Superconductivity. -1999. -**312**, № 1–2. -Р. 61—70.
4. Медь. Аналитическая химия элементов / Под ред. В.Н. Подчайного, Л.Н. Симонова. -М.: Наука, 1990.
5. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солей. -К.: Наук. думка, 1974.
6. Витинг Л.М. // Вестн. МГУ. Химия. -1995. -**36**, № 1. -С. 1—15.
7. Витинг Л.М. // Там же. -1995. -**36**, № 6. -С. 499—513.

8. Скрипун И.Н., Бильченко М.Н., Зарубицкий О.Г. // Расплавы. -2001. -№ 3. -С. 68—74.
9. Маракушев А.А. Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. -М.: Наука, 1982. -С. 5—39.
10. Hayashi H., Yoshizawa S. // Electrochim. Acta. -1983. -**28**, № 10. -Р. 1389—1394.
11. Friedman T.L., Sracy A.M. // J. Solid State Chemistry. -1994. -**109**. -Р. 203—204.

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

Поступила 17.03.2010

УДК 66.066.3+544.022.822:66.-94.941

А.К. Запольський

АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ЛЮФІЛЬНИХ КОЛОЇДНО-ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

На прикладі колоїдної системи, яка складається з водного розчину сульфату алюмінію, що гідролізував, розглянуто агрегативну стійкість люфільних колоїдів гідроксиду алюмінію. Уточнено механізм гідролізу сульфату алюмінію та запропоновано нову фізико-хімічну теорію коагуляції люфільних колоїдів. Подано модель структури міцели коагуляту гідроксиду алюмінію та генезис електричного заряду колоїдних частинок. Весь перебіг перетворень сульфату алюмінію у водному розчині можна представити наступною схемою: трьохзарядний аквайон алюмінію → двохранядний мономерний аквагідроксоіон алюмінію → чотирьохзарядний аквагідроксодимер алюмінію → шестизарядний аквагідроксотетрамер алюмінію → кільцева структура шестизарядного аквагідроксогексамера алюмінію → трьохшарова структура шестизарядної міцели → вісімнадцятизарядний аквагідроксокомплекс алюмінію → агрегація міцел в кулясті агрегати → ланцюжкові структури коагуляту → пластівці коагуляту.

ВСТУП. Проблема стійкості колоїдних систем є центральною в колоїдній хімії, а здатність до коагуляції — характерна особливість усіх колоїдних систем [1]. Колоїдні системи мають різну агрегативну стійкість. Остання визначається їх кінетичними властивостями.

Сучасні уявлення про стійкість колоїдних систем засновані на будові міцели та на розгляді балансу сил, що діють між колоїдними частинками. Між близько розташованими колоїдними частинками діють молекулярні ван-дер-ваальсові сили притягання та електричні сили відштовхування у випадку однойменно заряджених частинок. Взаємодією цих сил й пояснюють стійкість чи коагуляцію колоїдної системи.

Сучасна колоїдна хімія розглядає будову міцели — першої “цеглини” в структурній будові коагуляту, виходячи з існування подвійного електричного шару (ПЕШ). На рис. 1 представлена схема будови міцели гідроксиду заліза (III), отриманого шляхом гідролізу хлориду заліза. Міцела складається з ядра, утвореного *m* молекулами гідроксиду заліза (III), адсорбційно пов’язаних з ним потенціалутворюючих водневих йонів ($n\text{H}^+$) і

маного шляхом гідролізу хлориду заліза. Міцела складається з ядра, утвореного *m* молекулами гідроксиду заліза (III), адсорбційно пов’язаних з ним потенціалутворюючих водневих йонів ($n\text{H}^+$) і

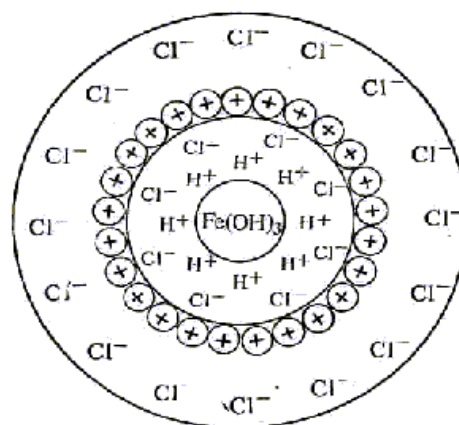


Рис. 1. Схема будови міцели гідроксиду заліза (III).

© А.К. Запольський, 2010