

1. Вагнер К. Термодинамика сплавов.— М.: Металлургия, 1957.— 179 с.
2. Kybaschewski O., Chart T. G. Calculation of metallurgical equilibrium diagrams from thermochemical data.— J. Inst. Metals., 1965, 94, p. 329—338.
3. Термодинамические свойства жидких сплавов германия с индием / Г. И. Баталин, Е. А. Белобородова, Н. Н. Миненко и др.— Журн. физ. химии, 1976, 50, № 2, с. 360—362.
4. Шлапак А. Н., Белобородова Е. А., Баталин Г. И. Теплоты смешения двойных жидких сплавов германия с железом, кобальтом и никелем.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 2, с. 209—211.
5. Хансен М., Андерко И. Структуры двойных сплавов.— М.: Металлургия, 1962.— Т. 2. 1487 с.
6. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов.— М.: Металлургия, 1969.— 252 с.
7. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.— М.: Химия, 1975.— 536 с.
8. Березуцкий В. В., Еременко В. Н., Лукашенко Г. М. Термодинамічні властивості рідких сплавів нікелю з германієм.— Допов. АН УРСР. Сер. Б, 1977, № 2, с. 122—125.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

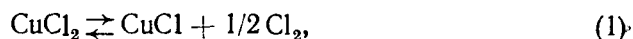
Поступила:
10 марта 1982 г.

УДК 541.124.7+546.56

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИССОЦИАЦИИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА МЕДИ (II)

А. П. Тимченко

Расплавы хлорида меди (II) рассматриваются как рабочее тело термоэлектрохимических циклов водородной энергетики [1]. Для оценки применимости хлоридов меди в подобных схемах необходимы данные о равновесии реакции



которые в литературе отсутствуют.

В настоящей работе изучена термическая диссоциация эквимольных солевых смесей хлорида меди (II) с хлоридами щелочных металлов (LiCl, RbCl, CsCl, KCl—NaCl, LiCl—KCl) и определена константа равновесия реакции (1):

$$K = \frac{[\text{Cu}^+] P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{[\text{Cu}^{2+}]}, \quad (2)$$

при расчете которой использовались результаты работы [2].

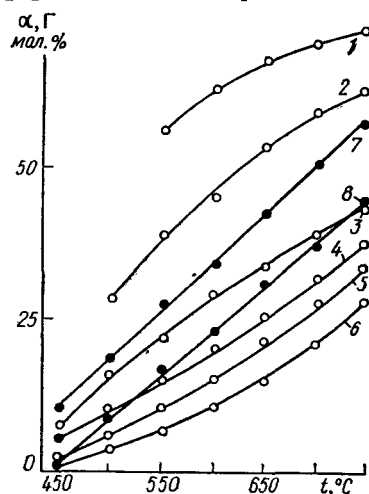
Равновесие реакции (1) изучали в температурном интервале 450—750° при давлении хлора 1 атм. В работе использовали переплавленные хлориды щелочных металлов, дегидратированные барботажом хлористого водорода, осушенного вымораживанием при температуре —66°. Хлориды меди (II) приготавливали по Брауэру [3]. Во всех опытах навеску хлорида меди (II) брали равной 10 г. Реактор загружали смесью солей в боксе с инертной средой. Реактор представлял собой видоизмененный сосуд Степанова объемом 15 см³, который сообщался П-образным кварцевым капилляром с наружной средой через барботер-гидрозатвор. Затворной жидкостью служила концентрированная серная кислота. Выделившийся из барботера-гидрозатвора хлор поглощался 30 %-ным раствором иодистого калия в 4 барботерах, через которые непрерывно прокачивался воздух. Хлор, выделившийся согласно реакции (1), определяли по титрованию тиосульфатом натрия иода, образующегося в растворе иодистого калия при барботаже хлорвоздушной смеси.

Экспериментальные данные представлены на рисунке, а значения константы равновесия — в таблице. Очевидно, что наиболее диссоции-

рует хлорид меди (II), а в солевых смесях на основе хлорида меди (II) степень термической диссоциации уменьшается в ряду $\text{CuCl}_2\text{—MeCl}$ (где MeCl—LiCl , KCl—LiCl , NaCl , KCl—NaCl , KCl , RbCl и CsCl).

Полученные результаты можно трактовать в рамках механизма, объясняющего влияние внешнесферных катионов на комплексообразование в расплавленных солях конкуренцией внешнесферных катионов с комплексообразователем за обладание лигандом, при этом критерием обладания служит ионный потенциал (z/r) [4]. Чем больше разница в величинах ионных потенциалов катиона-комплексообразователя и катиона-растворителя, тем прочнее образуется комплекс.

Из сравнения ионного потенциала катиона меди (II), равного 1,43, и потенциалов катионов-растворителей Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , равных соответственно 1,28; 1,02; 0,75; 0,73; 0,60, можно заключить о возрастании прочности комплекса при переходе от растворителя хлорид



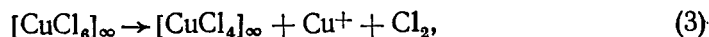
Зависимость степени термической диссоциации α расплавов от температуры: 1— CuCl_2 ; 2— $\text{CuCl}_2\text{—LiCl}$; 3— $\text{CuCl}_2\text{—NaCl}$; 4— $\text{CuCl}_2\text{—KCl}$; 5— $\text{CuCl}_2\text{—RbCl}$; 6— $\text{CuCl}_2\text{—CsCl}$; 7— $\text{CuCl}_2\text{—KCl—LiCl}$; 8— CuCl—KCl—NaCl .

рида лития к хлориду цезия. Данные о термической диссоциации расплавленных солевых смесей на основе хлорида меди (II) подтверждают конкурирующее влияние внешнесферных катионов на комплексообразование в расплавах.

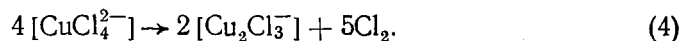
Зависимость константы равновесия реакции (1) от температуры опыта и состава солевой смеси MeCl—CuCl_2

Расплав	Константы равновесия при различной температуре, °C						
	450	500	550	600	650	700	750
CuCl_2	—	—	1,29	1,61	2,01	2,32	2,58
$\text{CuCl}_2\text{—LiCl}$	—	0,43	0,61	0,84	1,18	1,45	1,72
$\text{CuCl}_2\text{—KCl—LiCl}$	0,12	0,20	0,37	0,55	0,75	0,94	1,16
$\text{CuCl}_2\text{—NaCl}$	0,07	0,16	0,27	0,39	0,52	0,65	0,76
$\text{CuCl}_2\text{—KCl—NaCl}$	0,03	0,86	0,16	0,26	0,37	0,52	0,68
$\text{CuCl}_2\text{—KCl}$	0,05	0,10	0,14	0,22	0,33	0,46	0,55
$\text{CuCl}_2\text{—RbCl}$	0,04	0,08	0,12	0,20	0,29	0,39	0,51
$\text{CuCl}_2\text{—CsCl}$	—	0,04	0,07	0,13	0,20	0,28	0,37

Обсудим механизм диссоциации хлорида меди (II), используя данные о строении расплавленных солевых смесей на основе хлорида меди (II). Кристаллический хлорид меди (II) имеет искаженную октаэдрическую координацию $[\text{CuCl}_6]$ [5]. Как установлено на основе спектров электронного поглощения [6], при плавлении хлорида меди (II) координационное число уменьшается с 6 до 4. Катион меди (II) приобретает квадратно-планарную координацию за счет разрыва связей катиона меди (II) с трансрасположенными ионами хлора. При этом происходит перенос электрона, в результате чего образуются Cl_2 и Cu (I). Диссоциация хлорида меди (II) при плавлении представлена схемой [6]



отражающей первую стадию реакции (I). Ее второй стадией является, по-видимому, диссоциация хлорида меди (II), имеющего квадратно-планарную или тетраэдрическую координацию в расплавах хлоридов щелочных металлов [4]. Кристаллический хлорид меди (I) имеет тетраэдрическую координацию [7]. Соединяясь общими ребрами, тетраэдры хлорида меди (I) образуют бесконечные цепи Cu_2Cl_3^- . Допуская, что строение кристалла хлорида меди (I) в расплаве сохраняется, можно предположительно описать термическую диссоциацию хлорида меди (II) на фоне расплавленных хлоридов щелочных металлов схемой



1. Борисов Е. А., Трусов Г. Н., Ширяев В. К. Оценка перспективности термоэлектрохимических и термохимических циклов для производства водорода из воды.— *Электрохимия*, 1979, 15, № 1, с. 55—62.
2. Шваб Н. А., Тимченко А. П., Городынский А. В. Термическая диссоциация хлорида меди (II) в солевых расплавах.— *Укр. хим. журн.*, 1974, 40, № 1, с. 90—92.
3. *Руководство по препаративной и неорганической химии* / Под ред. Г. М. Брауэра.— М.: Изд-во иностр. лит., 1956.— 807 с.
4. Волков С. В., Грищенко В. Ф., Делимарский Ю. К. Координационная химия солевых расплавов.— Киев: Наук. думка, 1977.— 330 с.
5. Коттон Ф., Уилксон Дж. Современная неорганическая химия.— М.: Мир, 1969.— Ч. III. 592 с.
6. Волков С. В., Буряк Н. И., Бабушкина О. В. Исследование электронных спектров поглощения и координации меди (II) в кристалле и расплаве CuCl_2 .— *Журн. неорг. химии*, 1981, 26, № 8, с. 2026—2030.
7. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия.— Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969.— 504 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
13 июля 1981 г.

УДК 541.183:541.128.13

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕЙ

И. А. Тарковская, С. С. Ставицкая, В. В. Стрелко

Известно [1], что на поверхности углеродных материалов могут держаться химически связанные в виде поверхностных соединений атомы кислорода, водорода, азота, серы, фосфора, хлора, брома и других элементов. Среди них большой интерес представляют, в частности, азотсодержащие угли, получением и исследованием которых занимаются уже давно [2, 3]. Для приготовления углей, содержащих азот, химически связанный с графитоподобной решеткой, используют различные методы — прокаливание исходных углей при разных температурах в присутствии аммиака, дициана, окислов азота, солей аммония либо карбонизацию богатых азотом соединений [2—5].

В ряде работ отмечалось, что угли, содержащие в структуре атомы азота, обладают повышенной анионообменной способностью [4], а также большей каталитической активностью в некоторых реакциях, чем чистые угли [2, 4, 6, 7]. Так, на азотсодержащих углях с большей скоростью окисляются органические соединения [3], лучше разлагается перекись водорода [2, 6, 7]. Авторы [6, 7] считали, что каталитические свойства таких углей обусловлены именно наличием химически связанного азота в поверхностном слое угля.

Каталитическую активность углей можно изменять и введением в их структуру катионов различных металлов. Еще Варбург [2] предлагал активировать азотсодержащие угольные катализаторы железом. При этом, как показано в [3], скорость окисления щавелевой кислоты была в несколько сот раз выше в присутствии угля, полученного карбониза-