

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. И. КОЧНЕВ

УПРУГОСТЬ ДИССОЦИАЦИИ АРСЕНИДА МЕДИ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 12 V 1951)

В природе арсенид меди Cu_3As встречается в рудах в виде минерала домейхита; в металлургической практике он известен как основная составная часть шнейзы. Физико-химические свойства этого арсенида изучены весьма слабо; упругость диссоциации до сих пор не исследовалась.

Работа проводилась с образцом сплава, содержащим первоначально 71,40% меди и 28,60% мышьяка (теоретический состав арсенида: 71,77% Cu и 28,23% As).

Предварительной выдержкой ампулы с измельченным арсенидом в вакууме при 500° в течение нескольких часов часть избыточного мышьяка была удалена, и исследование начато со сплавом, содержание мышьяка в котором превышало теоретическое всего на 0,13%.

Упругость пара мышьяка при термической диссоциации арсенида определялась методом молекулярного истечения, примененным ранее при изучении арсенидов кобальта (1). Результаты экспериментов приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Изучение зависимости упругости диссоциации арсенида меди в интервале температур $500-700^\circ$ показало, что прямолинейная зависимость логарифма упругости диссоциации от обратной величины температуры соблюдается только на участке $500-590^\circ$ (рис. 1).

В интервале $590-595^\circ$ упругость диссоциации арсенида меди скачкообразно понижается; при 600° упругость диссоциации (данным методом) совсем не удалось определить, таким образом, на кривой имеет место разрыв. Определения при более высоких температурах, начиная с 605° , дают все увеличивающиеся значения упругости пара мышьяка до температуры 665° . При этой температуре упругость диссоциации достигает величины, соответствующей температуре 590° ;

Таблица 1
Данные по определению упругости диссоциации Cu_3As

№№ опытов	Т-ра в °	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	P, мм рт. ст.
1	505	12,853	-4,935
2	553	12,106	-4,128
3	590	11,587	-3,674
4	600	11,454	—
5	595	11,521	-4,627
6	605	11,389	-4,485
7	613	11,286	-4,166
8	628	11,098	-3,962
9	637	10,989	-3,819
10	618	11,223	-4,068
11	593	11,548	-4,649
12	610	11,325	-4,548
13	645	10,893	-3,726
14	700	10,277	-3,828
15	665	10,668	-3,669
16	665	10,668	-3,618
17	685	10,437	-3,734
18	628	11,098	-3,920
19	680	10,493	-3,671

при дальнейшем повышении температуры до 700° упругость диссоциации постепенно понижается.

Если полученную кривую зависимости упругости диссоциации арсенида меди от температуры сопоставить с диаграммой состояния медь — мышьяк (см. рис. 2), то видно, что аномальные значения упругости диссоциации соответствуют температурам изотермических превращений (600, 689, 710°) у сплавов, близких по составу к Cu_3As .

Аналогичные явления аномальных значений упругости диссоциации вблизи температур превращений наблюдались у арсенидов кобальта (1). Наличие отклонений в некотором температурном интервале имеет общий характер с «предпереходными» явлениями, установленными ранее для изменения теплоемкостей и коэффициента расширения некоторых веществ (2). Точных представлений о механизме явлений, вызывающих резкие изменения упругости диссоциации, пока дать не представляется возможным.

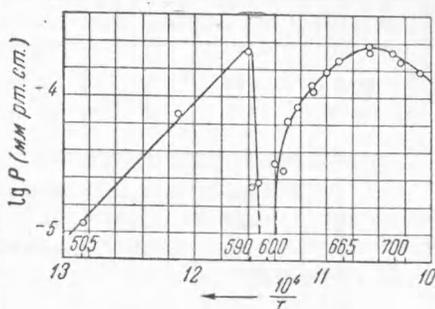


Рис. 1. Упругость диссоциации Cu_3As

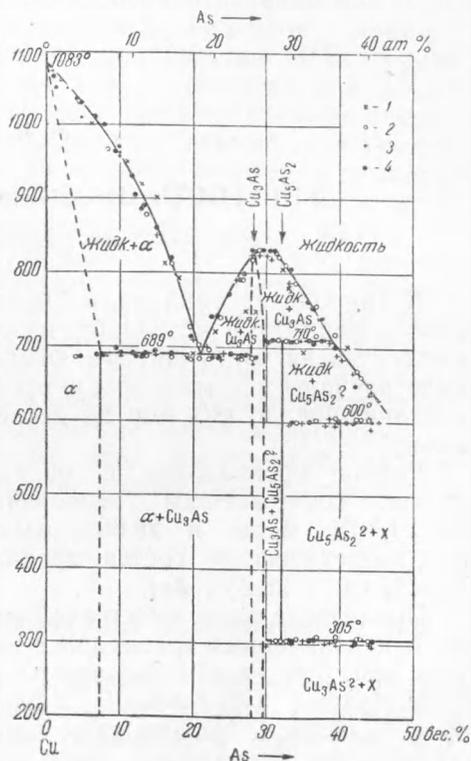


Рис. 2. 1 — Хиорис, 2 — Фридрих (1905), 3 — Фридрих (1908), 4 — Бенгаф и Хилл

Полученные величины упругости диссоциации арсенида меди позволяют характеризовать реакцию образования этого арсенида с термодинамической стороны:



Изменение константы равновесия реакции в зависимости от температуры на участке 500—590° передается следующим уравнением:

$$\lg K_p = \lg P_{As_4}^{-0,25} (\text{атм.}) = \frac{2490}{T} - 1,25.$$

Это уравнение может с удовлетворительной точностью характеризовать реакцию и при более низких температурах, но только до следующего превращения.

Изменение свободной энергии при реакции образования арсенида меди при температуре 590° равно

$$\Delta\Phi_{863} = -6472 \text{ кал/г — моль.}$$

Изменение теплосодержания в интервале 505—590°

$$\Delta H = -11395 \text{ кал/г-моль}$$

и соответственно изменение энтропии при этой реакции

$$\Delta S = -5,7 \text{ кал/г-моль.}$$

В работе ⁽³⁾ приводится величина теплового эффекта при образовании Cu_3As 25600 кал/г-моль. Это значение теплового эффекта было получено в результате изучения реакций между окисью меди и мышьяком, окисью меди и арсенидом и других реакций и последующих термодимических расчетов. Взаимодействие мышьяка и его окиси с аппаратурой и неточность фазового анализа, о котором пишет автор, дают основание считать рассчитанную им величину теплового эффекта сомнительной.

Институт химии и металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР*

Поступило
21 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Кочнев, ЖПХ, 12, 1210 (1948). ² Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945, стр. 349. ³ W. Savelsberg, Met. u. Erz., 14, 379 (1936).

* Экспериментальная часть выполнена на кафедре металлургии тяжелых цветных металлов Уральского политехнического института.