

М. И. КОЧНЕВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРСЕНИДОВ КОБАЛЬТА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 21 XI 1949)

Термодинамические свойства высших арсенидов кобальта, никеля и железа, встречающихся в виде минералов, и низших арсенидов, как компонентов металлургических продуктов (шпейза), до последнего времени оставались неизвестными⁽¹⁾. Вследствие этого теоретическое обоснование некоторых процессов в пирометаллургии встречало затруднения.

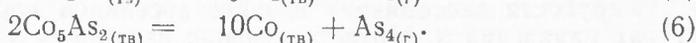
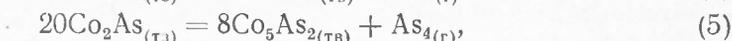
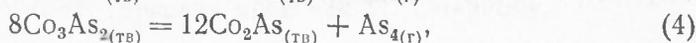
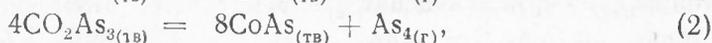
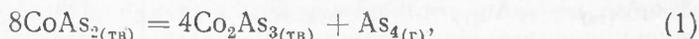
Исследование упругостей диссоциации арсенидов кобальта позволяет несколько восполнить этот пробел.

Изучение термической диссоциации арсенидов производилось путем определения упругости пара мышьяка методом молекулярного истечения, оправдавшим себя при исследовании разнообразных веществ^(2, 3).

Исследованию подвергались образцы искусственно приготовленных арсенидов следующего состава:



При этом установлено, что диссоциация происходит последовательно по следующей схеме⁽⁴⁾:



Исследование проводилось, в зависимости от состава арсенида, в интервале температур, охватывающем температуры воспламенения арсенидов кобальта в атмосфере воздуха и температуры плавления низших арсенидов (460 — 1095°).

Молекула газообразного мышьяка при расчетах, согласно данным Прейнера и Брокмолера⁽⁵⁾, принималась четырехатомной.

Экспериментальные данные показали, что упругости диссоциации арсенидов кобальта в указанном интервале температур выражаются относительно малыми давлениями ($10^{-3} \div 10^{-5}$ мм рт. ст.). Исходя из этого, было принято, что пары мышьяка при этих условиях подчиняются законам идеальных газов и все термодинамические уравнения (выведенные для идеальных газов) для них справедливы⁽⁶⁾.

Температуры воспламенения арсенидов кобальта и упругости диссоциации при температурах, отклоняющихся от них не больше, чем на 7°, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температуры воспламенения и соответствующие им упругости диссоциации арсенидов кобальта

Арсениды	Т-ра восплам. (класс 0,138+ +0,067 мм) в °С	Упругость диссоциации	
		P_{As_4} мм рт. ст.	Соотв. P т-ра в °С
CoAs ₂	545	$3,8 \cdot 10^{-3}$	542
Co ₂ As ₃	610	$1,45 \cdot 10^{-3}$	615
CoAs	775	$7,21 \cdot 10^{-5}$	768
Co ₃ As ₂	785	$6,97 \cdot 10^{-5}$	778
Co ₂ As	790	$5,82 \cdot 10^{-5}$	787
Co ₃ As ₂	805	$5,61 \cdot 10^{-5}$	798

Определенные экспериментально упругости паров мышьяка представляют собой константы равновесия реакций (1 ÷ 6). На основании этих данных были рассчитаны изменения свободной энергии и теплосодержания для реакций образования арсенидов кобальта. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Изменения свободной энергии и теплосодержания на 1 г-моль образующегося арсенида

Реакция	Т-ра в °С	ΔF в кал.	ΔH в кал.
$5Co_{(ТВ)} + \frac{1}{2} As_{4(Г)} = Co_5As_{2(ТВ)}$ (7)	798	-17477	-41240
$2Co_5As_{2(ТВ)} + \frac{1}{4} As_{4(Г)} = 5Co_2As_{(ТВ)}$ (8)	787	-1724	-4133
$3Co_2As_{(ТВ)} + \frac{1}{4} As_{4(Г)} = 2Co_3As_{2(ТВ)}$ (9)	778	-4231	-10668
$Co_3As_{2(ТВ)} + \frac{1}{4} As_{4(Г)} = 3CoAs_{(ТВ)}$ (10)	768	-2788	-6922
$2CoAs_{(ТВ)} + \frac{1}{4} As_{4(Г)} = Co_2As_{3(ТВ)}$ (11)	610	-5867	-15856
$Co_2As_{3(ТВ)} + \frac{1}{4} As_{4(Г)} = 2CoAs_{2(ТВ)}$ (12)	542	-2473	-8375

Упругости диссоциации низших арсенидов кобальта при температурах плавления и соответствующие изменения свободной энергии и

Таблица 3

Изменения ΔF и ΔH при образовании низших арсенидов при температурах плавления (на 1 г-моль арсенида, в кал.)

Реакция (табл. 2)	Образующийся арсенид	Т. пл. в °С	P_{As_4} в мм рт. ст.	ΔF	ΔH
(7)	Co ₅ As ₂	923	$3,97 \cdot 10^{-4}$	-17287	-36610
(8)	Co ₂ As	958	$8,28 \cdot 10^{-3}$	-1398	-3620
(9)	Co ₃ As ₂	1014	$5,29 \cdot 10^{-2}$	-3060	-11040

теплосодержания для реакций образования арсенидов (7), (8) и (9) (табл. 2) собраны в табл. 3. Но приведенные в табл. 3 величины ΔF и ΔH следует считать лишь приближенными, так как при опытах продукты диссоциации частично растворялись в первичном арсениде. Общая убыль навески в течение нескольких опытов составляла $\sim 0,6\%$.

По имеющимся данным об упругостях диссоциации арсенидов кобальта вблизи их температур воспламенения были выведены эмпирические уравнения зависимости констант равновесия реакций (7), (8), (9), (10), (11), (12) от температуры.

Для реакции (7) (768—798°):

$$\lg K_p = \frac{9012}{T} - 4,849; \quad (13)$$

для реакции (8) (768—787°):

$$\lg K_p = \frac{4516}{T} - 2,482; \quad (14)$$

для реакции (9) (755—778°):

$$\lg K_p = \frac{4662}{T} - 2,677; \quad (15)$$

для реакции (10) (740—768°):

$$\lg K_p = \frac{4538}{T} - 2,604; \quad (16)$$

для реакции (11) (601—740°):

$$\lg K_p = \frac{3465}{T} - 2,474; \quad (17)$$

для реакции (12) (542—660°):

$$\lg K_p = \frac{3660}{T} - 3,165. \quad (18)$$

Константы равновесия, рассчитанные по выведенным уравнениям (13)—(18), достаточно хорошо совпадают с определенными экспериментально.

Результаты произведенных расчетов позволяют более полно характеризовать арсениды кобальта в условиях обжига и плавки, оценить их химическую прочность и предусмотреть поведение этих соединений в металлургических процессах.

Приведенные данные публикуются впервые.

Автор выражает благодарность проф. В. И. Смирнову.

Поступило
19 X 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Б. Гудима, Металлургия кобальта, Справочник металлурга по цветным металлам, 2, 1947, стр. 428. ² П. В. Гельд и М. И. Кочнев, ДАН, 61, № 4 (1948). ³ Б. К. Веселовский, ЖПХ, 15, 422 (1942). ⁴ М. И. Кочнев, ЖПХ, 12, 1210 (1948). ⁵ Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников, Химическая термодинамика в цветной металлургии, 3, 1934, стр. 217. ⁶ А. И. Бродский, Физическая химия, 1, 1948, стр. 340—343.