

11. Кислородная реакция на шпинелях с переменным трехвалентным катионом / Э. Л. Маркина, Б. Н. Ефремов, М. Р. Тарасевич, Ф. В. Маркодей.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1985, 28, № 1, с. 52—55.
12. Штольц Н. Н., Пискарев К. А. Ферриты для радиочастот.— М.; Л.: Энергия, 1966.— 388 с.
13. Чалый В. П., Пацкова Е. В., Красан Ю. П. Фазовая диаграмма оксидной системы марганца (II, III) и кобальта (II, III).— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 8, с. 881—883.
14. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина.— Л.: Химия, 1981.— 486 с.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 25.06.84

УДК 541.134:621.357.1

МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТРОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ КАДМИЙ—ТЕЛЛУР—ВИСМУТ

Л. Ф. Козин, А. М. Устимов, А. П. Тимченко

Жидкие металлические электроды широко применяются при электрохимическом рафинировании металлов до высокой чистоты и получении сплавов заданного состава [1, 2]. Поэтому вопросы межатомного взаимодействия в трехкомпонентных сплавах, выявление природы равновесия и определение состава металлидов, образующихся в металлической фазе в процессе электролиза или при растворении компонентов в жидким сплаве, имеют решающее значение при разработке условий глубокого разделения металлов и сплавообразования [1—5]. Необходимым условием для образования металлидов является проявление сродства металлов друг к другу в жидкой фазе при определенном соотношении структурного и энергетического факторов [6—8]. Так, разность электропотенциалов металлов должна превышать 0,3, а изменение свободной энергии Гиббса ΔG° при образовании металлида M_1M_2 в системе $M_1—M_2—M_3$ должно быть больше, чем при образовании металлидов M_1M_3 и M_2M_3 .

В системе кадмий — теллур — висмут выбранные в качестве объекта исследований кадмий и висмут проявляют высокое сродство к теллуром. В системе кадмий — теллур образуется соединение CdTe с температурой плавления 1092°, которое образует вырожденные эвтектики с кадмием и теллуром [9, 10]. В системе Bi—Te соединение Bi₂Te₃ конгруэнтно плавится при $t=585^\circ$, а BiTe, Bi₂Te, Bi₄Te₆ образуются по перитектическим реакциям [9, 10]. Анализ термодинамических свойств этих металлидов, по данным работы [11], показывает, что в тройной системе Bi—Te—Cd в области составов, бедных теллуром, равновесие реакции между теллуром и металлами Bi и Cd будет сдвинуто в сторону образования теллурида кадмия CdTe.

Цель данной работы — изучить межатомное взаимодействие кадмия с теллуром в расплавленном висмуте. Для решения поставленной задачи применили потенциометрический метод [3, 4], а именно измерения ЭДС гальванической цепи смешанного типа:



где Bi — металл-растворитель.

Состав фонового электролита соответствовал эвтектическому: KCl 36, LiCl 55, NaCl 9 мол. %. Содержание хлорида кадмия в солевой смеси составляло 5 и 7 мол. % для температуры 400 и 410° соответственно. Межатомное взаимодействие кадмия с теллуром изучали в расплавленном висмуте при введении кадмия в раствор теллура (7,6 ат. %) при 410° и добавлении теллура в раствор кадмия (4,48 ат. %) при 400°. Конструкция ячейки приведена на рис. 1. Электродный потенциал кадмия в системе Cd—Te—Bi измеряли относительно свинцового капсулированного электрода сравнения, потенциал которого при 400° равнялся

1,399 В, а при 410° 1,396 В относительно хлорного электрода [12, 13]. Концентрация хлорида свинца в эвтектической смеси хлоридов калия и лития составляла 8,05 мол. %. В эксперименте металлический и солевой расплавы перемешивали мешалкой со скоростью 3,14 рад/с. Токоподводами служила вольфрамовая проволока, запаянная в стекло пирекс для изоляции от солевого расплава. ЭДС цепи (1) измеряли в изотермических условиях при достижении равновесия и установления посто-

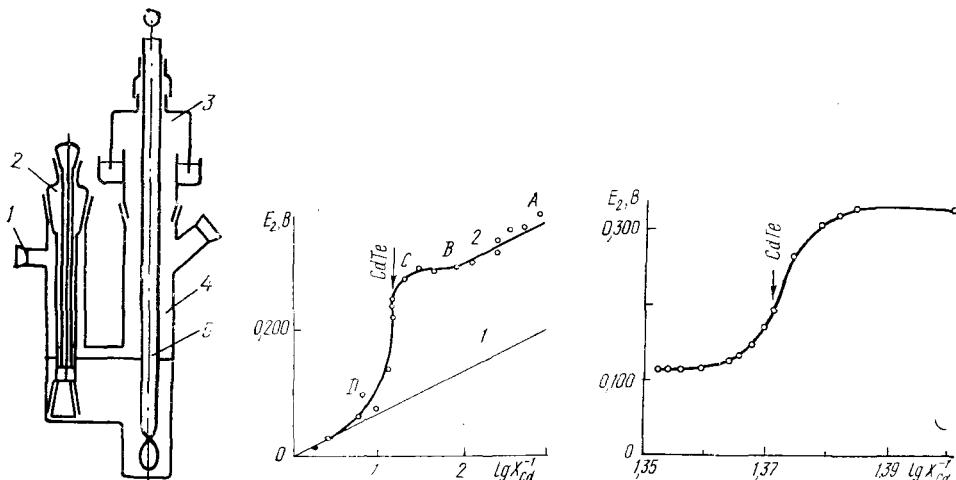


Рис. 1. Ячейка для измерения ЭДС цепи (1): 1 — шлифы; 2 — электрод сравнения; 3 — колокольный гидрозатвор; 4 — корпус ячейки; 5 — мешалка.

Рис. 2. Зависимость ЭДС цепи (2) от концентрации кадмия в расплаве кадмий—висмут—теллур: 1 — идеальный раствор; 2 — реальная система Cd—Bi—Te. $t = 410^\circ$.

Рис. 3. Зависимость ЭДС цепи (2) от концентрации теллура в расплаве висмут—кадмий. $t = 400^\circ$.

янной ЭДС. Температуру регулировали электронным потенциометром ЭПВ-2 с точностью $\pm 1^\circ$.

Для приготовления фоновых электролитов использовали переплавленные хлориды щелочных металлов и кадмия марки «х. ч.» и «ос. ч.», которые дегидратировали путем пропускания через расплав хлористого водорода, осущенного вымораживанием при температуре -66° смесью ацетона и сухого льда. Приготовление солевых смесей и сам эксперимент проводили в токе аргона, очищенного от примесей по методике, описанной в работе [14]. При проведении исследований для приготовления сплавов использовали металлы высших марок: висмут Ви-000, кадмий Кд-000 и теллур ТВ-4.

В табл. 1 приведены значения ЭДС электрохимической цепи (1) как функции состава сплавов. Для выявления взаимодействия кадмия с теллуром в металле-растворителе ЭДС цепи (1) пересчитывали для получения ЭДС концентрационной цепи первого рода:



где Cd — электрод сравнения с активностью кадмия, равной единице. С этой целью суммировали ЭДС цепи (1) и цепи



равной 0,231 и 0,206 В соответственно для температуры 400 и 410°.

Значения ЭДС цепи (2) определяются активностью кадмия в исследуемом сплаве. Поскольку активность кадмия в электроде сравнения (левый электрод) равна единице, то ЭДС цепи (2) будет определяться активностью кадмия в правом электроде Cd(Bi)Te в соответствии с уравнением

$$E = \frac{2,303RT}{nF} \lg 1/a_{Cd}. \quad (4)$$

Таблица 1

ЭДС цепи (1) и (2), атомная доля, активность кадмия и теллура в системе Cd—Te—Bi; произведение растворимости (ПР) и константа диссоциации (K_d) металлида CdTe ($t=410^\circ$)

E (1), В	E (2), В	X_{Cd} , ат. д.	X_{Te} , ат. д.	a_{Cd}	a_{Te}	ПР·10 ⁴	$K_d \cdot 10^4$
0,180	0,386	0,0012206	0,0750	0,000001944	0,07378	0,14	1,17
0,158	0,364	0,0018488	0,0700	0,000004098	0,06815	0,28	1,51
0,154	0,360	0,00277	0,07573	0,000004692	0,07296	0,34	1,24
0,136	0,342	0,003598	0,07566	0,000008638	0,072070	0,62	1,73
0,118	0,324	0,005755	0,07550	0,00001590	0,069760	1,11	1,93
0,105	0,311	0,07902	0,07540	0,00002480	0,067323	1,67	2,11
0,096	0,302	0,01099	0,07560	0,00003352	0,06464	2,16	1,97
0,089	0,295	0,02644	0,07494	0,00003681	0,05339	2,27	1,05
0,094	0,300	0,02644	0,07288	0,00004248	0,05648	2,08	0,79
0,076	0,282	0,04723	0,07287	0,00006637	0,02564	1,70	0,36
0,035	0,241	0,06980	0,07900	0,0002692	0,00947	2,55	0,37
0,018	0,224	0,0719	0,06944	0,0004808			
-0,069	0,137	0,0803	0,06987	0,009533			
-0,134	0,072	0,1040	0,06720	0,08578			
-0,160	0,046	0,1444	0,06576	0,2084			
-0,126	0,080	0,1932	0,06032	0,0653			
-0,178	0,028	0,3927	0,04545	0,3871			
-0,192	0,014	0,5846	0,03109	0,6209			

Значения ЭДС цепи (2) приведены в табл. 1 и на рис. 2. Как видно из рисунка, ход кривой $E - \lg 1/X_{Cd}$ имеет сложный вид. В области разбавленных по кадмию сплавов при $\lg 1/X_{Cd} > 1,8$ ЭДС цепи (2) линейно зависит от состава (участок AB , кривой 2), однако отклоняется от расчетной кривой для идеального раствора на величину E^s (3, 4, 6). Такой ход кривой указывает на образование растворимого слабодиссоциированного металлида CdTe в системе Cd—Bi—Te.

При дальнейшем увеличении мольной доли кадмия в сплаве наблюдается независимость ЭДС цепи от состава (участок BC кривой 2), что обусловлено постоянной активностью кадмия в сплаве. Последнее может иметь место при наступлении предела растворимости CdTe в жидким висмуте и образовании отдельной фазы слабодиссоциированного металлида CdTe_{тв}. На этом участке наблюдается постоянное значение активности кадмия. При дальнейшем увеличении мольной доли кадмия в сплаве, превышающем стехиометрическое соотношение CdTe, наблюдается уменьшение ЭДС цепи (2) (участок CD кривой 2), что обусловлено увеличением содержания свободного кадмия в сплаве. На участке CD активность кадмия непрерывно возрастает (см. табл. 1). Равновесие в системе Cd—Bi—Te в области составов, отвечающих образованию растворимого металлида CdTe (участок AB), можно представить уравнением



и описать с помощью константы диссоциации металлида:

$$K_d = \frac{a_{Cd} \cdot a_{Te}}{a_{CdTe}},$$
 (6)

а в области составов, отвечающих образованию трудно растворимого металлида CdTe в жидким висмуте (участок BC)



равновесие в сплаве можно выразить величиной произведения

$$\text{ПР} = a_{Cd} \cdot a_{Te},$$
 (8)

где a_{Cd} — активность кадмия в сплаве, рассчитанная по данным ЭДС цепи (2) (см. табл. 1) с помощью уравнения (4).

Для расчета активности теллура в системе Cd—Bi—Te из-за ограниченности экспериментальных данных можно использовать следующий традиционный подход [3—6, 15]:

$$a_{\text{Te}} = X_{\text{Te}} - X'_{\text{Te}} = X_{\text{Te}} - (X_{\text{Cd}} - a_{\text{Cd}}), \quad (9)$$

где X_{Te} — аналитическая концентрация теллура; X'_{Te} — мольная доля связанныго теллура, в первом приближении эквивалентная разности $X_{\text{Cd}} - a_{\text{Cd}}$; $X_{\text{Te}} - X'_{\text{Te}}$ — мольная доля несвязанного (свободного) теллура, что в простейшем случае равно активности теллура.

Для расчета активности растворенного слабодиссоциированного теллурида CdTe_x активность теллурида кадмия приравняем к концентрации кадмия, израсходованного на образование CdTe_x по реакции (5):

$$a_{\text{CdTe}} = X_{\text{Cd}} - a_{\text{Cd}}. \quad (10)$$

Полученные значения a_{Cd} , a_{Te} , a_{CdTe} были использованы для расчета произведения растворимости металлида CdTe и константы диссоциации (см. табл. 1). Как видно, в системе Cd—Te—Bi K_d имеет среднее значение, равное $(1,68 \pm 0,42) \cdot 10^{-4}$ м. д. при изменении активности кадмия от $1,94 \cdot 10^{-6}$ до $2,48 \cdot 10^{-5}$ м. д. В этой области концентраций кадмия в системе Cd—Bi—Te константа диссоциации характеризует равновесие на участке AB образования растворенного слабодиссоциированного металлида CdTe_x по реакции (5). При дальнейшем увеличении мольной доли кадмия и возрастании активности кадмия в сплаве наблюдается закономерное снижение значения K_d .

Для полной характеристики равновесия на участке AB рассчитаем $\Delta G_{\text{изб}}$, для чего из данных табл. 1 вычислим значение $E^s = E^{\text{эксп}} = E^0$ (где $E^{\text{эксп}}$ — экспериментальное значение ЭДС цепи (2), а E^0 — рассчитанное по уравнению идеальных растворов (4), среднее значение E^s равно 0,174 В). Используя это значение E^s , рассчитаем избыточную свободную энергию Гиббса [3, 4]:

$$\Delta G^{\text{изб}} = -E^s nF, \quad (11)$$

которая при 683 К равна $-33,58$ кДж/моль, а также коэффициент активности кадмия на участке AB:

$$\gamma = \exp\left(-\frac{E^s nF}{RT}\right), \quad (12)$$

равный $2,65 \cdot 10^{-3}$.

Эти данные показывают, что активность кадмия в системе кадмий—висмут понижается при введении теллура в 377 раз при постоянстве коэффициента активности.

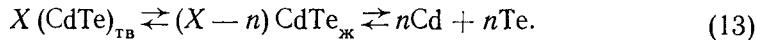
Анализ полученных значений произведения растворимости для участка AB показывает, что оно не характеризует равновесие реакции образования металлида CdTe по реакции (5), поскольку изменяется более чем на порядок (от $1,43 \cdot 10^{-7}$ при $a_{\text{Cd}} = 1,94 \cdot 10^{-6}$ до $1,67 \cdot 10^{-6}$ при $a_{\text{Cd}} = 2,48 \cdot 10^{-5}$ м. д.). В области же участка BC и частично CD наблюдается постоянство порядка произведения растворимости, среднее значение которого равно $2,07 \cdot 10^{-6}$ м. д.² при 410°.

Результаты изучения межатомного взаимодействия кадмия с теллуром в тройной системе Cd—Te—Bi при введении теллура в бинарную систему Cd—Bi приведены в табл. 2. При отношении Cd : Te = 1 : 1 на кривых $E - \lg 1/X_{\text{Cd}}$ (рис. 3) наблюдается отчетливо выраженный перегиб, отвечающий практически полному связыванию Cd в металлид CdTe. При отношении Cd : Te = 1 : 1 ПР металлида CdTe равно $2,08 \times 10^{-6}$ (м. д.)², а с увеличением атомной доли теллура в системе Cd—Te—Bi величина ПР уменьшается, и при соотношении $X_{\text{Te}} : X_{\text{Cd}} = (1,4 - 1,5) : 1$ его среднее значение равно $3,65 \cdot 10^{-7}$ (м. д.)². Активность кадмия при введении теллура закономерно уменьшается от 0,015 до $1,2 \times 10^{-5}$.

Таблица 2
ЭДС цепи (1) и (2), атомная доля, активность кадмия и теллура в системе Cd—Te—Bi и произведение растворимости металлида CdTe ($t=400^\circ$)

E (1), В	E (2), В	X_{Cd} , ат. д.	$X_{\text{Te}} \cdot 10^3$, ат. д.	a_{Cd}	a_{Te}	$\Pi \cdot 10^2$, (м. д.) ²
—0,110	0,121	0,0444	0,00227	0,01517		
—0,109	0,122	0,0442	0,04028	0,01445		
—0,109	0,122	0,0438	0,01287	0,01445		
—0,109	0,122	0,0435	0,02101	0,01445		
—0,107	0,124	0,0434	0,02372	0,01299		
—0,102	0,129	0,0432	0,0266	0,01150		
—0,093	0,138	0,0431	0,0299	0,008426		
—0,081	0,150	0,0429	0,0341	0,005562		
—0,066	0,165	0,0426	0,0393	0,003311	0,000011	36,42
—0,037	0,194	0,0425	0,0430	0,001213	0,001713	20,77
0,037	0,268	0,0422	0,0487	0,00009362	0,00659	6,69
0,062	0,293	0,0420	0,0525	0,00003942	0,01054	4,15
0,078	0,309	0,0418	0,0582	0,00002265	0,01642	3,71
0,090	0,321	0,0414	0,0654	0,00001495	0,02401	3,59
0,096	0,327	0,0412	0,07482	0,00001216	—0,04119	

Анализ экспериментальных данных, полученных при изучении взаимодействия в системе Cd—Te—Bi, показывает, что в жидким сплаве на основе висмута устанавливается равновесие между твердым металлидом CdTe и его растворенной формой:



Доля растворенного металлида CdTe в системе мала, что отчетливо проявляется при избытке твердой фазы этого металлида в висмуте. Выявить образование растворенного металлида CdTe оказалось возможным только при малой концентрации кадмия в тройной системе Cd—Te—Bi.

1. Делимарский Ю. К. Химия ионных расплавов.—Киев : Наук. думка, 1980.—327 с.
2. Морачевский А. Г., Авалиани А. Ш., Миндин В. Ю. Жидкие катоды.—Тбилиси : Мецниереба, 1978.—184 с.
3. Козин Л. Ф. Амальгамная пирометаллургия.—Алма-Ата : Наука, 1973.—270 с.
4. Козин Л. Ф., Дергачева М. Б. Исследование природы межатомного взаимодействия в бинарных амальгамных системах.—В кн.: Кинетика электродных реакций на амальгамных и металлических электродах. Алма-Ата : Наука, 1972, с. 31—44 (Тр. Ин-та органического катализа и электрохимии АН КазССР. Т. 3).
5. Козин Л. Ф., Дергачева М. Б. Ближняя упорядоченность в бинарных металлических сплавах.—В кн.: Термодинамические свойства металлических расплавов.—В кн.: Материалы IV Всесоюзного совещания по термодинамике металлических сплавов (расплавы). Алма-Ата : Наука, 1979, с. 64—69.
6. Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш., Дергачева М. Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем.—Алма-Ата : Наука, 1977.—344 с.
7. Регель А. Р., Глазов В. М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов.—М. : Наука, 1982.—320 с.
8. Уббелоде А. Р. Расплавленное состояние вещества.—М. : Металлургия, 1982.—375 с.
9. Эллиот Р. П. Структура двойных сплавов.—М. : Металлургия, 1970.—Т. 1. 456 с.
10. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов.—М. : Металлургия, 1973.—760 с.
11. Mils K. S. Thermodynamic data for inorganic sulphides selenides and tellurides.—London : Butterworths, 1974.—27 р.
12. Смирнов М. В., Циокина Р. Н., Логинов И. А. Равновесные потенциалы титана в хлоридных расплавах.—Докл. АН СССР, 1958, 121, № 3, с. 685—688.
13. Тимченко А. П. Равновесные потенциалы меди в расплаве KCl—LiCl.—Укр. хим. журн., 1978, 44, № 9, с. 989—991.
14. Тимченко А. П. Кинетика окисления хлор-анионов катионами меди (II) в расплавленной смеси KCl—NaCl—ZnCl₂.—Там же, 1982, 48, № 11, с. 1203—1206.
15. Hartmann H., Schöllzel K. Gleichgewichte und Kinetische Erscheinungen in den flüssigen ternären Systemen Au—Cd—Hg und Au—Zn—Hg.—Z. Physik. Chem., 1956, 9, N 1/2, S. 106—126.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 26.01.84