

Я.И. ГЕРАСИМОВ, А.Н. КРЕСТОВНИКОВ,
А.С. ШАХОВ

ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА
В ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ

II

МЕТАЛЛУРГИКАТ-1991

УС.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ТОМ II

Термодинамика меди,
свинца, олова, серебра
и их важнейших соединений

СПРАВОЧНОЕ РУКОВОДСТВО



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Москва 1961

В составлении II тома принимали участие:
по меди — ассистенты А. Г. ДУДАРЕВА и А. Л. ЛОМОВ,
по свинцу — ассистент Е. И. ФЕЙГИНА,
по олову — инженер И. А. ВЫГОДСКИЙ,
по серебру — аспиранты Ф. А. КУЗНЕЦОВ и В. И. ЛАВРЕНТЬЕВ

АННОТАЦИЯ

Во второй том «Термодинамики в цветной металлургии» включен справочный материал по термодинамическим свойствам меди, свинца, олова, серебра и их важнейших соединений.

Книга предназначена для широкого круга инженеров, научных работников и студентов старших курсов ВТУЗов.

ОТ АВТОРОВ

Во втором томе представлены справочные данные по термодинамическим свойствам меди, свинца, олова, серебра и их важнейших соединений.

В составлении второго тома принимали участие А. Г. Дударева и А. Л. Ломов (медь), Е. И. Фейгина (свинец), И. А. Выгодский (олово) и Ф. А. Кузнецов и В. И. Лаврентьев (серебро).

Замечания о недостатках книги и свои пожелания по содержанию или оформлению материала авторы просят направлять в издательство. Они будут учтены при дальнейшей работе над справочником.

Глава I

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ И ЕЕ ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. МЕДЬ МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Медь ($M = 63,54$) обладает кубической гранцентрированной решеткой. Тип структуры А1. Координационные числа: 12 и 6.

Параметр кристаллической решетки меди по Страуманису и Меллису [1] составляет 3,6075 Å.

Плотность. Довольно существенное колебание опубликованных величин плотности твердой меди в значительной мере определяется наличием в ней газовых включений. Так, по данным Руера и Кушмана [2], плотность электролитической меди с $8,9181 \text{ г/см}^3$ падает после нагрева ее на воздухе до $8,35 \text{ г/см}^3$. Хонда и Шимицу [3] наблюдали снижение плотности меди при деформации до $8,88 \text{ г/см}^3$ при первоначальном значении $8,92 \text{ г/см}^3$, что весьма хорошо совпадает со значением плотности по рентгенографическим данным. Вычисленная из рентгенографических данных плотность твердой меди при 20° составляет $8,923 \text{ г/см}^3$ [4].

Данные по жидкой меди, приводимые Славинским [5], следующие:

| | | | | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Температура, °С . . . | 1100 | 1125 | 1150 | 1175 | 1200 | 1250 |
| Плотность, г/см ³ . . . | 8,3601 | 8,3492 | 8,3384 | 8,3276 | 8,3168 | 8,2952 |

Термическое расширение. Коэффициент линейного расширения меди для температур от 50 до 825° , вычисленный по формуле $\alpha = 15,89 \cdot 10^{-6} + 4,492 \cdot 10^{-9} t + 3,888 \cdot 10^{-12} t^2$, приведен в табл. I.

Для низких температур средние значения коэффициентов линейного расширения приведены в табл. 2.

Таблица 1

КОЭФФИЦИЕНТ
ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ МЕДИ

| Температура, °С | $\alpha \cdot 10^6$ | Температура, °С | $\alpha \cdot 10^6$ |
|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| 49,6 | 16,12 | 553,2 | 19,56 |
| 133,6 | 16,56 | 610,5 | 20,08 |
| 213,1 | 17,03 | 654,3 | 20,49 |
| 278,2 | 17,44 | 715,9 | 21,10 |
| 328,3 | 17,78 | 771,2 | 21,66 |
| 404,7 | 18,35 | 825,7 | 22,55 |
| 472,2 | 18,88 | | |

Таблица 2

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ
ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ МЕДИ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 0°С [6]

| Пределы температу- ратур (ниже ну- ля) °С | $\alpha \cdot 10^6$ | Пределы температу- ратур (ниже ну- ля) °С | $\alpha \cdot 10^6$ |
|---|---------------------|---|---------------------|
| От 0 до 20 | 16,15 | 100—120 | 14,07 |
| От 20 до 40 | 15,86 | 120—140 | 13,32 |
| От 40 до 60 | 15,50 | 140—183 | 11,48 |
| От 60 до 80 | 15,19 | 183—196 | 9,08 |
| От 80 до 100 | 14,72 | | |

Средние значения коэффициента объемного расширения по Гмелину [6]:

| Интервал температура, °С | —253 до —185 | —185 до —103 | —103 до 0 | 0—101 |
|--------------------------------------|--------------|--------------|-----------|-------|
| Средний коэффициент β , 10^6 | 13,2 | 36,1 | 45,6 | 49,9 |

Температура плавления. Рядом исследований температура плавления чистой меди установлена равной 1083°С.

Давление насыщенного пара и температура кипения

Температурная зависимость давления насыщенного пара меди представлена в табл. 3.

По Ван-Лимпту [21] зависимость давления пара меди от температуры выражается следующими уравнениями: для твердой меди ($Q = 2740$ по Ричардсу; $K_2 = 2,02$)

$$\lg P_{ам} = \frac{24180}{T} + 9,64,$$

для жидкой меди ($Q = 10800$; $K = 42,12$; $T = 2565$)

$$\lg P_{ам} = -\frac{23600}{T} + 9,20.$$

По Хильдебранду [9]:

$$\lg P_{м.м} = -\frac{14600}{T} + 8,52,$$

$$\lg P_{ат} = -\frac{14600}{T} + 5,64.$$

По Джонстону [18]:

$$\lg P_{м.м} = -\frac{16400}{T} + 9,14.$$

Таблица 3

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МЕДИ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Температура °С | Давление пара мм рт. ст. | Автор | Литературный источник |
|----------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| 810 | $5,4 \cdot 10^{-7}$ | Шофилд | [10] |
| 1080 | $1 \cdot 10^{-2}$ | Ван Аркель* | [11] |
| 1400 | 1,0 | Майснер | [12, 13] |
| 1520 | 1,0 | Ван Аркель* | [11] |
| 1628 | 1,0 | Стелл и Синке | [7] |
| 1640 | 10 | Ормонт* | [14] |
| 1795 | 2 | | |
| 1879 | 10 | Стелл и Синке | [7] |
| 1970 | 20 | | |
| 1980 | 100 | | |
| 2067 | 40 | Страуманис и Меллис | [1] |
| 2127 | 60 | | |
| 2200 | 385 | Микрюков и Работнов | [15] |
| 2207 | 100 | | Стелл и Синке |
| 2215 | 300 | Славинский | [5] |
| 2245 | 404 | | |
| 2258 | 556 | Микрюков и Работнов | [15] |
| 2310 | 760 | | Майснер |
| 2325 | 200 | Стелл и Синке | [7] |
| 2360 | 760 | | Пауэлл |
| 2465 | 400 | Стелл и Синке | [7] |
| 2595 | 760 | | |
| 2837 | 760 | | Майснер |

* Вычислено по формуле автора.

Миллар [19] составил уравнения для давления пара твердой и жидкой меди, используя данные о теплоемкости и энтропии; исходя из точки кипения 2583°К (по Гринвуду), он получил

для возгонки

$$\lg P = -0,81 \lg T - \frac{15210}{T} + 11,811,$$

для испарения

$$\lg P = -1,625 \lg T - \frac{15010}{T} + 14,241.$$

Приняв за исходную величину точку кипения 2470° К (по Вартенбергу), Миллар получил для испарения:

$$\lg P = 18,41 \lg T - 2,687 (\lg T)^2 - \frac{12900}{T} - 23,44.$$

Ввиду более точного определения величин, следует предпочесть второе уравнение Миллара первому, хотя точка кипения по Вартенбергу отклоняется от опытных данных других авторов.

В табл. 4 приведены расчетные данные Джонса, Лангмюра и Маккэя [20].

Таблица 4
РАСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА МЕДИ [20]

| Температура, °К | Давление пара | | | Температура, °К | Давление пара | | |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------|
| | бары | атм | мм рт. ст. | | бары | атм | мм рт. ст. |
| 500 | $5,71 \cdot 10^{-24}$ | $5,70 \cdot 10^{-30}$ | — | 1400 | $3,6 \cdot 10^{-1}$ | $3,6 \cdot 10^{-7}$ | — |
| 600 | $5,08 \cdot 10^{-18}$ | $5,07 \cdot 10^{-24}$ | — | 1600 | $1,2 \cdot 10^{+1}$ | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | — |
| 700 | $8,81 \cdot 10^{-14}$ | $8,80 \cdot 10^{-20}$ | — | 1800 | $1,8 \cdot 10^{+2}$ | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | — |
| 800 | $1,33 \cdot 10^{-10}$ | $1,32 \cdot 10^{-16}$ | — | 2000 | $1,4 \cdot 10^{+3}$ | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | — |
| 900 | $3,13 \cdot 10^{-8}$ | $3,12 \cdot 10^{-14}$ | — | 2200 | $7,9 \cdot 10^{+3}$ | $7,9 \cdot 10^{-3}$ | 6,0 |
| 1000 | $3,59 \cdot 10^{-6}$ | $3,53 \cdot 10^{-12}$ | — | 2400 | $3,2 \cdot 10^{+4}$ | $3,2 \cdot 10^{-2}$ | 24,3 |
| 1100 | $1,44 \cdot 10^{-4}$ | $1,43 \cdot 10^{-10}$ | — | 2600 | $1,1 \cdot 10^{+5}$ | $1,1 \cdot 10^{-1}$ | 83,6 |
| 1200 | $3,10 \cdot 10^{-3}$ | $3,09 \cdot 10^{-9}$ | — | 2800 | $2,9 \cdot 10^{+5}$ | $2,9 \cdot 10^{-1}$ | 220,4 |
| 1300 | $4,08 \cdot 10^{-2}$ | $4,07 \cdot 10^{-8}$ | — | 3000 | $6,8 \cdot 10^{+5}$ | $6,8 \cdot 10^{-1}$ | 516,9 |
| | | | | 3200 | $1,0 \cdot 10^{+6}$ | 1,0 | — |

Для металлургических расчетов авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться уравнениями Кубашевского и Эванса [22]:

для твердой меди (в интервале 298° К — $T_{пл}$):

$$\lg P_{м.м} = -17870 \cdot T^{-1} - 0,236 \lg T - 0,16 \cdot 10^{-3} T + 10,63,$$

для жидкой меди (в интервале $T_{пл} - T_{кип}$):

$$\lg P_{м.м} = -17650 T^{-1} - 1,273 \lg T + 13,39.$$

Температура кипения. Данные различных исследователей, определивших температуру кипения меди при атмосферном давлении, сильно расходятся между собой (2292—2855°). По Стеллу [25] медь кипит при 2595°, по Стэллу и Синке [7] — при 2855° К.

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения

Теплоемкость твердой меди. Значения истинной и средней теплоемкостей меди по данным различных авторов приведены в табл. 5, 6 и 7.

Кок и Кезом [69] исследовали теплоемкость меди при температурах от 1,2 до 20°; было найдено, что теплоемкость меди можно представить в виде уравнения

$$C_p = D \left(\frac{335}{T} + 1,777 \cdot 10^{-4} T \right).$$

Используя теплоемкость меди при 273,1° (5,84 кал/г-атом·град) и теплосодержание при 1073,1° (5140 кал), Бронсон, Чишольм и Докерти [42] предложили уравнение

$$C_p = 5,44 + 1,462 \cdot 10^{-3} T \quad (1\%, 273-1357^\circ).$$

Это уравнение можно рекомендовать для металлургических расчетов.

Теплоемкость жидкой меди. На основании критической оценки данных Умино [70], а также Вюста, Мейтена и Дюррера [72], Келли [71] рекомендует теплоемкость меди в расплавленном состоянии принять равной 7,50 кал/г-атом (вне зависимости от температуры).

Теплоемкость газообразной меди. Келли [73] рассчитал теплоемкость газообразной одноатомной меди и нашел следующую зависимость:

| | | | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Температура, °К | 1500 | 2000 | 2500 | 3000 | 3500 | 4000 | 4500 | 5000 |
| C_p , кал/г-атом·град | 4,895 | 5,120 | 5,477 | 6,025 | 6,632 | 7,169 | 7,561 | 7,795 |

Для термодинамических расчетов в интервале от 273 до 2000° К рекомендуется среднее значение (погрешность 1%):

$$C_p = 5,00.$$

Таблица 5

Истинная теплоемкость меди

| Температура °С | Теплоемкость | | Автор | Литератур- ный источник |
|-------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| | удельная кал/г·град | атомная кал/г- атом·град | | |
| -258,6 | 0,0006 | 0,0396 | Кезом и Оннес | [44] |
| -257,5 | 0,0008 | 0,0506 | | |
| -255,9 | 0,0011 | 0,0687 | | |
| -252,4 | 0,0019 | 0,1217 | | |
| -249,6 | 0,0035 | 0,223 | Нернст и Линдемани | [45] |
| -249,6 | 0,0035 | 0,223 | | |
| -245,4 | 0,0051 | 0,324 | Нернст и Линдемани | [45] |
| -243,4 | 0,0059 | 0,377 | | |
| -239,7 | 0,0085 | 0,538 | Нернст и Линдемани | [45] |
| -223 | 0,0208 | 1,32 | | |
| -223,1 | 0,0226 | 1,434 | Гриффитс | [29] |
| -203 | 0,0407 | 2,59 | | |
| -186 | 0,0524 | 3,33 | Кезом и Оннес | [44] |
| -186 | 0,0588 | 3,75 | | |
| -184 | 0,0541 | 3,44 | Нернст и Линдемани | [45] |
| -183 | 0,0547 | 3,48 | | |
| -136 | 0,0719 | 4,57 | Нернст и Линдемани | [45] |
| -79 | 0,0822 | 5,24 | | |
| -39 | 0,0879 | 5,59 | Бен | [46] |
| -23 | 0,0897 | 5,70 | | |
| 0 | 0,0939 | 5,98 | Гриффитс | [29] |
| 0 | 0,0907 | 5,78 | | |
| 15 | 0,09339 | 5,95 | Ричардс | [47] |
| 17 | 0,0911 | 5,79 | | |
| 17 | 0,0924 | 5,87 | Бен | [46] |
| 18 | 0,0916 | 5,84 | | |
| 19 | 0,0940 | 6,00 | Бартоли Стракачиати | [48] |
| 20 | 0,0915 | 5,82 | | |
| 20 | 0,0952 | 6,07 | Нернст и Линдемани | [45] |
| 22 | 0,0923 | 5,87 | | |
| 50 | 0,0927 | 5,89 | Харпер | [35, 50] |
| 67 | 0,0939 | 5,97 | | |
| 97 | 0,0952 | 6,05 | Гриффитс | [29, 40] |
| 100 | 0,0941 | 6,00 | | |
| 100 | 0,0947 | 6,04 | Дуринкель и Вернер | [38] |
| 100 | 0,0970 | 6,18 | | |
| 177 | 0,0958 | 6,09 | Клинкхардт | [51] |
| 200 | 0,0978 | 6,23 | | |
| 200 | 0,0998 | 6,36 | Умино | [52] |
| 298 | — | 5,85 | | |
| 300 | 0,1004 | 6,40 | Стелл и Синке | [7] |
| 300 | 0,0985 | 6,26 | | |
| 300 | — | 5,85 | Клинкхардт | [51] |
| 300 | 0,1034 | 6,59 | | |
| 300 | — | 5,85 | Наккари | [41] |
| 300 | — | 6,59 | | |
| 300 | — | 6,59 | Стелл и Синке | [7] |
| 300 | — | 6,59 | | |
| 300 | — | 6,59 | Умино | [52] |

Продолжение табл. 5

| Температура °С | Теплоемкость | | Автор | Литератур- ный источник |
|-------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| | удельная кал/г·град | атомная кал/г- атом·град | | |
| 300 | 0,1008 | — | Туровский и Бартнев | [54] |
| 400 | — | 6,01 | | |
| 400 | 0,1020 | 6,50 | Стелл и Синке | [7] |
| 400 | 0,1028 | 5,55 | | |
| 400 | 0,1063 | 6,78 | Дуринкель и Вернер | [38] |
| 400 | 0,1038 | — | | |
| 500 | — | 6,16 | Клинкхардт | [51] |
| 500 | 0,1050 | 6,70 | | |
| 500 | 0,1124 | 7,17 | Умино | [52] |
| 500 | 0,1070 | — | | |
| 600 | — | 6,31 | Туровский и Бартнев | [54] |
| 600 | 0,1073 | 6,83 | | |
| 600 | 0,1134 | 7,21 | Стелл и Синке | [7] |
| 600 | 0,1090 | — | | |
| 600 | — | 6,46 | Клинкхардт | [51] |
| 700 | — | 6,99 | | |
| 700 | 0,1076 | 6,99 | Умино | [52] |
| 700 | 0,1170 | 7,47 | | |
| 700 | 0,1108 | — | Туровский и Бартнев | [54] |
| 800 | — | 6,61 | | |
| 800 | 0,1120 | 7,14 | Стелл и Синке | [7] |
| 800 | 0,1125 | 7,17 | | |
| 800 | 0,1213 | 7,73 | Дуринкель и Вернер | [38] |
| 800 | 0,1126 | — | | |
| 900 | — | 6,76 | Умино | [52] |
| 900 | 0,1259 | 8,00 | | |
| 900 | 0,1250 | 7,97 | Туровский и Бартнев | [54] |
| 900 | 0,1150 | — | | |
| 1000 | 0,1185 | — | Стелл и Синке | [7] |
| 1000 | — | 6,91 | | |
| 1025 | 0,1336 | 8,52 | Умино | [52] |
| 1100 | — | 7,06 | | |
| 1200 | — | 7,21 | Стелл и Синке | [7] |
| 1250 | 0,122 | 7,78 | | |
| 1300 | — | 7,36 | Умино | [52] |
| 1350 | 0,122 | 7,78 | | |
| 1450 | 0,122 | 7,78 | | |

При более высоких температурах (2000—5000° К) пренебречь электронной составляющей теплоемкости невозможно, приходится рекомендовать линейное уравнение [74] (погрешность 2%):

$$C_p = 3,16 + 0,97 \cdot 10^{-3} T.$$

Стелл и Синке [7] приводят теплоемкость меди в состоянии идеального монокристаллического газа, теплоемкость увеличивается с 4,97 при 298° К до 6,01 кал/г-атом·град при 3000° К.

Таблица 6

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕДИ

| Пределы температур °С | Теплоемкость | | Автор | Литературный источник |
|-----------------------|---------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| | удельная кал/г·град | атомная кал/г·атом·град | | |
| От -253 до -196 | 0,0245 | 1,56 | Девар | [55] |
| От -189,8 до -83,1 | 0,0720 | 4,57 | Кореф | [56] |
| От -186 до -79 | 0,0716 | 4,5 | Бен | [57] |
| От -188 до 20 | 0,0789 | 5,01 | Ричардс и Джексон | [58] |
| От -192 до 20 | 0,0798 | 5,07 | Шмитц | [59] |
| От -79 до 18 | 0,0883 | 5,6 | Бен | [57] |
| 0—100 | 0,09272 | 5,91 | Кальбаум, Рот и Зилдер | [60] |
| 0—100 | 0,09332 | 5,95 | Томлинсон | [61] |
| 15—98 | 0,09515 | 6,06 | Реньо | [62] |
| 15—100 | 0,09331 | 5,95 | Беде | [63] |
| 15—100 | 0,09232 | 5,88 | Тилден | [64, 65] |
| 18—100 | 0,0928 | 5,9 | Шюбель | [43] |
| 17—100 | 0,0936 | 5,97 | Бен | [57] |
| 20—100 | 0,0936 | 5,97 | Шмитц | [59] |
| 23—100 | 0,09471 | 6,04 | Ватерманн | [66] |
| 15—238 | 0,0951 | 6,05 | Магнус | [34] |
| 17—247 | 0,0968 | 6,17 | Беде | [63] |
| 18—300 | 0,0954 | 6,06 | Шюбель | [43] |
| 15—338 | 0,0957 | 6,09 | Магнус | [34] |
| 0—360 | 0,104 | 6,6 | Ле Веррер | [67] |
| 26—948 | 0,1106 | 7,03 | Глазер | [68] |
| 26—1084 | 0,1556 | 9,89 | | |
| 580—780 | 0,09 | 5,7 | Ле Веррер | [67] |
| 780—1000 | 0,118 | 7,5 | | |

Таблица 7

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕДИ [52]

| Пределы температур °С | Средняя теплоемкость | | Пределы температур °С | Средняя теплоемкость | |
|-----------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|
| | удельная кал/г·град | атомная кал/г·атом·град | | удельная кал/г·град | атомная кал/г·атом·град |
| 20—100 | 0,0931 | 5,92 | 20—1000 | 0,1105 | 7,02 |
| 20—200 | 0,0950 | 6,04 | 20—1050 | 0,1105 | 7,02 |
| 20—300 | 0,0975 | 6,19 | 20—1100 | 0,1580 | 10,04 |
| 20—400 | 0,0992 | 6,31 | 20—1150 | 0,1565 | 9,95 |
| 20—500 | 0,1010 | 6,42 | 20—1200 | 0,1552 | 9,87 |
| 20—600 | 0,1036 | 6,58 | 20—1250 | 0,1535 | 9,76 |
| 20—700 | 0,1055 | 6,71 | 20—1300 | 0,1526 | 9,70 |
| 20—800 | 1,1069 | 6,79 | 20—1400 | 0,1502 | 9,55 |
| 20—900 | 0,1090 | 6,93 | 20—1500 | 0,1482 | 9,43 |

Теплота плавления меди. Данные различных авторов приведены в табл. 8.

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ МЕДИ

Таблица 8

| Теплота плавления | | Год | Автор | Литературный источник |
|--------------------|----------------|------|--|-----------------------|
| атомная кал/г·атом | удельная кал/г | | | |
| 2650 | 41,6 | 1904 | Глазер | [68] |
| 3240 | 51,0 | 1918 | Вюст, Мейтен, Дюррер | [72] |
| 3210 | 50,5 | 1927 | Умино | [70] |
| 3240 | 51,0 | 1950 | Кубашевский, Брицке, Хухлеро, Иох, Рейнарц | [79] |
| 3110±200 | — | 1936 | Келли | [80] |
| 3120 | — | 1956 | Стелл и Синке | [7] |
| 3120 | — | 1954 | Коулин | [8] |

Величины (в кал/г·ат), рекомендуемые Ландольт-Бернштейном [75]—3240, Фихте [76]—3110, Ланге [77]—3110±200, Брицке и Капустинским и др. [74]—3110, Кубашевским и Эвансом [22]—3110±100. Авторы настоящего справочника считают возможным пользоваться величиной $L_{пл} = 3110$ кал/г·атом.

А. Н. Вольский [78] предлагает уравнение зависимости теплоты плавления меди от температуры:

$$L_{пл} = 400 + 2,86T - 1,18 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,23 \cdot 10^{-7} T^3.$$

Теплота испарения меди. Теплоты испарения, вычисленные из давления насыщенного пара меди, см. в табл. 9.

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ МЕДИ

Таблица 9

| Температура °С | $L_{исп}$ кал/г·атом | $L_{исп}$ кал/г | Автор | Литературный источник |
|----------------|----------------------|-----------------|-------------------------|-----------------------|
| — | 59 250 | 929 | Рендалл и Скотт | [82] |
| 25 | 66 480 | 1043 | | |
| 25 | 82 000 | — | Джонс, Лангмюр, Маккэй | [20] |
| 25 | 79 316 | — | Келли | [83] |
| 2595 | 72 814 | — | | |
| 25 | 82 200 | — | Эйкен | [23] |
| 2557 | 73 600 | — | | |
| 25 | 81 240±740 | — | Маршалл, Дорнте, Нортон | [24] |
| — | 72 800 | — | Стелл и Синке | [7] |

Кубашевский и Эванс [22] рекомендуют принимать в расчетах теплоту испарения меди 79300 ± 2500 кал/г·атом при 25° С и 72800 ± 2500 кал/г·атом при 2590°. Авторы настоящего справочника рекомендуют использовать в расчетах величину $L_{исп} = 79316$ кал/г·атом, взятую у Келли (при 25° С).

Считая пар меди одноатомным газом ($C_p = 4,97$), принимая теплоемкость жидкой меди, равной 7,75, и используя опытные величины давления пара, Рендалл, Нильсен и Вест [81] нашли уравнения для ΔZ плавления, откуда

$$L_{исп} = 88500 - 2,78T,$$

т. е. при $25^\circ L_{исп} = 87672$, а при $1083^\circ L_{исп} = 84630$.

Таким же путем, но вычислив константу I в уравнении ΔZ из энтропии испарения, те же авторы получили

$$L_{исп} = 73040 - 2,78T,$$

т. е. при $25^\circ L_{исп} = 72211$, при $1083^\circ L_{исп} = 69170$.

Теплота возгонки меди. Пользуясь значениями давления насыщенного пара меди, Рендалл, Нильсен и Вест [81] подсчитали для возгонки меди

$$\Delta L_{298} = 90400 \text{ кал/г-атом.}$$

Кубашевский и Эванс [22] рекомендуют величины теплоты возгонки для меди: 79750 ± 1500 кал/г-атом при $T_{пл}$ и 81500 ± 2000 кал/г-атом при 25° .

Энтальпия, энтропия, функции Φ'' , изобарные потенциалы фазовых превращений

Энтальпия меди. Величины $H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT$, основанные на опытной кривой теплоемкости твердой меди, были вычислены в работе Митинг (табл. 10).

Таблица 10
ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОЙ МЕДИ [84], кал/г-атом

| Температура °К | Энтальпия $H_T - H_0$ | Температура °К | Энтальпия $H_T - H_0$ | Температура °К | Энтальпия $H_T - H_0$ |
|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|
| 10 | 0,039 | 170 | 473 | 300 | 1191 |
| 20 | 0,590 | 180 | 524 | 320 | 1308 |
| 30 | 2,950 | 190 | 575 | 340 | 1426 |
| 50 | 20,2 | 200 | 628 | 360 | 1545 |
| 60 | 37,7 | 210 | 681 | 380 | 1664 |
| 70 | 61,1 | 220 | 736 | 400 | 1784 |
| 80 | 89,4 | 230 | 791 | 420 | 1904 |
| 90 | 122 | 240 | 847 | 440 | 2025 |
| 100 | 158 | 250 | 903 | 460 | 2147 |
| 110 | 198 | 260 | 960 | 480 | 2269 |
| 120 | 240 | 270 | 1018 | 500 | 2392 |
| 130 | 283 | 273,1 | 1056 | 520 | 2515 |
| 140 | 329 | 280 | 1075 | 540 | 2639 |
| 150 | 376 | 290 | 1133 | 560 | 2762 |
| 160 | 424 | 298,1 | 1199 | 580 | 2887 |
| | | | | 600 | 3012 |

В табл. 11, 12 и 13 приведена энтальпия меди по справочнику Брицке и др., а также по данным Стелла и Синке.

Таблица 11

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОЙ МЕДИ
ПО СПРАВОЧНИКУ БРИЦКЕ, КАПУСТИНСКОГО И ДР. [74], кал/г-атом

| Температура, °С | Энтальпия | | |
|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|
| | $H_T - H_0$ | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_{298}$ |
| 100 | 1647 | 591 | 448 |
| 200 | 2258 | 1202 | 1059 |
| 300 | 2886 | 1830 | 1687 |
| 400 | 3526 | 2470 | 2327 |
| 600 | 4836 | 3780 | 3637 |
| 800 | 6196 | 5140 | 4997 |
| 1000 | 7596 | 6540 | 6397 |

Таблица 12

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОЙ МЕДИ [7], кал/г-атом

| Температура °К | Энтальпия $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | Температура °К | Энтальпия $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | Температура °К | Энтальпия $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ |
|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|
| 298 | 0 | 600 | 1845 | 1000 | 4490 |
| 300 | 10 | 700 | 2480 | 1100 | 5190 |
| 400 | 600 | 800 | 3130 | 1200 | 5895 |
| 500 | 1215 | 900 | 3800 | 1300 | 6615 |

Таблица 13

ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ МЕДИ [7], кал/г-атом

| Температура °К | Энтальпия $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | Температура °К | Энтальпия $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | Температура °К | Энтальпия $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ |
|-------------------|--|-------------------|--|---------------------|--|
| <i>Жидкая</i> | | <i>Жидкая</i> | | <i>Газообразная</i> | |
| 1400 | 10480 | 2200 | 16480 | 2900 | 94500 |
| 1500 | 11230 | 2300 | 17230 | 3000 | 95090 |
| 1600 | 11980 | 2400 | 17980 | | |
| 1700 | 12730 | 2500 | 18730 | | |
| 1800 | 13480 | 2600 | 19480 | | |
| 1900 | 14230 | 2700 | 20230 | | |
| 2000 | 14980 | 2800 | 20980 | | |
| 2100 | 15730 | | | | |

Энтальпия меди в состоянии идеального монокристаллического газа приведена в табл. 14.

Таблица 14
ЭНТАЛЬПИЯ МЕДИ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО МОНОАТОМНОГО
ГАЗА [7], кал/г·атом

| Температура °К | Энтальпия $H_T - H_{298}$ | Температура °К | Энтальпия $H_T - H_{298}$ | Температура °К | Энтальпия $H_T - H_{298}$ |
|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|
| 298 | 0 | 1200 | 4481 | 2200 | 9525 |
| 300 | 9 | 1300 | 4978 | 2300 | 10051 |
| 400 | 506 | 1400 | 5475 | 2400 | 10585 |
| 500 | 1003 | 1500 | 5973 | 2500 | 11127 |
| 600 | 1500 | 1600 | 6472 | 2600 | 11679 |
| 700 | 1996 | 1700 | 6973 | 2700 | 12241 |
| 800 | 2493 | 1800 | 7476 | 2800 | 12813 |
| 900 | 2990 | 1900 | 7981 | 2900 | 13396 |
| 1000 | 3487 | 2000 | 8491 | 3000 | 13991 |
| 1100 | 3384 | 2100 | 9005 | | |

Энтропия меди. Согласно данным Майера и Андерсона [30], Мидса [31], Келли [80], а также Жокэ и Мидса [85], энтропия твердой меди при 25° С равна $7,97 \pm 0,05$ кал/г·атом·град. Эту цифру рекомендуют все справочники.

В табл. 15, 16 и 17 приведены данные об энтропии меди по Стеллу и Синке [7].

Таблица 15
ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОЙ МЕДИ [7], кал/г·атом·град

| Температура °К | Энтропия S_T^0 | Температура °К | Энтропия S_T^0 | Температура °К | Энтропия S_T^0 |
|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| 298 | 7,97 | 600 | 12,22 | 1000 | 15,58 |
| 300 | 8,01 | 700 | 13,20 | 1100 | 16,25 |
| 400 | 9,70 | 800 | 14,07 | 1200 | 16,87 |
| 500 | 11,07 | 900 | 14,86 | 1300 | 17,44 |

Энтропия газообразной одноатомной меди подсчитывается по уравнению Закура с добавлением члена $R \ln 2$, учитывающего квантовый вес низшего энергетического состояния, которое практически является единственным состоянием атомов при 298°. В результате $S_{298}^0 = 39,75 \pm 0,01$ кал/г·атом·град.

Эта величина и рекомендуется для пользования в расчетах.

Таблица 16
ЭНТРОПИЯ ЖИДКОЙ МЕДИ [7], кал/г·атом·град

| Температура °К | Энтропия S_T^0 | Температура °К | Энтропия S_T^0 | Температура °К | Энтропия S_T^0 |
|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| 1400 | 20,29 | 1900 | 22,58 | 2400 | 24,33 |
| 1500 | 20,81 | 2000 | 22,96 | 2500 | 24,64 |
| 1600 | 21,29 | 2100 | 23,33 | 2600 | 24,93 |
| 1700 | 21,74 | 2200 | 23,68 | 2700 | 25,21 |
| 1800 | 22,17 | 2300 | 24,01 | 2800 | 25,49 |

Таблица 17
ЭНТРОПИЯ МЕДИ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО МОНОАТОМНОГО ГАЗА [7]
кал/г·атом·град

| Температура °К | Энтропия S_T^0 | Температура °К | Энтропия S_T^0 | Температура °К | Энтропия S_T^0 |
|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| 298 | 39,74 | 1200 | 46,66 | 2200 | 49,71 |
| 300 | 39,77 | 1300 | 47,06 | 2300 | 49,95 |
| 400 | 41,20 | 1400 | 47,43 | 2400 | 50,17 |
| 500 | 42,31 | 1500 | 47,77 | 2500 | 50,39 |
| 600 | 43,22 | 1600 | 48,09 | 2600 | 50,61 |
| 700 | 43,98 | 1700 | 48,40 | 2700 | 50,82 |
| 800 | 44,65 | 1800 | 48,68 | 2800 | 51,03 |
| 900 | 45,23 | 1900 | 48,96 | 2900 | 51,24 |
| 1000 | 45,76 | 2000 | 49,22 | 3000 | 51,44 |
| 1100 | 46,23 | 2100 | 49,47 | | |

Рендалл, Нильсен и Вест [81] подсчитали для двухатомной газообразной меди приближенное значение $S_{298}^0 = 58,88$ кал/г·атом·град.

Погрешность этой величины, вероятно, большая, но указать точно ее пределы не представляется возможным. Принимается округленное значение $S_{298}^0 = 58,9$ кал/г·атом·град.

Для расчета энтропии меди при различных температурах можно использовать уравнения Келли [80] для теплоемкостей твердой, жидкой и газообразной меди, из которых получаем:

$S_{(ТВ)}^0$:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + 12,5 \lg T + 1,46 \cdot 10^{-3} T - 31,435;$$

$S_{(Ж)}^0$:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + 12,5 \lg T - 31,0 \text{ (до } 2000^\circ\text{K)};$$

$S_{(Г)}^0$:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + 7,25 \lg T + 0,97 \cdot 10^{-3} T - 18,179,$$

Энтропии плавления и испарения меди. Из теплоемкостей и теплоты плавления (по Умино) Рендалл, Нильсен и Вест [81] нашли:

$$\Delta S_{298} = 1,00 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$$

$$\Delta S_{1356} = 2,37 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$$

Россини и др. [86] для энтропии плавления меди рекомендуют величину, равную $2,29 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$ Из энтропии твердой меди и газообразной найдена [83] стандартная величина энтропии испарения меди $\Delta S_{\text{исп}} = 29,594 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$

Из уравнения для теплоты испарения и изобарного потенциала испарения получаются следующие уравнения:

$$\Delta S_{\text{исп}} = 51,75 - 2,78 \ln T = 51,75 - 6,402 \lg T \quad (\text{I})$$

$$(\Delta S_{298} = 36,912, \Delta S_{1356} = 32,69);$$

$$\Delta S_{\text{исп}} = 45,435 - 2,78 \ln T = 45,435 - 6,402 \lg T \quad (\text{II})$$

$$(\Delta S_{298} = 29,595, \Delta S_{1356} = 20,378).$$

Уравнение (I) согласуется с опытными данными по давлению пара меди, уравнение (II) — с опытными данными Умино по теплоемкостям и теплотам плавления.

Россини и др. [86] для энтропии испарения меди рекомендуют величину $25,4 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град}$ при температуре 2582°C (2855°K).

Функции Φ'' для меди. По Стэллу и Синке [7] значения функций Φ'' даны в табл. 18 и 19.

Таблица 18

ФУНКЦИИ Φ'' ДЛЯ МЕДИ [7], кал/г-атом·град

| Температура °К | Функция Φ'' | Температура °К | Функция Φ'' | Температура °К | Функция Φ'' |
|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| 298 | 7,97 | 1200 | 11,96 | 2200 | 16,19 |
| 300 | 7,98 | 1300 | 12,36 | 2300 | 16,52 |
| 400 | 8,20 | 1400 | 12,81 | 2400 | 16,84 |
| 500 | 8,64 | 1500 | 13,33 | 2500 | 17,15 |
| 600 | 9,15 | 1600 | 13,81 | 2600 | 17,44 |
| 700 | 9,66 | 1700 | 14,26 | 2700 | 17,72 |
| 800 | 10,16 | 1800 | 14,69 | 2800 | 18,00 |
| 900 | 10,64 | 1900 | 15,10 | 2900 | 18,66 |
| 1000 | 11,09 | 2000 | 15,47 | 3000 | 19,75 |
| 1100 | 11,54 | 2100 | 15,84 | | |

Таблица 19

ФУНКЦИЯ Φ'' ДЛЯ МЕДИ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО МОНОАТОМНОГО ГАЗА [7] кал/г-атом·град.

| Температура, °К | Функция. Φ'' | Температура, °К | Функция. Φ'' | Температура, °К | Функция. Φ'' |
|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 298 | 39,74 | 1200 | 42,93 | 2200 | 45,39 |
| 300 | 39,74 | 1300 | 43,24 | 2300 | 45,58 |
| 400 | 39,94 | 1400 | 43,52 | 2400 | 45,76 |
| 500 | 40,31 | 1500 | 43,79 | 2500 | 45,94 |
| 600 | 40,72 | 1600 | 44,05 | 2600 | 46,12 |
| 700 | 41,13 | 1700 | 44,30 | 2700 | 46,29 |
| 800 | 41,54 | 1800 | 44,53 | 2800 | 46,46 |
| 900 | 41,91 | 1900 | 44,76 | 2900 | 46,63 |
| 1000 | 42,28 | 2000 | 44,98 | 3000 | 46,78 |
| 1100 | 42,61 | 2100 | 45,19 | | |

Изменение изобарного потенциала для фазовых превращений меди. Принимаем следующие уравнения теплоемкостей меди в различных фазовых состояниях:

$\text{Cu}_{(\text{ТВ})}$:

$$C_P = 5,44 + 1,46 \cdot 10^{-3} T,$$

$\text{Cu}_{(\text{Ж})}$:

$$C_P = 7,5,$$

$\text{Cu}_{(\text{Г})}$:

$$C_P = 5,00 \text{ (интервал } 273\text{—}2000^\circ\text{K)},$$

$\text{Cu}_{(\text{Г})}$:

$$C_P = 3,16 + 0,97 \cdot 10^{-3} T \text{ (интервал } 2000\text{—}5000^\circ\text{K}).$$

Для испарения жидкой меди

$\text{Cu}_{(\text{Ж})} = \text{Cu}_{(\text{Г})}$; $\Delta C_P = C_P(\text{Г}) - C_P(\text{Ж}) = 5 - 7,5 = -2,5$ (изменение теплоемкости в интервале $273\text{—}2000^\circ \text{K}$).

Теплота испарения:

$$\begin{aligned} L_{\text{исп}} &= L_{0,\text{исп}} + \int_0^T \Delta C_P dT = L_{0,\text{исп}} + \int_0^T (C_P(\text{Г}) - C_P(\text{Ж})) dt = \\ &= L_{0,\text{исп}} + \int_0^T (-2,5) dT = L_{0,\text{исп}} - 2,5T. \end{aligned}$$

Полагая по Келли [83] при 25° С теплоту испарения меди равной 79316 кал/г-атом, получаем:

$$L_{0, \text{исп}} = L_{\text{исп}} + 2,5T = 79316 + 2,5 \cdot 298,1 = 80061.$$

Исходя из уравнения (см. уравнение 54а на стр. 49 первого тома настоящего справочника):

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta Z^{\circ}}{T} \right) = - \frac{\Delta H}{T^2} = - \frac{L_{\text{исп}}}{T^2},$$

получаем

$$\Delta Z_T^{\circ} = -T \int \frac{L_{\text{исп}}}{T^2} dT + IT.$$

Выше было найдено $L_{\text{исп}} = L_{0, \text{исп}} - 2,5 T$; следовательно,

$$\Delta Z_T^{\circ} = -T \int \frac{L_{0, \text{исп}} - 2,5 T}{T^2} dT = L_{0, \text{исп}} + 2,5 T \ln T + IT.$$

Для нахождения константы интегрирования используем уравнение давления насыщенного пара жидкой меди.

Среднее значение константы I равно 41,41.

Таким образом, приходим к уравнению

$$\text{Cu (ж)} = \text{Cu (г)} \quad (\text{интервал } 273\text{—}2000^{\circ}\text{K})$$

$$\Delta Z_T^{\circ} = 80061 + 2,5 T \ln T - 41,41 T,$$

откуда

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = 71960 \text{ кал/г-атом и}$$

$$\Delta Z_{1356}^{\circ} = 48320 \text{ кал/г-атом.}$$

Для возгонки твердой меди в интервале 273—2000° К имеем

$$C_p(\text{г}) - C_p(\text{тв}) = 5,00 - (5,44 + 1,46 \cdot 10^{-3} T) =$$

$$= -0,44 - 1,46 \cdot 10^{-3} T.$$

Теплота возгонки

$$\begin{aligned} L_{\text{возг}} &= L_{0, \text{возг}} + \int_0^T (-0,44 - 1,46 \cdot 10^{-3} T) dT = \\ &= L_{0, \text{возг}} - 0,44 T - 0,73 \cdot 10^{-3} T^2. \end{aligned}$$

Подставляя значение $L_{\text{возг}} = 81500$ кал/г-атом при 298° К (по данным Келли), имеем

$$L_{0, \text{возг}} = 81696 \text{ кал/г-атом.}$$

Аналогично предыдущему расчету составляем уравнение для $\Delta Z_{\text{возг}}^{\circ}$:

$$\Delta Z_{\text{возг}}^{\circ} = 81696 + 0,44 T \ln T + 0,73 \cdot 10^{-3} T^2 + 11,79 T.$$

Как разность уравнений для возгонки и испарения, получаем уравнение для плавления

$$\begin{aligned} \Delta Z_{\text{пл}}^{\circ} = \Delta Z_{\text{возг}}^{\circ} - \Delta Z_{\text{исп}}^{\circ} &= 1634,7 - 2,14 T \ln T + \\ &+ 0,73 \cdot 10^{-3} T^2 + 53,2 T. \end{aligned}$$

Стелл и Синке [7] приводят в интервале температур от 298 до 2800° К теплоту возгонки и испарения меди, соответственно от 81100 до 72933 кал/г-атом, изобарный потенциал возгонки и испарения от 71628 до 1421 кал/г-атом и константу $\lg K_p$ от —55,506, до —0,110.

§ 2. ЗАКИСЬ МЕДИ Cu_2O

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Закись меди (куприт, $M = 143,14$) обладает специфической линейно-тетраэдрической решеткой типа СЗ. Атомы О образуют кубическую объемноцентрированную решетку, атомы Си—кубическую гранцентрированную. Каждый атом меди окружен 12 атомами Си, находящимися друг от друга на расстоянии 3,02 Å [89]. Каждый атом О окружен четырьмя атомами Си на расстоянии 1,841 Å и восемью атомами Си на расстоянии 3,682 Å [90].

Постоянная решетки — 4,24 Å [91].

Плотность. Вычисленная из рентгенографических данных плотность Cu_2O составляет 6,14 г/см³ [92]. Известные в литературе данные по плотности Cu_2O характеризуются значительным разбросом (5,75—6,10 г/см³).

Температура плавления. По данным ряда работ можно установить температуру плавления Cu_2O , равной 1230° С. Россини и др. [86], ссылаясь на работы Труса [93], Келли [83], Рендалла, Нильсена и Веста [81], а также Вартенберга, Реуша и Сарана [94], рекомендуют температуру плавления 1229° С. Кубашевский и Эванс [22] дают значение температуры плавления Cu_2O , равное 1230° С.

Полиморфные превращения. Температура предполагаемого перехода прозрачного куприта (природного) в непрозрачный по Кубашевскому и Эвансу [22] равна 56° С.

Ауверс [95] сообщил о наблюдавшемся им превращении около 329° К, однако эти данные в настоящее время не получили подтверждений.

Давление диссоциации $2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{Cu} + \text{O}_2$

Фут и Смис [96] показали, что Cu_2O устойчива при 1025—1070°; ниже этих температур Cu_2O окисляется до CuO ; окисление идет еще быстрее при 700°, на что указал Вальден [97].

Непосредственные измерения диссоциации были сделаны Робертсом и Смитом [101]. Аллен и Хевит [102] определяли давление диссоциации Cu_2O по реакции окисления Cu параами воды. Данные Аллена и Хевита нужно признать наиболее достоверными.

Халла [103], основываясь на данных Ишикава и Кимура [100] по ΔZ и ΔH , Магнуса по теплоемкости для CuO и Истмена по теплоемкости для Cu , составил уравнение

$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{17940}{T} - 0,242 \lg T - 0,000641T + 9,417.$$

В табл. 20 даны значения давления диссоциации Cu_2O , вычисленные по уравнению Халла, по уравнению Рендалла и Нильсена для изобарного потенциала, а также опытные данные Робертса и Смита, Аллена и Хевита и др.

Таблица 20

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ Cu_2O

| Температура, °C | $\lg p$ (атм) по Халла [103] | p , мм рт. ст. по Рендаллу и Нильсену [81] | Опытные данные | |
|-----------------|------------------------------|--|--------------------------|----------------------------|
| | | | p , атм. | p , мм рт. ст. |
| 25 | -51,417 | $4,408 \cdot 10^{-49}$ | $3 \cdot 10^{-53}$ [99] | — |
| 200 | -29,43 | — | $3 \cdot 10^{-52}$ [100] | — |
| 250 | -25,98 | — | — | — |
| 300 | -23,02 | — | — | — |
| 400 | -18,40 | $1,06 \cdot 10^{-12}$ | — | $7,56 \cdot 10^{-26}$ [98] |
| 500 | -14,98 | — | — | — |
| 600 | -12,45 | — | — | — |
| 650 | -11,33 | — | — | — |
| 700 | -9,90 | — | — | — |
| 1064 | -6,74 | — | — | 0,00014 [102] |
| 1090 | -6,31 | — | — | 0,00037 [102] |
| 1119,2 | 0,0058 | 0,016 | 0,0368 [101] | 0,028 [101] |
| 1150 | -5,72 | — | — | 0,0014 [102] |
| 1150,4 | 0,0105 | 0,020 | 0,0460 [101] | 0,035 [101] |
| 1184,5 | 0,0195 | 0,056 | 0,0540 [101] | 0,045 [101] |
| 1250 | -4,42 | — | — | 0,03 [102] |
| 1350 | -3,52 | — | — | 0,23 [102] |

Давление диссоциации жидкой Cu_2O (в растворе с медью) измерено Слейдом и Ферроу [104]. Суммарное давление пара над двухслойным раствором: при 1205°С — 4 мм, 1240°С — 10 мм, 1260°С — 12 мм и 1324°С — 25 мм рт. ст. Давление пара меди при этих температурах меньше 1 мм рт. ст. (по Гринвуду).

Теплоемкость, теплота плавления, теплота превращения, энтальпия, энтропия и функции Φ' и Φ''

Теплоемкость. Теплоемкость Cu_2O измерялась Магнусом [105], Милларом [106], Рендаллом, Нильсеном и Вестом [81], Ауверсом [95], Велером и Йохумом [107], Келли [108, 109], Нейманом [110] и др.

По Кубашевскому и Эвансу [22] теплоемкость Cu_2O при 25°С равна 16,2 кал/моль·град. Россини и др. [86] дают для той же температуры $C_p = 16,7$ кал/моль·град.

По данным измерений Миллара (табл. 21) для теплоемкости низкотемпературной формы Cu_2O имеем уравнение $C_p = 9,86 + 16,6 \cdot 10^{-3} T$ (точность 1%, интервал 273—329°К).

Таблица 21
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Cu_2O [106]

| Температура, °C | Теплоемкость кал/моль·град | Температура, °C | Теплоемкость кал/моль·град | Температура, °C | Теплоемкость кал/моль·град |
|-----------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|
| -197,3 | 8,366 | -113,3 | 11,66 | -25,6 | 13,93 |
| -194,8 | 8,519 | -103,2 | 11,89 | -21,1 | 13,98 |
| -186,2 | 8,935 | -90,3 | 12,32 | -14,2 | 14,12 |
| -176,3 | 9,355 | -80,3 | 12,67 | +0,3 | 14,36 |
| -167,9 | 9,721 | -67,1 | 12,98 | 15,9 | 14,50 |
| -156,2 | 10,18 | -49,7 | 13,40 | 17,8 | 14,66 |
| -125,2 | 11,22 | -37,1 | 13,70 | | |

Измерением теплоемкости Cu_2O при высоких температурах занимались Магнус [105] (табл. 22), Велер и Йохум [107]. Результаты измерений дают уравнение теплоемкости Cu_2O для высокотемпературной области:

$$C_p = 15,10 + 5,40 \cdot 10^{-3} T$$

(точность 3%, интервал 329—1233°К).

Таблица 22

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Cu_2O [34]

| Пределы температуры, °C | Теплоемкость | |
|-------------------------|---------------------|------------------------|
| | удельная кал/г·град | молярная кал/моль·град |
| 17—100 | 0,1146 | 16,41 |
| 17—541 | 0,1242 | 17,78 |

Это уравнение рекомендуют Брицке, Капустинский и др. [74]. Рендалл, Нильсен и Вест [81] приводят уравнение для теплоемкости

$$C_p = 14,34 + 6,2 \cdot 10^{-3} T$$

(интервал 350—1500° К).

Это уравнение можно рекомендовать для металлургических расчетов.

Теплота плавления. По Коулину [8], Гласснеру [111] и Келли [112] теплота плавления Cu_2O равна 13400 кал/моль.

Теплота превращения. Брицке, Капустинский и др. [74] рекомендуют для теплоты превращения $\alpha\text{-Cu}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-Cu}_2\text{O}$ величину 50 кал/моль.

Энтальпия. Брицке, Капустинский и др. [74], ссылаясь на работы Магнуса [105], Велера и Йохума [107], приводят следующие данные для энтальпии Cu_2O (табл. 23).

Таблица 23
ЭНТАЛЬПИЯ Cu_2O [74], кал/моль

| Температура, °С | Энтальпия $H_T - H_{273}$ | Температура, °С | Энтальпия $H_T - H_{273}$ |
|-----------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|
| 0 | 0 | 300 | 5130 |
| 25 | 37,4 | 400 | 6980 |
| 100 | 1610,0 | 600 | 10870 |
| 200 | 3320 | 800 | 14920 |

Кубашевский и Эванс [22] приводят для энтропии Cu_2O значение $S_{298}^\circ = 21,7 \pm 2,0$ кал/моль·град.

Как и ряд авторов (Келли [109], Брицке и др. [74], Россини и др. [86]), мы рекомендуем значение $S_{298}^\circ = 24,1 \pm 1,5$ кал/моль·град.

Используя уравнение Миллара [106] для теплоемкости Cu_2O при низких температурах (273—329°), получаем следующую зависимость энтропии Cu_2O от температуры:

$$S_T = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dt = 24,1 + \int_{298}^T \left(\frac{9,86 + 16,6 \cdot 10^{-3} T}{T} \right) dt = 22,7 \lg T + 16,6 \cdot 10^{-3} T - 36,8.$$

Энтропия. Из данных Миллара по теплоемкости Cu_2O (см. табл. 21) подсчитано: $S_{298}^\circ = 24,1 \pm 1,5$ кал/моль·град.

Ланге [77] на основании энтропий для Cu и O_2 , а также данных по энтропии образования Cu_2O ($\Delta S_{298}^\circ = -17,72$), дает значение для Cu_2O : $S_{298}^\circ = 22,5$ кал/моль·град.

По Гласснеру [111] $S_{298}^\circ = 22,44$ кал/моль·град.

Для расчета энтропии при высоких температурах (329—1223° К) использовалось уравнение

$$C_p = 15,1 + 5,4 \cdot 10^{-3} T,$$

тогда

$$S_T = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = 24,1 + \int_{298}^T \left(\frac{15,1 + 5,4 \cdot 10^{-3} T}{T} \right) dT = 34,8 \lg T + 5,4 \cdot 10^{-3} T - 63,5.$$

Вычисленные по этим двум уравнениям энтропия и функции Φ' и Φ'' приведены в табл. 24 и 25.

Таблица 24

ЭНТРОПИЯ Cu_2O , кал/моль·град

| Температура, °С | Энтропия S_T° |
|-----------------|----------------------|
| 0 | 22,9 |
| 25 | 24,1 |
| 100 | 28,2 |
| 200 | 31,0 |
| 300 | 35,5 |
| 400 | 38,5 |
| 600 | 43,2 |
| 800 | 46,2 |

Таблица 25

ФУНКЦИИ Φ' и Φ'' ДЛЯ Cu_2O , кал/г·атом·град

| Температура, °С | Функции | |
|-----------------|---------|----------|
| | Φ' | Φ'' |
| 0 | 22,0 | 23,0 |
| 25 | 23,0 | 24,10 |
| 100 | 24,0 | 24,60 |
| 200 | 25,1 | 25,8 |
| 300 | 26,1 | 26,62 |
| 400 | 27,75 | 28,56 |
| 600 | 30,5 | 31,1 |
| 800 | 31,5 | 32,6 |

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования Cu_2O

Теплота образования. Для температуры 25° С значения теплоты образования Cu_2O приведены в табл. 26.

Таблица 26
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Cu_2O
(для температуры 25°С)

| Теплота образования кал/моль | Метод | Год | Автор | Литературный источник |
|------------------------------|---|------------------------|--------|-----------------------|
| -42500 | Для реакции: $\text{Cu}_2\text{O}_{(тв)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Cu}_{(тв)} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ | 1882, 1883, 1886 | Томсен | [113] |
| -43800 | $2\text{Cu}_{(тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(тв)}$ | 1897 | Бертло | [114] |

Продолжение табл. 26

| Теплота образования кал/моль | Метод | Год | Автор | Литературный источник |
|---------------------------------|--|------|---------------------|-----------------------|
| -40830 | Из электродвижущих сил | 1927 | Ишикава и Кимура | [100] |
| -40640 | По данным для энтропии и свободной энергии: $\text{Cu}_2\text{O}_{(тв)} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ | 1929 | Миллар | [106] |
| -41350 -40920 | $\text{Cu}_2\text{O}_{(тв)} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ $\text{Cu}_2\text{O}_{(тв)} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ | 1929 | Майер | [115] |
| -40600 | — | 1931 | Рот | [116] |
| -43000 | Из равновесия $\text{Cu}_2\text{O}_{(тв)} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}$ | 1933 | Велер и Иохум | [107] |
| -41000 | $2\text{Cu}_{(тв)} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_{(тв)}$ | 1949 | Ланге | [77] |
| -39840 | $2\text{Cu}_{(тв)} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_{(тв)}$ | 1957 | Гласснер | [111] |

Для металлургических расчетов можно принимать теплоту образования Cu_2O при 25°C , равной $41\,000$ кал/моль.

Изменение теплоты образования Cu_2O в зависимости от температуры показано в табл. 27 и 28.

Таблица 27

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Cu_2O В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [8]

| Температура, °K | Теплота образования — ΔH , кал/моль | Температура, °K | Теплота образования — ΔH , кал/моль | Температура, °K | Теплота образования — ΔH , кал/моль |
|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|--|
| 298,16 | 40400 | 1100 | 38800 | 1502 | 43100 |
| 400 | 40200 | 1200 | 38400 | 1502 | 29700 |
| 500 | 40100 | 1300 | 38000 | 1600 | 29200 |
| 600 | 39900 | 1357 | 37700 | 1700 | 28800 |
| 700 | 39700 | 1357 | 43900 | 1800 | 28300 |
| 800 | 39500 | 1400 | 43700 | 1900 | 27800 |
| 900 | 39300 | 1500 | 43100 | 2000 | 27400 |
| 1000 | 39000 | | | | |

Таблица 28

УРАВНЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ Cu_2O ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Уравнение | Температурный интервал °K | Реакция | Автор | Литературный источник | Год |
|---|------------------------------|--|---------|-----------------------|------|
| $\Delta H = -40716 - 1,17T + 1,545 \times 10^{-3}T^2 + 42,84 \cdot T^{1/2}$ | 298—1357 | $2\text{Cu}_{(тв)} + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(тв)}$ | Магнус | [105] | 1910 |
| $\Delta H = -40630 - 0,68T + 1,58 \times 10^{-3}T^2 - 0,94 \cdot 10^6 T^{-1}$ | — | $2\text{Cu}_{(тв)} + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(тв)}$ | Рот | [116] | 1936 |
| $\Delta H = -43950 - 4,80T + 3,04 \times 10^{-3}T^2 - 0,94 \cdot 10^6 T^{-1}$ | — | $2\text{Cu}_{(ж)} + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(тв)}$ | Ланге | [77] | 1949 |
| $\Delta H = -44051 - 5,29T + 3,01 \times 10^{-3}T^2 + 42,84 \cdot T^{1/2}$ | 1357—1509 | $2\text{Cu}_{(ж)} + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(тв)}$ | Томпсон | [117] | 1952 |
| $\Delta H = -27066 - 5,29T + 3,01 \times 10^{-3}T^2 + 42,84 \cdot T^{1/2}$ | 1509—1573 | $2\text{Cu}_{(ж)} + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(ж)}$ | Томпсон | [117] | 1952 |

Энтропия образования. Для энтропии реакции
 $2\text{Cu (тв.)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O (тв.)}$

Ланге [77] приводит следующее значение:

$$\Delta S_{298} = -16,35 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

В результате сопоставления данных калориметрических измерений и определений давления кислорода для реакции $\text{Cu}_2\text{O (тв.)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{Cu}$ тот же автор нашел для энтропии образования $\text{Cu}_2\text{O (тв.)}$ по указанной реакции $\Delta S_{298} = -17,72 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Изобарный потенциал образования. Значения изобарного потенциала образования Cu_2O по данным различных авторов приведены в табл. 29.

Таблица 29
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ Cu_2O ПРИ 25°

| $-\Delta Z_{298}^{\circ}$ кал/мол | Метод | Год | Автор | Литературный источник |
|--------------------------------------|---|------|------------------------------|-----------------------|
| 34672+200 | Из э. д. с. $2\text{Cu(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(тв.)}$ $2\text{Cu(тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(тв.)}$ Из теплоты образования и энтропии | 1929 | Майер | [115] |
| 39576 | | 1931 | Рендалл, Нильсен, Вест | [81] |
| 34990 | | | | |
| 35312 | | | | |
| 35720 | $2\text{Cu(тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(тв.)}$ Из теплоты образования и энтропии | 1949 | Ланге | [77] |
| 36130 | | | | |

Авторы справочного руководства рекомендуют использовать для расчетов величину $\Delta Z_{298}^{\circ} = -35300 \text{ кал/моль.}$

Округленные значения и изменения изобарного потенциала образования Cu_2O в зависимости от температуры приведены в табл. 30 и 31.

Таблица 30
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ Cu_2O
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 298—2000 °К [8]

| Температура °К | Изобарный потенциал $-\Delta Z$ кал/моль | Температура °К | Изобарный потенциал $-\Delta Z$ кал/моль | Температура °К | Изобарный потенциал $-\Delta Z$ кал/моль |
|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|
| 298,16 | 35000(±1500) | 1100 | 21800 | 1600 | 15200 |
| 400 | 33200 | 1200 | 20200 | 1700 | 15200 |
| 500 | 31500 | 1300 | 18700 | 1720 | 14200 |
| 600 | 29800 | 1357 | 17900 | 1720 | 13300 |
| 700 | 28200 | 1357 | 17900 | 1800 | 12400 |
| 800 | 26500 | 1400 | 17100 | 1900 | 11600 |
| 900 | 24900 | 1500 | 15200 | 2000 | 10700 |
| 1000 | 23300 | | | | |

Таблица 31

УРАВНЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОБРАЗОВАНИЯ Cu_2O ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Уравнение | Температурный интервал °К | Реакция | Автор | Литературный источник | Год |
|---|------------------------------|--|----------|-----------------------|------|
| $\Delta Z = -40630 + 1,577 \lg T - 1,58 \times 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 12,22 T$ | — | $2\text{Cu(тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(тв)}$ | Ланге | [77] | 1949 |
| $\Delta Z = -43950 + 11,067 \lg T - 3,04 \times 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 11,72 T$ | — | $2\text{Cu(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(тв)}$ | Ланге | [77] | 1949 |
| $\Delta Z = -38490 - 11,527 \lg T + 51,80 T$ | — | $2\text{Cu(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(ж)}$ | Ланге | [77] | 1949 |
| $\Delta Z = -42185 + 1,177 \ln T - 1,545 \times 10^{-3} T^2 + 85,68 \cdot T^{1/2} + 11,18 T$ | 300—1357 | $2\text{Cu(тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(тв)}$ | Томпсон | [117] | 1952 |
| $\Delta Z = -44051 + 5,297 \ln T - 3,01 \times 10^{-3} T^2 + 85,68 \cdot T^{1/2} - 18,278 T$ | 1357—1509 | $2\text{Cu(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(тв)}$ | Томпсон | [117] | 1952 |
| $\Delta Z = -27066 + 5,297 \ln T - 3,01 \times 10^{-3} T^2 + 85,68 T^{1/2} - 29,53 T$ | 1509—1573 | $2\text{Cu(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(ж)}$ | Томпсон | [117] | 1952 |
| $\Delta Z = -40550 - 1,1571 \lg T - 1,10 \times 10^{-3} T^2 - 0,10 \cdot 10^5 T^{-1} + 21,92 T$ | 298—1357 | $2\text{Cu(тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(тв)}$ | Гласснер | [111] | 1957 |
| $\Delta Z = -43880 + 8,477 \lg T - 2,60 \times 10^{-3} T^2 - 0,10 \cdot 10^5 T^{-1} - 3,72 T$ | 1357—1502 | $2\text{Cu(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(тв)}$ | Гласснер | [111] | 1957 |
| $\Delta Z = -37710 - 12,487 \lg T + 0,25 \times 10^{-3} T^2 - 0,10 \cdot 10^5 T^{-1} + 54,44 T$ | 1502—2000 | $2\text{Cu(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O(ж)}$ | Гласснер | [111] | 1957 |

§ 3. ОКИСЬ МЕДИ CuO

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Окись меди (тенорит $M = 79,57$), обладает специфической моноклинной решеткой типа B26. Каждый атом O окружен четырьмя атомами меди на расстоянии $1,95 \text{ \AA}$, образующим углы искаженного тетраэдра; каждый атом Cu окружен четырьмя атомами O, лежащими в вершинах прямоугольника. По Гмелину [123] $a = 4,653 \text{ \AA}$, $b = 3,410 \text{ \AA}$; $c = 5,108 \text{ \AA}$, ($\pm 0,010 \text{ \AA}$); $\beta = 99^\circ 29' \pm 20'$.

Плотность. Вычисленная из рентгенографических данных [124] плотность CuO составляет $6,569 \text{ г/см}^3$. По данным последних измерений [123] плотность окиси меди колеблется в пределах $6,3-6,48 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления. Известны два значения для температуры плавления окиси меди, полученные путем экстраполяции кривой ликвидуса, 1336° [81] и 1447° C [112].

Температура плавления CuO (тв.) по Бруеру [125] равна 1609° K , а по Коулину [8] 1720° K .

Давление насыщенного пара

Ничтожное по величине давление насыщенного пара CuO было измерено оригинальным методом Маком, Остерхофом и Кра-нером [126]. Они пропускали ток кислорода сквозь слой окиси меди, нагретой в печи до определенной температуры. Газ, насыщенный паром CuO, промывался подкисленной водой, в которой растворялась CuO; при этом получалась ничтожная концентра-

ция ионов меди. В этом растворе проводилась реакция окисления Na_2SO_3 , для которой ион меди является активным катализатором. Сравнивая скорость реакции в данном случае со скоростями той же реакции в растворах с известными концентрациями Cu^{2+} можно вычислить неизвестную концентрацию ионов меди.

Полученные таким путем величины (табл. 32) могут служить лишь нижним пределом вследствие возможных потерь.

Таблица 32

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА CuO [126]

| Температура, °C | P , мм рт. ст. |
|-----------------|----------------------|
| 600 | $1,34 \cdot 10^{-7}$ |
| 800 | $1,15 \cdot 10^{-4}$ |
| 950 | $6,8 \cdot 10^{-4}$ |

Теплоемкость и теплота плавления

Теплоемкость. По данным различных авторов истинная теплоемкость CuO приведена в табл. 33.

Таблица 33

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ CuO

| Температура °K | Теплоемкость кал/моль | Литературный источник | Температура °K | Теплоемкость кал/моль | Литературный источник | Температура °K | Теплоемкость кал/моль | Литературный источник |
|----------------|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|
| 30 | 0,46 | [128] | 138,1 | 5,704 | [127] | 216,0 | 8,913 | [106] |
| 40 | 0,99 | [128] | 140 | 6,02 | [106] | 217,0 | 8,955 | [106] |
| 50 | 1,52 | [128] | 142,1 | 5,941 | [128] | 219,2 | 9,030 | [106] |
| 60 | 2,064 | [128] | 150 | 6,48 | [106] | 221,3 | 9,215 | [106] |
| 70 | 2,590 | [128] | 153,8 | 6,389 | [106] | 224,4 | 9,378 | [106] |
| 71,3 | 2,58 | [106] | 175,2 | 6,564 | [106] | 228,8 | 9,415 | 106 |
| 73,7 | 2,710 | [128] | 160 | 6,92 | [106] | 229,1 | 9,418 | 106 |
| 75,8 | 2,824 | [128] | 163,0 | 6,802 | [128] | 230,5 | 9,566 | 106 |
| 78,7 | 2,974 | [128] | 169,2 | 7,054 | [106] | 233,5 | 9,183 | [106] |
| 80,0 | 3,116 | [128] | 170 | 7,36 | [106] | 235,2 | 9,17 | [106] |
| 81,8 | 3,123 | [128] | 180 | 7,76 | [128] | 238,2 | 9,185 | [106] |
| 84,8 | 3,272 | [128] | 183,5 | 7,637 | [128] | 239,9 | 9,211 | [106] |
| 88,2 | 3,437 | [128] | 190 | 8,18 | [106] | 240,7 | 9,379 | [106] |
| 90 | 3,62 | [128] | 193,8 | 8,154 | [128] | 241,1 | 9,402 | [106] |
| 91,7 | 3,574 | [106] | 197,6 | 8,239 | [106] | 246,0 | 9,336 | [106] |
| 95,2 | 3,730 | [106] | 199,5 | 8,383 | [106] | 248,7 | 9,517 | [106] |
| 99,5 | 3,972 | [106] | 200 | 8,54 | [128] | 258,3 | 9,578 | [106] |
| 100 | 4,14 | [128] | 201,1 | 8,344 | [106] | 261,2 | 9,589 | [106] |
| 108,5 | 4,416 | [106] | 203,5 | 8,578 | [106] | 261,5 | 9,636 | [106] |
| 110 | 4,62 | [128] | 204,5 | 8,503 | [106] | 265,7 | 9,616 | [106] |
| 111,6 | 4,560 | [106] | 204,7 | 8,532 | [106] | 271,4 | 9,684 | [106] |
| 115,2 | 4,725 | [106] | 208,1 | 8,792 | [106] | 280,6 | 9,852 | [106] |
| 120 | 5,10 | [106] | 209,7 | 8,800 | [106] | 281,2 | 9,849 | [106] |
| 122,2 | 5,113 | [128] | 210,1 | 8,880 | [106] | 284,9 | 9,910 | [106] |
| 125,5 | 5,215 | [106] | 211,1 | 8,918 | [106] | 284,9 | 9,985 | [106] |
| 130 | 5,58 | [106] | 211,6 | 9,016 | [106] | 287,5 | 10,01 | [106] |
| 130,7 | 5,418 | [128] | 212,3 | 9,138 | [106] | 289,1 | 10,03 | [106] |
| 133,7 | 5,531 | [106] | 212,6 | 9,117 | [106] | 293,6 | 10,06 | [106] |
| 137,2 | 5,60 | [106] | 214,4 | 8,976 | [106] | 295,2 | 10,39 | [127] |
| | | | | | | 299,0 | 10,28 | [106] |
| | | | | | | 301,6 | 10,27 | [106] |

В табл. 34 дана средняя теплоемкость по Магнусу [34].

По Бричке и др. [74] теплоемкость CuO при 298° K равна $10,27 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Келли [71] приводит следующую зависимость теплоемкости от температуры:

Таблица 34

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ [34]

| Пределы температуры, °C | Теплоемкость | |
|-------------------------|----------------|-------------------|
| | удельная кал/г | молярная кал/моль |
| 17—100 | 0,1342 | 10,68 |
| 17—299 | 0,1438 | 11,45 |
| 17—537 | 0,1224 | 11,45 |

Температура, °К 10 25 50 100 150 200 298,1
 S_p , кал/моль·град (0,02) (0,28) 1,51 3,99 6,25 8,45 10,09

Кубашевский и Эванс [22] рекомендуют пользоваться уравнением (2%); 273—813° К)

$$C_p = 10,87 + 3,576 \cdot 10^{-3} T - 1,506 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

Теплота плавления. Сравнивая уравнения для теплот образования твердого и жидкого CuO. Рендалл, Нильсен и Вест [81] получили $L_{пл} = 13\,300$ кал/моль. Эту величину, как и другие

авторы (Кубашевский и Эванс [22], Брицке и др. [74], мы рекомендуем для металлургических расчетов.

Энтальпия, энтропия, функции Φ' и Φ'' CuO. Энтальпия. Используя данные Брицке и др. [74] для энтальпии CuO и подсчитав графически $H_{273} - H_0$ и $H_{298} - H_0$ из данных по теплоемкости, можно вычислить значения энтальпии CuO при различных температурах (табл. 35).

Энтропия. В работах Клузиуса и Хартека [129], а

Таблица 35
ЭНТАЛЬПИЯ CuO, кал/моль

| Температура, °С | Энтальпия | | |
|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|
| | $H_T - H_0$ | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_{298}$ |
| 0 | 1254,8 | 0 | -34,05 |
| 25 | 1288,8 | 34,05 | 0 |
| 100 | 2309,8 | 1055 | 1021 |
| 200 | 3434,8 | 2180 | 2146 |
| 300 | 4629,8 | 3375 | 3347 |
| 400 | 5674,8 | 4620 | 4386 |
| 500 | 7269,8 | 6015 | 5981 |
| 600 | 8494,8 | 7240 | 7206 |
| 800 | 11151,8 | 9960 | 9863 |

также Миллара [106], с достаточной точностью определена энтропия CuO при 298° К, которая равна $10,4 \pm 0,2$ кал/моль·град. Эту величину рекомендуют Ланге [77], Брицке и др. [74], Келли [131]. Кубашевский и Эванс [22], Россини и др. [86], Латимер [87].

В табл. 36 представлены значения энтропии окиси меди CuO при различных температурах, рассчитанные с помощью уравнения теплоемкости, предложенного Келли [71].

Таблица 36
ЭНТРОПИЯ CuO,
кал/моль·град
[71]

| Температура, °С | Энтропия, S_0 |
|-----------------|-----------------|
| 0 | 8,57 |
| 25 | 10,4 |
| 100 | 13,86 |
| 200 | 16,76 |
| 300 | 17,61 |
| 400 | 19,47 |
| 500 | 19,5 |
| 600 | 20,08 |
| 800 | 24,54 |

Таблица 37
ФУНКЦИИ Φ' И Φ''
ДЛЯ CuO [111],
кал/г·атом·град

| Температура, °С | Функции | |
|-----------------|---------|----------|
| | Φ' | Φ'' |
| 0 | 3,97 | 9,82 |
| 25 | 6,08 | 10,4 |
| 100 | 7,66 | 11,12 |
| 200 | 9,75 | 12,21 |
| 300 | 9,61 | 11,76 |
| 400 | 11,02 | 12,97 |
| 500 | 10,05 | 11,8 |
| 600 | 10,3 | 12,84 |
| 800 | 14,14 | 15,34 |

По данным Гласснера [111], для CuO (тв.)

$$S_T = 2,303 \cdot 14,34 \lg T + 6,2 \cdot 10^{-3} T - 61,11,$$

для CuO (ж)

$$S_T = 2,303 \cdot 22 \lg T - 98,91.$$

По тем же данным в табл. 37 приведены значения функций Φ' и Φ'' при разных температурах.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования CuO

Теплота образования. Основные из множества данных по теплоте образования CuO приведены в табл. 38.

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ CuO
(при температуре 25°С)

Таблица 38

| Теплота образования, кал/моль | Метод | Автор | Литературный источник |
|-------------------------------|---|------------------------|-----------------------|
| -37160 | — | Томсен | [132] |
| -34400 | По равновесию | Руер и Накамота | [133] |
| -38400 | $Cu_2O_{(крст)} + H_2O_{(ж)} = 2 CuO_{(крст)} + H_{2(g)}$ | Майер | [115] |
| -33490 | $Cu_2O_{(тв)} + \frac{1}{2} O_2 = 2 CuO_{(тв)}$ | Рендалл, Нильсен, Вест | [81] |
| -51900 | $Cu_2O_{(ж)} + \frac{1}{2} O_2 = 2 CuO_{(тв)}$ | | |
| -6950 | $Cu_2O_{(тв)} + \frac{1}{2} O_2 = 2 CuO_{(ж)}$ | | |
| -38500 | $CuO_{(крст)} + H_{2(g)} = Cu_{(крст)} + H_2O_{(ж)}$ | Вартенберг и Верт | [134] |
| -33020 | — | Велер и Иохум | [107] |
| -36400 | — | Бильц, Ральфс, Фогель | [135] |
| -37500 | — | Рот | [136] |
| -37500 ± 1000 | — | Улих, Шварц, Крузе | [137] |

Авторы настоящего справочника рекомендуют принимать теплоту образования CuO при 25° С равной -37500 кал/моль. Эту величину рекомендуют также Ланге [77], Кубашевский и Эванс [22], Брицке и др. [74].

Зависимость теплоты образования CuO от температуры показана в табл. 39 и 40.

З Я. И. Герасимов и др.

| Уравнение | Температурный интервал °К | Реакция | Автор | Литературный источник | Год |
|---|---------------------------|---|-----------------------|-----------------------|------|
| $\Delta H = -34670 + 2,074T - 4,976 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,25 \cdot 10^{-6} T^3$ | 273—810 | $\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CuO}_{(\text{тв})}$ | Рендалл Нильсен, Вест | [81] | 1931 |
| $\Delta H = -33500 - 0,95T + 0,00375 T^2$ | — | $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2\text{CuO}_{(\text{тв})}$ | То же | [81] | 1931 |
| $\Delta H = -51950 - 0,95T + 0,00375 T^2$ | — | $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2\text{CuO}_{(\text{тв})}$ | » | [81] | 1931 |
| $\Delta H = -6950 - 0,95T + 0,00375 T^2$ | — | $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2\text{CuO}_{(\text{ж})}$ | » | [81] | 1931 |
| $\Delta H = -38170 + 1,30T + 0,99 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,57 \cdot 10^6 T^{-1}$ | — | $\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CuO}_{(\text{тв})}$ | Ланге | [77] | 1949 |
| $\Delta H = -34641 - 2,33T + 3,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 42,84 T^{1/2}$ | 273—1353,3 | $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2\text{CuO}_{(\text{тв})}$ | Томпсон | [117] | 1952 |
| $\Delta H = -37678 - 1,752T + 2,73 \cdot 10^{-3} T^2 + 42,84 T^{1/2}$ | — | $\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CuO}_{(\text{тв})}$ | » | [117] | 1952 |
| $\Delta H = -51630 - 2,33T - 3,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 42,84 T^{1/2}$ | — | $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2\text{CuO}_{(\text{тв})}$ | » | [117] | 1952 |
| $\Delta H = -8041 - 2,33T + 3,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 42,84 T^{1/2}$ | — | $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2\text{CuO}_{(\text{ж})}$ | » | [117] | 1952 |

Таблица 40
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ CuO В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ
[111], кал/моль

| Температура °К | Теплота образования $-\Delta H$ | Температура °К | Теплота образования $-\Delta H$ | Температура °К | Теплота образования $-\Delta H$ |
|----------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|
| 298,16 | 37600 | 1000 | 36100 | 1600 | 37000 |
| 400 | (± 2000) | 1100 | 35800 | 1700 | 36600 |
| 500 | 37500 | 1200 | 35400 | 1720 | 36400 |
| 600 | 37300 | 1300 | 35100 | 1720 | 33600 |
| 700 | 37100 | 1357 | 34900 | 1800 | 33300 |
| 800 | 36900 | 1357 | 38000 | 1900 | 32900 |
| 900 | 36600 | 1400 | 37800 | 2000 | 32500 |
| | 36400 | 1500 | 37400 | | |

Энтропия образования. По Гласснеру [111] для реакции $\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CuO}_{(\text{тв})}$ (в пределах 298—1356° К):

$$\Delta S = -0,64 \cdot \lg T + 2,17 \cdot 10^{-3} T - 0,45 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 20,9;$$

для реакции $\text{Cu}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CuO}_{(\text{тв})}$ (в пределах 1356—1609° К):

$$\Delta S = -5,53 \cdot \lg T + 4,7 \cdot 10^{-3} T - 0,45 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 10,1,$$

для реакции $\text{Cu}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CuO}_{(\text{ж})}$ (в пределах 1609—2200° К):

$$\Delta S = 6,68 \lg T - 0,1 \cdot 10^{-3} T - 0,45 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 35,5.$$

Изобарный потенциал образования. Данные для изобарного потенциала образования CuO из твердой Cu и O_2 при 25° С, а также в зависимости от температуры приведены в табл. 41 и 42.

Таблица 41
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ CuO ПРИ 25°С ПО РЕАКЦИИ
 $\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CuO}_{(\text{тв})}$

| $-\Delta Z_{298}^{\circ}$ о/б | Метод | Автор | Литературный источник | Год |
|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------|
| 30800 \pm 200 | Из э. д. с. гальванического элемента | Майер | [115] | 1929 |
| 30419 | Из теплового эффекта и энтропий | Рендалл Нильсен, Вест | [81] | 1931 |
| 30920 | — | Ланге | [77] | 1949 |
| 30600 | — | Гласснер | [111] | 1957 |

| Уравнение | Реакция | Автор | Литературный источник | Год |
|--|---|---------------|-----------------------|------|
| $\Delta Z = -37353 - 0,16 T \ln T - 0,00169 T^2 - 0,0695 T^3 + 25,082 T$ | $\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CuO}_{(\text{тв})}$ | Рендалл и др. | [81] | 1931 |
| $\Delta Z = -38170 - 2,99 T \lg T - 0,99 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,28 \cdot 10^5 T^{-1} + 31,72 T$ | $\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CuO}_{(\text{тв})}$ | Ланге | [77] | 1949 |
| $\Delta Z = -34641 + 2,33 T \ln T - 2,73 \cdot 10^{-3} T^2 + 85,68 \cdot T^{1/2} + 12,029 T$ | $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(\text{тв})}$ | Томпсон | [117] | 1952 |
| $\Delta Z = -37578 - 1,752 T \ln T - 2,73 \cdot 10^{-3} T^2 + 85,86 T^{1/2} + 9,493 T$ | $\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CuO}_{(\text{тв})}$ | » | [117] | 1952 |
| $\Delta Z = -51630 + 2,33 T \ln T - 3,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 85,68 \cdot T^{1/2} + 22,48 T$ | $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(\text{тв})}$ | » | [117] | 1952 |
| $\Delta Z = -8041 + 2,33 T \ln T - 3,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 85,68 \cdot T^{1/2} - 4,51 T$ | $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(\text{ж})}$ | » | [117] | 1952 |

§ 4. ПОЛУСЕРНИСТАЯ МЕДЬ Cu_2S

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

В настоящее время общепризнанными являются две модификации Cu_2S ($M = 159,21$) — ромбическая и гексагональная.

Ромбическая модификация, или низкотемпературный халькозин $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$, имеет решетку типа OR с параметрами: $a = 11,90 \text{ \AA}$, $b = 27,28 \text{ \AA}$, $c = 13,41 \text{ \AA}$ ($a : b : c = 0,437 : 1 : 0,492$).

Гексагональная модификация, или высокотемпературный халькозин $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$, имеет решетку типа H. Параметры решетки: $a = 3,89 \text{ \AA}$, $c = 6,68 \text{ \AA}$, $c/a = 1,717$ [14].

Температура полиморфного превращения $\beta \rightleftharpoons \alpha$ по Гмелину, [123] равна 105° . Многие относят это превращение к 103° C [108, 139].

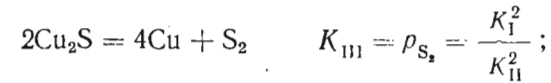
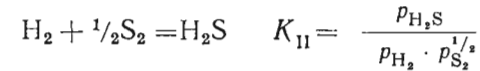
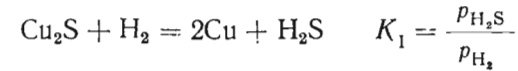
Имеются предположения о наличии второго превращения в интервале $240\text{--}250^\circ \text{ C}$ [22, 140, 81, 74].

Плотность. Плотность синтетической Cu_2S , как и плотность чистого естественного медного блеска (халькозина), составляет при комнатной температуре $5,785\text{--}5,783 \text{ г/см}^3$ [123].

Температура плавления. Считается, что Cu_2S плавится при 1130° C , хотя некоторые авторы (Келли [141] Россини и др. [86]) рекомендуют температуру плавления 1127° C .

Давление диссоциации

Давление диссоциации Cu_2S вычислено из констант равновесия реакций Еллинеком и Цаковским [142].



При 835° C $p_{\text{S}_2} = 0,07145 \text{ ат}$ ($\lg p = -7,84$); при 910° C $p_{\text{S}_2} = 0,07119 \text{ ат}$ ($\lg p = -7,16$).

По Россини [86] $\lg K_I = 15,10$, где K_I означает константу равновесия реакции образования Cu_2S при 298° K .

Константа равновесия реакции $4\text{Cu} + \text{S}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{S}$ была определена также Вагихашини и Сато [143].

Теплоемкость, теплота и изобарный потенциал превращения, теплота плавления

Теплоемкость. В табл. 43 и 44 приведены значения истинной и средней теплоемкостей Cu_2S по данным различных авторов.

Таблица 43
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Cu_2S

| Температура, °K | Теплоемкость | | Температура, °K | Теплоемкость | |
|---------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------------|---------------------------|
| | удельная кал/г·град | молярная кал/моль·град | | удельная кал/г·град | молярная кал/моль·град |
| <i>По Андерсону [148]</i> | | | | | |
| | | | 177,2 | — | 15,800 |
| | | | 193,3 | — | 16,130 |
| 53,7 | — | 7,674 | 206,8 | — | 16,530 |
| 56,1 | — | 7,677 | 210,4 | — | 16,680 |
| 58,0 | — | 7,988 | 232,5 | — | 17,270 |
| 62,6 | — | 8,567 | 243,0 | — | 17,350 |
| 66,1 | — | 8,931 | 255,6 | — | 17,560 |
| 71,3 | — | 9,524 | 271,4 | — | 17,860 |
| 84,4 | — | 10,680 | 285,4 | — | 18,080 |
| 97,6 | — | 11,710 | 292,2 | — | 18,180 |
| 111,6 | — | 12,910 | <i>По Беллати и Луссана [145]</i> | | |
| 126,0 | — | 14,050 | 323,2 | 0,1210 | 19,350 |
| 139,0 | — | 14,330 | 373,2 | 0,1339 | 21,320 |
| 157,0 | — | 14,990 | 463,2 | 0,1454 | 23,150 |

Таблица 44
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Cu_2S

| Пределы температур °C | Теплоемкость | | Автор | Литературный источник |
|-----------------------|------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | удельная кал/г·град | молярная кал/моль·град | | |
| 19—52 | 0,1200 | 19,10 | Копп Борнеманн Реньо | [149] |
| 0—100 | 0,1432 | 22,80 | | [150] |
| 9—97 | 0,1212 | 19,29 | | [151] |
| 0—300 | 0,1690 | 26,90 | Борнеманн | 150 |
| 0—400 | 0,1603 | 25,52 | | |
| 0—500 | 0,1523 | 24,24 | | |
| 0—600 | 0,1479 | 23,54 | | |
| 0—700 | 0,1449 | 23,07 | | |
| 0—800 | 0,1393 | 22,18 | | |
| 0—900 | 0,1372 | 21,84 | | |
| 0—1000 | 0,1373 | 21,86 | | |
| 0—1100 | 0,1369 | 21,79 | | |

Уайт [146, 147] нашел область аномально высокой средней теплоемкости (приблизительно при 573° K), указывающую, что истинная теплоемкость проходит через максимум, однако данные оказались недостаточно надежными, чтобы указать температуру этого максимума.

Результаты Уайта, относящиеся к температурам выше точки превращения (при 376° K), при экстраполяции точно совпадают с данными Беллати и Луссана [145], которые вычислили среднюю теплоемкость из опытных данных. Этого нельзя сказать о соответствующих измерениях теплоемкостей, выполненных Борнеманном и Хенгстенбергом [144].

Согласно данным Уайта теплоемкость $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ при 273° K составляет 17,9 кал/моль·град.

Брицке, Капустинский и др. [74] на основании данных о теплоемкости, найденной различными авторами, приводят таблицу зависимости теплоемкости Cu_2S от температуры (табл. 45).

Согласно Андерсону [148] теплоемкость $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ при 298° K равна 18,24 кал/моль·град. Эту цифру в качестве рекомендуемой приводят Россини и др. [86], Келли [108], Кубашевский и Эванс [22].

По Келли [112] зависимость теплоемкости $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ от температуры может быть представлена следующим уравнением:

$$C_p = 9,38 + 31,2 \cdot 10^{-3} T.$$

Для $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ Келли [108] приводит значение теплоемкости $C_p = 20,9$ кал/град (376—1173° C). Эту же величину рекомендуют Ланге [77], Брицке, Капустинский и др. [74], Кубашевский и Эванс [22].

Теплота превращения. Определением теплоты превращения Cu_2S занимались многие исследователи. Результаты ряда работ приведены в табл. 46.

Теплоты превращения полусернистой меди Cu_2S также определялись Борнеманном и Хенгстенбергом [144], Капустинским и Маколкиным [152].

Рекомендуемое значение теплоты превращения Cu_2S [77, 22, 86] 1340 кал/моль.

Таблица 45
ТЕМПЕРАТУРНАЯ
ЗАВИСИМОСТЬ
ТЕПЛОЕМКОСТИ Cu_2S

| Температура, °K | Теплоемкость кал/моль·град |
|-----------------|-------------------------------|
| 10 | 0,55* |
| 25 | 3,05* |
| 50 | 6,96* |
| 100 | 11,94 |
| 150 | 14,81 |
| 200 | 16,45 |
| 298,1 | 18,24 |

* Неточные данные.

Таблица 46

ТЕПЛОТА ПРЕВРАЩЕНИЯ Cu_2S

| Теплота превращения кал/моль | Температура °С | Превращение | Метод | Автор | Литературный источник |
|---------------------------------|-------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 896 | 103 | $\alpha \rightarrow \beta$ | — | Беллати, Луссана | [145] |
| 1313 | 91 | $\alpha \rightarrow \alpha'$ | Вычислено из данных Беллати | Рендалл, Нильсен и Вест | [81] |
| 1046 | 250 | $\alpha' \rightarrow \beta$ | | | |
| 1340 | 103 | $\alpha \rightarrow \beta$ | — | Келли | [108] |

Изобарный потенциал превращения. Рендалл, Нильсен и Вест [81] нашли следующие уравнения для изобарного потенциала превращения Cu_2S :

$\alpha \rightleftharpoons \alpha'$:

$$\Delta Z_T = 1477 + 0,45T \ln T - 6,709T;$$

$\alpha \rightleftharpoons \beta$:

$$\Delta Z_T = -2520 - 13,7T \ln T + 0,0123T^2 + 83,32T;$$

$$\Delta Z_{326} = 0 \text{ (точка превращения).}$$

Теплота плавления. Келли [112] вычислил теплоту плавления Cu_2S , которая оказалась равной 5500 кал/моль при температуре 1127° С. Эту цифру в качестве рекомендуемой предлагают Брицке и др. [74], Кубашевский и Эванс [22], Россини и др. [86].

Энтальпия и энтропия

Энтальпия. Теплосодержание Cu_2S было найдено нами графически из данных Андерсона [148] по теплоемкостям. Результаты графического расчета приведены в табл. 47.

Энтропия. Графическим интегрированием кривой теплоемкости Андерсон [148] нашел $S_{298^\circ\text{K}} = 28,9 \pm 0,8$ кал/моль·град.

Как и ряд авторов [153, 22, 74, 86] эту величину мы рекомендуем для металлургических расчетов.

Для других температур авторы использовали уравнения теплоемкости, предложенные Келли [112] и [108]; вычисленные значения энтропии и функций Φ' и Φ'' приведены в табл. 48.

Таблица 47

ЭНТАЛЬПИЯ Cu_2S ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ГРАФИЧЕСКОГО РАСЧЕТА, кал/моль

| Температура °С | Энтальпия | | |
|-------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| | $H_T - H_0$ | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_{298}$ |
| 0 | 3220 | 0 | -373 |
| 25 | 3593 | 373 | 0 |
| 100 | 5170 | 1950 | 1577 |
| 200 | 8360 | 5140 | 4767 |
| 300 | 10690 | 7470 | 7097 |
| 400 | 12970 | 9750 | 9377 |
| 600 | 17230 | 14010 | 13637 |
| 800 | 21210 | 17990 | 17617 |

Таблица 48

ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИИ Φ' и Φ'' ДЛЯ Cu_2S , кал/моль·град

| Температура °С | S_T | Φ' | Φ'' |
|-------------------|-------|---------|----------|
| 0 | 27,1 | 15,3 | 28,46 |
| 25 | 28,9 | 15,8 | 28,9 |
| 100 | 33,2 | 19,4 | 29,0 |
| 200 | 39,0 | 21,3 | 29,1 |
| 300 | 42,5 | 23,9 | 30,2 |
| 400 | 45,5 | 26,2 | 31,6 |
| 600 | 51,9 | 31,2 | 35,4 |
| 800 | 55,2 | 33,7 | 37,1 |

Энтропия превращения. Келли [108] указывает, что при переходе из $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ в $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ выделяется (при 376° К) 1340 кал, что соответствует 3,56 э. е.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования Cu_2S

Теплота образования. Данные ряда авторов по теплоте образования Cu_2S приведены в табл. 49.

Таблица 49

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Cu_2S ПРИ 25° С

| Теплота образования кал/моль | Метод | Модификация | Автор | Литературный источник | Год |
|---------------------------------|--|-------------|---------------------|-----------------------|-----------|
| -18260 | Cu_2S^* | — | Томсен | [113] | 1882—1886 |
| -18970 | $2\text{Cu} + \text{S}_{\text{ромб}}^{**}$ | α | Вартенберг | [154] | 1909 |
| -18900 | Cu_2S^* | — | Васюхнова | [155] | 1909 |
| -16580 | $2\text{Cu} + \text{S}_{\text{ромб}}$ | α | Рендалл и др. | [81] | 1931 |
| -24177 | — | — | Ванюков, Киселева | [156] | 1939 |
| -19000 ± 500 | — | — | Вейбке, Кубашевский | [157] | 1943 |
| -19970 | $2\text{Cu} + \text{S}_{\text{ромб}}$ | α | Брукс | [158] | 1953 |

* Теплота образования определена прямыми измерениями для реакций с участием Cu_2S .

** Теплота образования определена для реакции $2\text{Cu}(\text{тв}) + \text{S}_{\text{ромб}} = \text{Cu}_2\text{S}$.

Для металлургических расчетов можно рекомендовать величину $\Delta H_{298} = -19\,000$ кал/моль.

Используя уравнения теплоемкостей для Cu и Cu_2S , Рендалл, Нильсен и Вест [81] составили уравнение для теплоты образования Cu_2S :

$$\Delta H = -33079 + 4,88T - 0,00257T^2 + 0,0636T^3.$$

Ланге [77] для реакции $2\text{Cu}(\text{тв}) + \text{S}_{\text{ромб}} = \text{Cu}_2\text{S}(\beta)$ принимает данные Келли [108]:

$$\Delta H = -19190 + 6,39T + 4,66 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Энтропия образования. Келли [131] вычислил для реакции $2\text{Cu} + \text{S}_{\text{ромб}} = \text{Cu}_2\text{S}(\alpha)$

$$\Delta S_{298,1} = 5,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Брукс [158] для той же реакции определил $\Delta S^{\circ}_{298,1} = 4,11 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$

Изобарный потенциал образования. Значения изобарного потенциала по данным различных авторов приведены в табл. 50.

Таблица 50
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ Cu_2S ПРИ 25° С

| $-\Delta Z_2$ | Метод | Автор | Литературный источник | Год |
|---------------|---|------------------------|-----------------------|------|
| 20640 | Из абсолютных энтропий меди, твердой серы и Cu_2S | Андерсон | [148] | 1932 |
| 20000 | — | Равитц | [159] | 1936 |
| 20550 | — | Келли | [108] | 1937 |
| 20600 | — | Россини | [86] | 1952 |
| 21198 | — | Брукс | [158] | 1953 |
| 22607* | Из э. д. с. | Дж. Вагнер и К. Вагнер | [119] | 1957 |

* Авторы справочника считают эту величину, заслуживающей наибольшего внимания.

Для определения изобарного потенциала образования Cu_2S в зависимости от температуры авторы рекомендуют в расчетах применять уравнения, приведенные в справочнике Ланге [77]:

1) для реакции $2\text{Cu}(\text{тв}) + \text{S}_{\text{ромб}} = \text{Cu}_2\text{S}(\alpha)$
 $\Delta Z^{\circ} = -18440 + 11,70T \lg T - 11,02 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 32,76T,$
откуда $\Delta Z^{\circ}_{298} = -19668 \text{ кал/моль};$

2) для реакции $2\text{Cu}(\text{тв}) + \text{S}_{\text{ромб}} = \text{Cu}_2\text{S}(\beta)$
 $\Delta Z^{\circ} = -19190 - 14,72T \lg T + 4,66 \cdot 10^{-3} T^2 + 31,42T,$
откуда $\Delta Z^{\circ}_{298} = -21726 \text{ кал/моль}.$

§ 5. СЕРНИСТАЯ МЕДЬ CuS

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

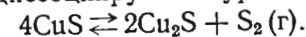
Сернистая медь ($M = 95,64$) имеет гексагональную решетку специфического типа В18 с параметрами $a = 3,80 \text{ \AA}$, $c = 16,4 \text{ \AA}$, $c/a = 4,32$. Решетка сернистой меди имеет сложное слоистое строение.

Плотность. Природная CuS имеет плотность $4,59 - 4,69 \text{ г/см}^3$ [160]; синтетическая — $4,65 \text{ г/см}^3$ [161]; очень чистая — $4,68 \text{ г/см}^3$ [162].

Температура плавления. Сернистая медь плавится при 1110° С с выделением серы [163].

Давление диссоциации

Сернистая медь диссоциирует по уравнению



Выделяющиеся при диссоциации Cu_2S пары серы состоят из молекул S_8 , S_6 , S_2 и S .

Таблица 51

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ CuS

| Температура °С | Давление диссоциации мм рт. ст. | Литературный источник | Температура °С | Давление диссоциации мм рт. ст. | Литературный источник |
|----------------|---------------------------------|-----------------------|----------------|---------------------------------|-----------------------|
| 393,3 | 0,6 | [155] | 467,9 | 93 | [166] |
| 399,3 | 1,5 | [166] | 469,9 | 200 | [167] |
| 405,7 | 1,6 | [155] | 474,0 | 190—210 | [164] |
| 409,9 | 2,7 | [166] | 474,9 | 250 | [167] |
| 421,4 | 5,3 | [155] | 474,9 | 170 | [166] |
| 433,6 | 11,2 | [166] | 474,9 | 313 | [167] |
| 436,1 | 14,0 | [155] | 481,9 | 320 | [166] |
| 447,3 | 29,0 | [155] | 483,7 | 295 | [155] |
| 449,9 | 80,0 | [167] | 484,9 | 393 | [166] |
| 459,9 | 55,0 | [166] | 489,9 | 510 | [166] |
| 460,0 | 80—90 | [155] | 502,2 | 595 | [155] |
| 467,2 | 110 | [155] | | | |

В табл. 51 приводится суммарное давление диссоциации CuS; парциальные давления различных молекул S можно оценить с помощью данных Прейнера и Шуппа [164], изучавших диссоциацию паров серы. Парциальные давления S₂ при 460 и 474° С по оценке Бильца и Юза [165] равны 18—19 и 33—34 мм рт. ст. соответственно.

Теплоемкость, теплота возгонки, теплота и изобарный потенциал диссоциации CuS

Теплоемкость. В табл. 52 и 53 приведена теплоемкость CuS по данным различных авторов.

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ CuS

| Температура °К | Теплоемкость | | Автор | Литературный источник |
|-------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| | удельная кал/г·град | молярная кал/моль·град | | |
| 59,8 | — | 4,413 | Андерсон | [148] |
| 61,9 | — | 4,548 | | |
| 68,6 | — | 5,041 | | |
| 75,1 | — | 5,344 | | |
| 89,0 | — | 6,179 | | |
| 109,9 | — | 7,241 | Рассел | [127] |
| 138,2 | 0,0853 | 8,16 | | |
| 139,0 | — | 8,509 | | |
| 164,4 | — | 9,279 | | |
| 177,6 | — | 9,618 | | |
| 188,0 | — | 9,822 | Андерсон | [148] |
| 203,2 | — | 10,16 | | |
| 215,4 | — | 10,39 | | |
| 229,4 | — | 10,56 | | |
| 234,2 | 0,1109 | 10,60 | | |
| 245,4 | — | 10,81 | Андерсон | [148] |
| 284,1 | — | 11,37 | | |
| 289,9 | — | 11,10 | | |
| 294,6 | — | 11,34 | | |
| 298,2 | 0,1243 | 11,89 | | |
| 1323,2 | 0,1369 | 13,09 | Рассел Борнеманн, Хенгстенберг | [127] [144] |

Приближенное уравнение теплоемкости CuS [81]:

$$C_p = 11,2 + 0,0038T.$$

Келли [108] приводит уравнение

$$C_p = 10,6 + 2,64 \cdot 10^{-3} T (273-1273^\circ\text{K})$$

Теплота возгонки. Триведи [168] вычислил из спектра поглощения для возгонки CuS $L_{\text{возг}} = 75\,500$ кал/моль.

Теплота диссоциации. По Бильцу и Юзу [165] теплота диссоциации CuS по реакции $4\text{CuS} = 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}_2$ составляет 35 000 кал.

Изобарный потенциал диссоциации. На основании данных Васюхновой [155], Аллена и Ломбарда [166], Рендалл, Нильсен и Вест [81] получили следующее уравнение:

$$\Delta Z^\circ = 43100 + 1,9T \ln T + 0,0049T^2 - 67,056T,$$

откуда

$$\Delta Z_{298}^\circ = 26\,773.$$

Энтальпия и энтропия CuS

Энтальпия. В табл. 54 приведены величины энтальпии CuS, рассчитанные нами с помощью уравнения теплоемкости по Келли [108]:

$$C_p = 10,6 + 2,64 \cdot 10^{-3} T (273-1273^\circ\text{K}),$$

и данных для $H_{273} - H_0$ и $H_{298} - H_0$ по таблицам Миттинг [84].

Таблица 54

ЭНТАЛЬПИЯ CuS,
кал/моль

| T, °K | H _T -H ₀ | H _T -H ₂₇₃ | H _T -H ₂₉₈ |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 273 | 842 | 0 | -156 |
| 298 | 998 | 156 | 0 |
| 373 | 1863 | 1021 | 865 |
| 473 | 3021 | 2179 | 2023 |
| 573 | 4231 | 3389 | 3233 |
| 673 | 5456 | 4614 | 4458 |
| 873 | 7981 | 7139 | 6983 |
| 1073 | 10651 | 9809 | 9643 |
| 1273 | 12841 | 11999 | 11843 |

Таблица 53
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ CuS [144]

| Пределы температур, °С | Теплоемкость | |
|------------------------|------------------------|---------------------------|
| | удельная кал/г·град | молярная кал/моль·град |
| 0—100 | 0,1432 | 13,69 |
| 0—300 | 0,1690 | 16,15 |
| 0—600 | 0,1479 | 14,14 |
| 0—1000 | 0,1373 | 13,13 |

Таблица 55

ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИИ Ф' И Ф''
для CuS, кал/моль·град

| Температура, °С | S _T ⁰ | Ф' | Ф'' |
|-----------------|-----------------------------|-------|-------|
| 0 | 15,04 | 11,96 | 15,61 |
| 25 | 15,9 | 12,55 | 15,90 |
| 100 | 18,6 | 13,60 | 16,30 |
| 200 | 21,37 | 14,97 | 17,10 |
| 300 | 23,83 | 16,45 | 18,18 |
| 400 | 25,69 | 17,59 | 19,06 |
| 600 | 28,82 | 19,67 | 20,82 |
| 800 | 31,74 | 21,81 | 22,74 |
| 1000 | 34,00 | 24,00 | 24,70 |

Энтропия. Андерсон [148] путем графического интегрирования кривой теплоемкости CuS определил энтропию CuS: $S_{298}^\circ =$

$= 19,9 \pm 0,4$ кал/град·моль. Это значение энтропии рекомендуют Келли [108], Брицке, Капустинский и др. [74], Россини и др. [86].

С помощью уравнения теплоемкости CuS по Келли [108] находим

$$S_T^0 = -45,08 + 24,4 \lg T + 2,64 \cdot 10^{-3} T.$$

Рассчитанные по этому уравнению энтропия и функции Φ' и Φ'' приведены в табл. 55.

Теплота и изобарный потенциал образования CuS

Теплота образования. Прямыми измерениями теплоту образования CuS определили: Вартенберг [154]—11 670 кал/моль, Васюхнова [155]—11 900 кал/моль, Борнеманн и Хенгстенберг—11 600 кал/моль.

Последняя величина рекомендуется для металлургических расчетов.

Келли [108] на основании ряда вспомогательных уравнений для реакции $\text{Cu} + S_{\text{ромб}} = \text{CuS}$ вычислил $\Delta H_{298} = -11 730$ кал/моль.

Изобарный потенциал образования. Из теплоты образования (11 600 кал) и абсолютных энтропий меди, ромбической серы и CuS Андерсон [148] для реакции $\text{Cu}(\text{тв}) + S_{\text{ромб}} = \text{CuS}(\text{тв})$ нашел $\Delta Z_{298,1}^0 = -11 720$ кал/моль. Эта величина рекомендуется для металлургических расчетов.

Зависимость изобарного потенциала образования CuS от температуры подчиняется уравнению [22]

$$\Delta Z_T = -11700 + 0,05T.$$

Келли [108] рекомендует уравнение

$$\Delta Z_T = -11860 - 3,64T \lg T + 2,53 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,79T.$$

§ 6. СЕРНОКИСЛАЯ МЕДЬ CuSO_4

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Безводная серноокислая медь CuSO_4 ($M = 159,64$) имеет ромбическую решетку с параметрами $a = 4,88 \text{ \AA}$, $b = 6,66 \text{ \AA}$, $c = 8,32 \text{ \AA}$.

Известные в литературе значения плотности серноокислой меди находятся в пределах $3,516$ — $3,63$ г/см³.

По Кубашевскому и Эвансу серноокислая медь CuSO_4 плавится при 200°C .

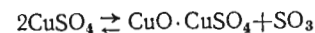
Давление диссоциации

Полученные Рейндерсом и Гудрианом [169] результаты измерения давления диссоциации CuSO_4 и $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ (табл. 56 и 57) являются суммарными давлениями смеси $\text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{SO}_3$, образующейся в результате диссоциации SO_3 .

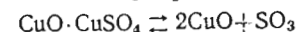
Таблица 56

Таблица 57

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ [169]



ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ [169]



| Температура, °C | Давление диссоциации $p(\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2)$ мм рт. ст. | Температура, °C | Давление диссоциации $p(\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2)$ мм рт. ст. |
|-----------------|--|-----------------|--|
| 680 | 34 | 750 | 235 |
| 710 | 76 | 760 | 287 |
| 730 | 131 | 770 | 371 |
| 732 | 142 | 780 | 442 |
| 740 | 169 | | |

| Температура, °C | Давление диссоциации $p(\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2)$ мм рт. ст. |
|-----------------|--|
| 740 | 61 |
| 760 | 84 |
| 780 | 144 |
| 800 | 224 |
| 810 | 284 |
| 812 | 354 |

Теплоемкость

Приближенными методами авторы настоящего справочника построили уравнение теплоемкости CuSO_4 :

$$C_p = 25,70 + 4,30 \cdot 10^{-3} T - 2,15 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (5\%; 273\text{—}873^\circ\text{K}),$$

хорошо согласующееся с экспериментальными данными, полученными Шоттки [170] и Эвальдом [171]; данные Крестовникова и Фейгиной [172] при температурах выше 773° , по-видимому, завышены.

Келли [108] рекомендует уравнение теплоемкости CuSO_4 (тв)

$$C_p = 17,9 + 21,9 \cdot 10^{-3} T (\pm 6\%; 298\text{—}800^\circ\text{K}),$$

а для теплоемкости $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$:

$$C_p = 28,77 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,506 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

В металлургических расчетах теплоемкость CuSO_4 при 25°C можно принимать равной $24,1$ кал/моль.

Энтальпия, энтропия и функция Φ''

Энтальпия. Расчетные значения энтальпии CuSO_4 приведены в табл. 58. Для расчетов $H_T - H_{298}$ использованы данные Брицке и Капустинского [74], а также приведенное выше уравнение теплоемкостей.

Таблица 58
ЭНТАЛЬПИЯ CuSO_4

| Температура, °К | Энтальпия, кал/моль | |
|-----------------|---------------------|-----------------|
| | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_{298}$ |
| 298 | 611 | 0 |
| 373 | 2510 | 1899 |
| 473 | 5100 | 4489 |
| 573 | 8010 | 7399 |
| 673 | 10900 | 10789 |
| 873 | 16800 | 16189 |

Таблица 59
ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ Φ''
для CuSO_4 , кал/моль·град

| °К | S_T° | Φ'' |
|-----|-------------|----------|
| 273 | 22,37 | — |
| 298 | 25,3 | 25,3 |
| 373 | 31,18 | 26,08 |
| 473 | 37,33 | 27,83 |
| 673 | 47,94 | 29,44 |
| 873 | 54,60 | 36,10 |

Энтропия и функция Φ'' . Ишикава и Мурсока [173] вычислили энтропию CuSO_4 из э. д. с. и давления диссоциации гидратов CuSO_4 : $S_{298}^\circ = 29,1$ кал/моль·град.

На основании расчетов Келли [108] Брицке и Капустинский [74] предлагают $S_{298}^\circ = 25,3$ кал/моль·град.

Кубашевский и Эванс [22], основываясь на данных Келли [153], рекомендуют $S_{298}^\circ = 25,3 \pm 2,0$ кал/моль·град.

Для металлургических расчетов можно пользоваться данными, приведенными в табл. 59.

Теплота и изобарный потенциал образования CuSO_4

Теплота образования и изобарный потенциал образования CuSO_4 по различным данным приведены в табл. 60 и 61.

Таблица 60
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ CuSO_4 ПРИ 25° С

| Теплота образования кал/моль | Метод | Автор | Литературный источник | Год |
|------------------------------|--|------------------------|-----------------------|------|
| -182430 | Из Cu , SO_2 и O_2 | Томсен | [113] | 1882 |
| -181700 | — | Бертело | [174] | 1895 |
| -184300 | $\text{Cu} + \text{S} + 2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4$ | Ишикава Мурсока | [173] | 1910 |
| -188690 | — | Майер | [115] | 1929 |
| -171605* | Из данных по теплоемкостям Cu , SO_2 , O_2 и давлению диссоциации CuSO_4 | Рендалл, Нильсен, Вест | [81] | 1931 |

* Авторы настоящего справочника считают эту величину заслуживающей наибольшего внимания.

Таблица 61
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
ОБРАЗОВАНИЯ CuSO_4 ПРИ 298° К

| ΔZ_{298} | Автор | Литературный источник |
|------------------|--------------------|-----------------------|
| -157950 | Ишикава и Мурсока | [173] |
| -161300 | Рейндерс и Гудриан | [175] |
| -161520 | Майер* | [115] |

* Авторы справочного руководства рекомендуют для расчетов пользоваться данными Майера.

Для реакции $\text{Cu} + \text{S}$ (ромб.) + $2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4$ Ишикава и Мурсока [173] приводят уравнение зависимости теплоты образования CuSO_4 от температуры:

$$\Delta H = -183880 - 7,66T + 6,84 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,754 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Для той же реакции указанные авторы нашли значение изобарного потенциала образования CuSO_4 :

$$\Delta Z_T^\circ = -183880 + 17,64 T \lg T - 6,84 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,877 \cdot 10^5 T^{-1} + 43,26T.$$

На основании этих данных Келли [108] рекомендует пользоваться более простым уравнением:

$$\Delta Z_T = -185100 + 90,2T \quad (10\%; 298-T).$$

§ 7. ХЛОРИСТАЯ МЕДЬ CuCl

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Хлористая медь ($M=99,03$) имеет кубическую решетку типа цинковой обманки (сфалерита) ВЗ. Постоянная решетки $a = 5,41 \text{ \AA}$ [14]. Расстояние между ионами Cu^+ и Cl^- составляет $2,334 \text{ \AA}$ [176].

Плотность. Для плотности CuCl , вычисленной из рентгенографических данных, Саркисов [176] приводит два значения: $3,93$ и $4,15 \text{ г/см}^3$.

Плотность чистой хлористой меди, по данным Бильца и Герцера [177], находится в интервале $4,139-4,145 \text{ г/см}^3$. Плотность расплавленной CuCl :

$$\begin{array}{l} \text{Температура, } ^\circ\text{С} \dots\dots 436 \quad 499 \quad 585 \\ \text{Плотность, } \text{г/см}^3 \dots\dots 3,655 \quad 3,620 \quad 3,552 \end{array}$$

Температура плавления. Данные о температуре плавления CuCl различных авторов находятся в интервале $415-440^\circ \text{С}$ [5, 22, 111, 178-189].

Для металлургических расчетов следует принимать температуру плавления CuCl , равной 430°С .

4 Я. И. Герасимов и др.

Таблица 62
ДАВЛЕНИЕ
НАСЫЩЕННОГО ПАРА
CuCl [191]

| Температура °С | Давление мм рт. ст. |
|----------------|---------------------|
| 878 | 61,5 |
| 907 | 75,6 |
| 1045 | 178,8 |
| 1115 | 258,0 |
| 1335 | 675,9 |
| 1369 | 769,7 |
| 1367 | 760 |

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения

Теплоемкость. Средняя теплоемкость CuCl по Реньо [194] для температур в пределах 17—98°С составляет 0,1383 кал/г·град, или 13,68 кал/моль·град.

Крестовников и Каретников [195] изучали теплоемкость CuCl в температурном интервале от 15 до 900°С. Пересчитанные на истинную теплоемкость их значения при температуре 100°С располагаются ниже данных Реньо, а вблизи точки плавления значения теплоемкости, по-видимому, завышены.

Если использовать данные Реньо ($C_p = 13,68$ кал/моль·град) при температуре от 290 до 371° и среднюю теплоемкость $C_{p,298}^{673} = 15,09$ кал/моль·град, измеренную Крестовниковым и Каретниковым [195], то уравнение теплоемкости CuCl будет иметь вид:

$$C_p = 10,50 + 9,70 \cdot 10^{-3} T \quad (3\%; \quad 273-695^\circ\text{K}).$$

Теплоемкость жидкой CuCl [195]:

$$C_p = 16,0 \text{ кал/моль}\cdot\text{град} \quad (5\%; \quad 695-1173^\circ\text{K}).$$

Теплоты плавления, испарения и возгонки. В табл. 63 приведены данные ряда авторов, определявших теплоту плавления CuCl. Рекомендуется теплота плавления $L_{пл}$, равная 2500 кал/моль.

Майер [192] по наклону кривой давления пара CuCl вычислил $L_{исп} = 16990$ кал/моль. По Келли [83] теплота испарения для процесса $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{ж}) = \text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{г})$ выражается уравнением

$$L_{исп} = 36\,600 - 14T.$$

Температура кипения, давление насыщенного пара CuCl

По отдельным определениям температура кипения CuCl находится в пределах 1367—1490°С [111, 191, 192].

Методом определения точки кипения в вакууме Вартенберг и Боссе [191] нашли давление насыщенного пара CuCl (табл. 62).

По Келли [83] зависимость давления пара CuCl от температуры выражается уравнением

$$\lg P_{мм} = -8000T^{-1} - 7,04 \lg T + 10^{-3}T + 31,17.$$

Келли [83], Гайдон [198] и Буер [199] рекомендуют теплоту возгонки CuCl принимать равной 35 000 кал/моль.

Таблица 63

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ CuCl

| $L_{пл}$ | Метод | Автор | Литературный источник |
|----------|---|--------------------------|-----------------------|
| 3870 | Из реакций восстановления твердой и жидкой CuCl | Ватанабе | [196] |
| 2545 | Калориметрический | Крестовников, Каретников | [195] |
| 2445 | Из бинарных систем расплавленных солей | Келли | [112] |

Энтальпия и энтропия

Энтальпия. Для расчета энтальпии (табл. 64) нами использованы данные по справочнику Брицке, Капустинского и др. [74], а также теплоемкости CuCl.

$$C_p = 10,50 + 9,7 \cdot 10^{-3} T \quad (273-695^\circ\text{K})$$

$$C_p = 16,0 \quad (695-1173^\circ\text{K})$$

Энтропия. Ватанабе [200] исследовал реакцию $\text{Cu}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{CuCl}(\text{тв})$. Энтропия этой реакции $\Delta S_{298} \approx -13,8$.

Учитывая энтропии меди и хлора, находим для CuCl (тв).

$$S_{298} = 20,8 \pm 1,0 \text{ кал.}$$

Капустинский [201] в выведенном уравнении изобарного потенциала реакции $2\text{CuCl} + \text{H}_2 = 2\text{Cu}(\text{тв}) + 2\text{HCl}(\text{г})$ допустил ошибку при сложении, вследствие чего получил значение энтропии CuCl, равное 18,28 кал. Правильно вычисленная (и при использовании новых данных для энтропии Cu и Cl₂) энтропия твердой CuCl равна 22,00 кал.

Таблица 64

ЭНТАЛЬПИЯ CuCl

| Температура | | Энтальпия, кал/моль | |
|-------------|---------|---------------------|-----------------|
| °С | °К | $H_T - H_{298}$ | $H_T - H_{298}$ |
| 0 | 273 | 0 | -325 |
| 25 | 298 | 325 | 0 |
| 100 | 373 | 1375 | 1050 |
| 200 | 473 | 2840 | 2515 |
| 300 | 573 | 4380 | 4055 |
| 400 | 673(тв) | 6040(тв) | 5715 |
| 600 | 873(ж) | 11880(ж) | 9223 |
| 800 | 1073 | 15050 | 12430 |

Келли [153] приводит значение $S_{298}^0 = 21,0 \pm 1,0$ кал.

Кубашевский и Эванс [22] рекомендуют $S_{298}^0 = 21,0 \pm 1,0$ кал.

Россини и др. [86] в справочнике рекомендуют значение $S_{298}^0 = 21,9$ кал, Гласснер [111] $S_{298}^0 = 20,8$ кал.

Из спектроскопических данных для CuCl (г) Келли [153] определил $S_{298}^0 = 57,3 \pm 1,0$ кал.

Фихте [76] на основании данных Келли для процесса Cu_2Cl_2 (ж) = Cu_2Cl_2 (г) приводит $\Delta S_{1783} = 6,8$ кал.

Температурная зависимость энтропии хлористой меди в твердом и жидком состояниях выражается уравнениями [111]:
 CuCl (тв):

$$S_T = 20,9 \lg T + 7,7 \cdot 10^{-3} \cdot T - 33,3;$$

CuCl (ж):

$$S_T = 36,3 \cdot \lg T - 68,4.$$

Функция Φ'' рассчитывается по следующим формулам [111]:
 CuCl (тв):

$$\Phi'' = \frac{Z_T - H_{288}}{T} = 20,9 \lg T - 3,85 \cdot 10^{-3} T - 24,2 + 3,051 T^{-1};$$

CuCl (ж):

$$\Phi'' = 36,4 \cdot \lg T - 52,6 + 3,439 \cdot T^{-1};$$

CuCl (г):

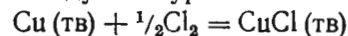
$$\Phi'' = 20,5 \cdot \lg T + 0,235 \cdot 10^5 T^{-2} - 12,42 - 44,66 \cdot T^{-1}.$$

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования CuCl

Теплота образования CuCl . В табл. 65 приведена теплота образования CuCl .

Для металлургических расчетов теплоту образования CuCl можно принимать равной -32600 кал/моль.

Для определения теплоты образования CuCl в зависимости от температуры рекомендуются уравнения Фихте [76]:



$$\Delta H_T^\circ = -32950 + 2,22T + 2,06 \cdot 10^{-3} T^2;$$



$$\Delta H_T^\circ = -31840 + 6,26T - 0,87 \cdot 10^{-3} T^2;$$



$$\Delta H_T^\circ = -33500 + 4,20T - 0,14 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Таблица 65

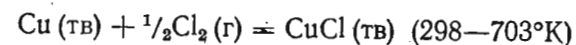
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ CuCl

| Теплота образования $-\Delta H_{298}^\circ$ кал/моль | Метод | Год | Автор | Литературный источник |
|--|--|------|---------------------|-----------------------|
| 32900 | $\text{Cu}_{(тв)} + \text{Cl}_{2(г)}$ | 1902 | Бодлендер и Шторбек | [203] |
| 37150 | $3\text{CuCl}_{(тв)} + \frac{1}{2} \text{Sn}_{(тв)} =$ $= \frac{1}{2} \text{SnCl}_2 + 3\text{Cu}$ | 1918 | Нойес и Чау | [204] |
| 32000 | $\text{CuCl}_{(тв)} + \text{AgCl}_{(тв)} =$ $= \text{CuCl}_{2(ж)} + \text{Ag}_{(тв)}$ | 1922 | Эдгар и Кэнон | [205] |
| 33900 | $\text{Cu}_{(тв)} + \text{CuCl}_{2(тв)} =$ $= 2\text{CuCl}_{(тв)}$ | 1927 | Зивертс и Гогта | [206] |
| 32600 | $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2$ | 1929 | Ватанабе | [207] |
| 32100 ± 400 | | 1930 | Вартенберг и Верт | [208] |
| 32000 ± 700 | | 1936 | Капустинский | [201] |
| 32605 | | 1933 | Ватанабе | [200] |
| 32600 | $\text{Cu}_{(тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{(г)} =$ $= \text{CuCl}_{(тв)}$ | 1950 | Бруер и др. | [199] |
| | $\text{Cu}_{(тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(г)} =$ $= \text{CuCl}_{(тв)}$ | | | |

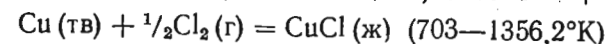
Энтропия образования CuCl . Используя данные Ватанабе [196] и Капустинского [201], найденные экспериментально по равновесию восстановления водородом, и данные Вартенберга [208] по теплоте реакции, Фихте [76] для изменения энтропии реакции $\text{Cu (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{CuCl (тв)}$ приводит:

$$\Delta S_{298} = -12,63 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

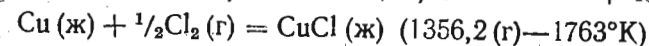
Зависимость энтропии образования хлористой меди от температуры описывается следующими уравнениями (Гласснер [111]):



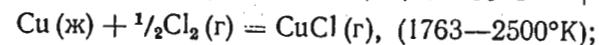
$$\Delta S = -1,61 \lg T + 6,1 \cdot 10^{-3} T + 0,15 \cdot 10^5 T^{-2} + 11,5;$$



$$\Delta S = 13,8 \lg T - 1,6 \cdot 10^{-3} T + 0,15 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 46,6;$$



$$\Delta S = 8,95 \cdot \lg T - 0,1 \cdot 10^{-3} T + 0,15 \cdot 10^5 T^{-2} + 35,8;$$



$$\Delta S = -7,11 \lg T - 0,1 \cdot 10^{-3} T - 0,05 \cdot 10^5 T^{-2} - 36,1.$$

Изобарный потенциал образования CuCl . Данные различных авторов приведены в табл. 66.

Таблица 66

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ CuCl ПРИ 298°K

| $-\Delta Z$ кал/моль | Метод | Автор | Литературный источник |
|-------------------------|--|---------------------|-----------------------|
| 30000 | Из э. д. с. | Бодлендер и Шторбек | [203] |
| 278000 | | Томпсон | [209] |
| 28481 | Из реакции восстановления CuCl | Ватанабе | [196] |
| 28340 | Для реакции $\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{CuCl}_{(\text{тв})}$ | Капустинский | [201] |
| 28340 | Из э. д. с. | Нильсен и Броун | [210] |

Фихте [76] на основании данных Ватанабе, Капустинского, Келли, Крестовникова и Каретникова предлагает уравнения для реакции $\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{CuCl}_{(\text{тв})}$:

$$\Delta Z^\circ = -32950 - 5,11T \lg T - 2,06 \cdot 10^{-3}T^2 + 28,76T;$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -28340$$

(эту величину можно рекомендовать для расчетов);

для реакции $\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{CuCl}_{(\text{ж})}$:

$$\Delta Z^\circ = -31840 - 14,42 \cdot T \lg T + 0,87 \cdot 10^{-3}T^2 + 51,66T;$$

а для реакции $\text{Cu}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{CuCl}_{(\text{ж})}$:

$$\Delta Z^\circ = -33500 - 7,67 \cdot T \lg T + 0,14 \cdot 10^{-3}T^2 + 32,73T.$$

Для процесса испарения $\text{Cu}_2\text{Cl}_2_{(\text{ж})} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2_{(\text{г})}$ тот же автор предлагает уравнение

$$\Delta Z^\circ = 36600 + 32,2T \lg T - 129,25T.$$

§ 8. ХЛОРНАЯ МЕДЬ CuCl_2

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Хлорная медь CuCl_2 ($M=134,48$) образует кристаллическую решетку моноклинной симметрии с параметрами $a=6,85 \text{ \AA}$, $b=3,30 \text{ \AA}$, $c=6,70 \text{ \AA}$; $\beta = 121^\circ$. Атомы Cu и Cl связаны в бесконечные цепочки; каждый атом Cu находится в одной плоскости с четырьмя атомами Cl , а каждый атом Cl связан с двумя атомами Cu .

Нормальное расстояние $\text{Cu} - \text{Cl}$ равно $2,30 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

Плотность. Вычисленная из рентгенографических данных [123] плотность CuCl_2 составляет $3,44 \text{ г/см}^3$.

Бильц и Фишер [189] получили значение плотности $3,387 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления. По Бильцу и Фишеру [189] температуру плавления хлорной меди можно принять равной $630 \pm 10^\circ \text{C}$. Авторы отмечают, что определение точки плавления CuCl_2 затрудняется диссоциацией этой соли, приводящей к образованию смеси $\text{CuCl}_2 - \text{CuCl}$ переменного состава, чем и объясняется резкое расхождение результатов многих авторов. Бильц и Фишер измеряли температуры плавления в атмосфере хлора при повышенном давлении, но, несмотря на это, смогли провести измерение лишь до 75,9% (мол.) CuCl_2 в смеси. Приводимая ими величина ($630 \pm 10^\circ \text{C}$) экстраполирована по кривой плавления.

По Гласснеру [111] CuCl_2 разлагается при 810°K .

Давление насыщенного пара и давление диссоциации

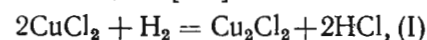
Давление насыщенного пара CuCl_2 по Майеру [192] приведено в табл. 67.

Таблица 67

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА CuCl_2 , [192]

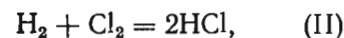
| Температура, $^\circ\text{C}$ | Давление пара, мм рт. ст. | Температура, $^\circ\text{C}$ | Давление пара, мм рт. ст. | Температура, $^\circ\text{C}$ | Давление пара, мм рт. ст. |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| 309,7 | 3,0 | 436,5 | 64,9 | 510,2 | 483,9 |
| 325,2 | 4,6 | 459,8 | 90,0 | 511,9 | 571,2 |
| 354,5 | 8,4 | 475,9 | 150,8 | 516,7 | 685,3 |
| 382,5 | 13,7 | 485,1 | 209,9 | 521,0 | 789,1 |
| 401,4 | 20,2 | 491,0 | 278,7 | 523,6 | 849,0 |
| 426,3 | 35,3 | 499,3 | 342,7 | | |

Давление диссоциации $2\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ вычислили Еллинек и Копп [213] по константам равновесия следующих реакций:

Таблица 68
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ CuCl_2 [213]

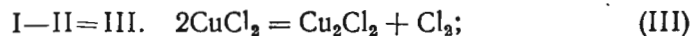
| Температура, $^\circ\text{C}$ | Давление диссоциации p , ат | $\lg p$ |
|-------------------------------|-------------------------------|---------|
| 251 | 0,019146 | -19,835 |
| 325 | 0,018219 | -16,659 |
| 397 | 0,014362 | -14,442 |

$$K_I = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}};$$



$$K_{II} = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}}.$$

Отсюда



$$K_{III} = \frac{K_I}{K_{II}} = p_{\text{Cl}_2}.$$

При этом давление пара CuCl_2 в расчет не принималось. Результаты расчета приведены в табл. 68.

Теплоемкость, теплота возгонки

Теплоемкость. По теплоемкостям CuCl_2 имеются данные Реньо [194]. Фихте [76] предлагает следующее уравнение теплоемкости CuCl_2 , составленное с использованием данных Реньо и выравненных теплоемкостей Крестовникова и Каретникова [195]:

$$C_p = 16,0 + 7,62 \cdot 10^{-3} T.$$

Для подсчетов, не претендующих на точность более чем $\pm 5\%$, можно использовать уравнение, составленное Крестовниковым и Каретниковым [195]:

$$C_p = 16,80 + 8,50 \cdot 10^{-3} T (\pm 5\%, 273-773^\circ).$$

Кубашевский и Эванс [22] на основании данных Крестовникова и Каретникова предлагают уравнения CuCl_2 (тв):

$$C_p = 16,77 + 5,54 \cdot 10^{-3} T (+5\%, 298-903^\circ\text{K});$$

CuCl_2 (ж):

$$C_p = 21,3 (+5\% \text{ при } T_{\text{пл}}).$$

Теплота возгонки. Вычисленная в пределах 325—400° (по уравнению Клаузиуса—Клапейрона) из давления пара по данным Майера [192] теплота возгонки CuCl_2 равна 15590 кал/моль. В указанных пределах она постоянна.

Энтальпия и энтропия CuCl_2

Для расчетов $H_T - H_{298}$ (табл. 69) использовалось приведенное выше уравнение Фихте [76] для теплоемкости CuCl_2 и данные по энтальпии по справочнику Брицке, Капустинского и др. [74].

Фихте [76] вычислил $S_{298} = 22,36$ кал/моль·град.

Кубашевский и Эванс [22] рекомендуют $S_{298} = 30,7 \pm 2,0$ кал/моль·град.

Зависимость энтропии CuCl_2 от температуры по Гласснеру [111] выражается уравнением

$$S_T^* \approx 35,2 \lg T + 2,77 \cdot 10^{-3} T - 70,7.$$

Таблица 69

ЭНТАЛЬПИЯ CuCl_2

| Температура °C | °K | Энтальпия, кал/моль | |
|-------------------|-----|---------------------|-----------------|
| | | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_{298}$ |
| 0 | 273 | 0 | -455,0 |
| 25 | 298 | 455 | 0 |
| 100 | 373 | 1965 | 1510 |
| 200 | 473 | 4020 | 3565 |
| 300 | 573 | 6150 | 5695 |
| 400 | 673 | 8360 | 7905 |

Таблица 70

ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ Φ^*
ДЛЯ CuCl_2
кал/моль·град

| °C | °K | S_T^0 | Φ^* |
|-----|-----|---------|----------|
| 25 | 298 | — | 22,36 |
| 100 | 373 | 26,53 | 22,48 |
| 200 | 473 | 30,98 | 23,43 |
| 300 | 573 | 34,96 | 25,04 |
| 400 | 673 | 38,21 | 26,51 |

Вычисленные по этому уравнению данные приведены в табл. 70.

Теплота, энтропия
и изобарный потенциал образования CuCl_2

Теплота образования. В табл. 71 приведены данные различных авторов.

Таблица 71

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ CuCl_2

| $-\Delta H$ кал/моль | Метод | Год | Автор | Литературный источник |
|-------------------------|---|------|------------------|-----------------------|
| 29400 | $\text{CuCl}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{г}) =$ $= \text{CuCl}_2(\text{тв})$ | 1929 | Еллинек и Кооп | [213] |
| 50800 | Из элементов | 1930 | Вартенберг, Верт | [208] |
| 29000 | $\text{CuCl}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{г}) =$ $= \text{CuCl}_2(\text{тв})$ | 1938 | Крустинсонс | [214] |

Уравнение зависимости теплоты образования CuCl_2 от температуры по Фихте [76]

$$\Delta H = -54360 + 2,38T + 2,80 \cdot 10^{-3} T^2,$$

$$\Delta H_{298} = -53400 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия образования CuCl_2 . По Фихте [76] энтропия образования CuCl_2 согласно реакции $\text{CuCl}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2(\text{тв})$ равна $-38,92$ кал/моль·град.

Зависимость энтропии образования CuCl_2 от температуры [111]:

$$\Delta S_T = -6,0 \lg T + 3,77 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,3 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + 50,3$$

Изобарный потенциал образования CuCl_2 . Вычисленный из давлений диссоциации, найденных Еллинеком и Коппом [213], изобарный потенциал образования CuCl_2 приведен в табл. 72.

Таблица 72
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ CuCl_2

| Температура, °C | Изобарный потенциал, кал/моль |
|-----------------|-------------------------------|
| 251 | -23 754 |
| 325 | -22 767 |
| 397 | -22 110 |

По Фихте [76] для реакции $\text{Cu(тв)} + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2(\text{тв})$
 $\Delta Z_T^0 = -54\,360 - 5,48T \lg T - 2,80 \cdot 10^{-3} T^2 + 56,55T.$

Глава II

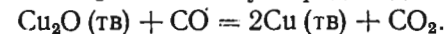
ТЕРМОДИНАМИКА МЕДИ. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

§ 9. РЕАКЦИИ С ОКИСЛАМИ МЕДИ

Восстановление Cu_2O окисью углерода

При переплавке меди в атмосфере окиси углерода не замечается никаких следов окисления. Это объясняется тем, что CO ничтожно мало растворима как в жидкой, так и в твердой меди.

Восстановление Cu_2O окисью углерода идет по реакции



Майер [217] подсчитал изобарный потенциал и константы равновесия с помощью уравнения для ΔZ , составленного из термических данных, и значения $\Delta Z_{298,1}$ для Cu_2O :

$$\Delta Z = -27\,380 + 1,47T \ln T - 1,4 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,5 \cdot 10^{-6} T^3 - 7,01T.$$

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = -\frac{5980}{T} + 0,74 \lg T - 0,306 \cdot 10^{-3} T + 0,11 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,53.$$

Концентрация CO в равновесной газовой фазе при восстановлении Cu_2O из расплавленной медной ванны хотя и повышается обратно пропорционально концентрации Cu_2O в ванне, тем не менее даже при очень низкой концентрации Cu_2O — до 0,01% (вес.) — не превышает нескольких сотых долей процента. Это обстоятельство объясняет трудную (по сравнению, например, с Fe) окисляемость Cu углекислыми и дымовыми газами.

Для раствора Cu_2O в Cu можно приблизительно принять прямую пропорциональность между мольной концентрацией Cu_2O в Cu и равновесным составом газовой фазы, т. е. $K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$ [Cu_2O], или $K_p = p_{\text{CO}} [\text{Cu}_2\text{O}]$, так как p_{CO_2} можно считать близким к 1 при $p_{\text{CO}+\text{CO}_2} = 1 \text{ ат.}$

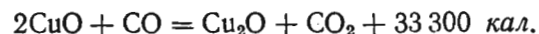
Приняв $p_{CO} = 10^{-2}$ ат, 10^{-3} ат и т. д., можно вычислить минимальную концентрацию Cu_2O в Cu , которой можно достигнуть при восстановлении жидкой меди окисью углерода. Поскольку термодинамические величины (теплоемкость, скрытая теплота плавления), принятые Майером, имеют приближенный характер, Вольский [219] приводит лишь несколько расчетов, выполненных по Майеру для $t = 1084^\circ C$:

$$p_{CO} = 10^{-2} \text{ ат}; [Cu_2O] = 0,119\% \text{ (вес.);}$$

$$p_{CO} = 10^{-3} \text{ ат}; [Cu_2O] = 1,192\% \text{ (вес.).}$$

Восстановление CuO окисью углерода

Реакция восстановления CuO окисью углерода протекает по уравнению



В более старых работах имеются указания на начальную температуру реакции: Хаузер [220] нашел 265° , Кемпбелл [221] $100-105^\circ$, Райт и Лефф [216] $68-150^\circ$ для различных препаратов. Будуар [222], изучавший равновесие этой реакции, нашел, что при 445° равновесная смесь содержит 99% CO_2 и 1% CO .

Полный термодинамический расчет дан в работе Халла [103], который нашел константу равновесия и ΔZ рассматриваемой реакции как функцию температуры (табл. 73).

Таблица 73

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ
 $2CuO + CO = Cu_2O + CO_2$ [103]

| Температура, °C | Изобарный потенциал ΔZ° , кал/моль | Температура, °C | Изобарный потенциал ΔZ° , кал/моль | Температура, °C | Изобарный потенциал ΔZ° , кал/моль |
|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|---|
| 200 | 52 130 | 550 | 41 010 | 960 | 38 290 |
| 250 | 50 940 | 600 | 40 310 | 1000 | 37 820 |
| 300 | 40 610 | 650 | 42 620 | 1031 | 38 150 |
| 400 | 39 390 | 785 | 36 790 | 1080 | 38 320 |
| 500 | 41 700 | 845 | 39 870 | 1105 | 37 730 |

Восстановление Cu_2O и CuO углеродом

Восстановление закиси и окиси меди твердым углеродом протекает по реакциям $Cu_2O + C = 2Cu + CO$ и $CuO + C = Cu + CO$.

При нанесении на диаграмму Будуара [222] кривых равновесия реакций восстановления окислов меди с помощью CO получается, что в присутствии угля эти реакции протекают до кон-

ца в сторону восстановления меди почти при всех температурах, при которых скорости реакции Будуара имеют измеримую величину.

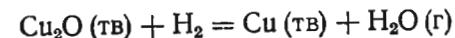
Экспериментальное изучение этих реакций дает весьма разнородные результаты у различных исследователей.

Впервые температуру начала восстановления Cu_2O углеродом определили Райт и Лефф [216] — 160° , затем Глазер [223] — $55^\circ C$. Температуру заметного восстановления CuO углеродом определили: Райд и Лефф [216] — в пределах $390-440^\circ$, Дельц и Грауман [224] — 700° ; Глазер [223] — 390 и 700° ; по Тамману и Зворыкину [225] температура начала заметного восстановления CuO углем и графитом составляет $700-790^\circ$.

Суммарное равновесное давление $CO + CO_2$, которое увеличивается при нагревании смеси углерода с окислами меди, достигает уже при низких температурах весьма большой величины.

Восстановление Cu_2O водородом

Разные исследователи отмечали восстановление Cu_2O водородом по реакции



уже при температуре $232-248^\circ$.

Озанн [226] и Хаузер [220] нашли температуру начала восстановления Cu_2O водородом в пределах $232-248^\circ$.

Велер и Бальц [98] определили константы равновесия $K_p = p_{H_2O}/p_{H_2}$ методом пропускания газа с постоянной скоростью: H_2O над Cu и H_2 над Cu_2O . Константа равновесия при 450° найдена равной 19 для первого пути и 16,7 — для второго; в среднем $K_p = 18$, отсюда

$$\Delta Z^\circ = -4,571 \cdot 723 \lg 18 = -4148.$$

Майер [217] нашел константы равновесия при более высоких температурах (табл. 74).

Ишикава и Кимура [227] нашли ΔZ° для этой реакции из электродвижущих сил при 25° : $\Delta Z^\circ = -27445$, отсюда

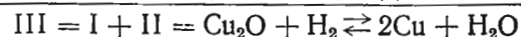
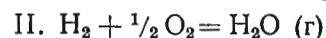
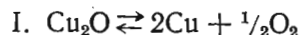
$$\lg K_p = -\frac{\Delta Z^\circ}{4,571 \cdot 298} = 20,13;$$

$$K_p = 7,47 \cdot 10^{-21}.$$

Таблица 74
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
 Cu_2O ВОДОРОДОМ [217]

| Температура, °C | $\lg K_p$ | $-\Delta Z^\circ$ |
|-----------------|-----------|-------------------|
| 900 | 4,70 | 25 200 |
| 950 | 4,54 | 25 380 |
| 1000 | 4,40 | 25 600 |
| 1050 | 4,27 | 25 830 |

Термодинамический расчет данной реакции возможен путем сопоставления уравнений изобарного потенциала реакций:



$$\Delta Z_{\text{III}} = \Delta Z_{\text{I}} + \Delta Z_{\text{II}}$$

Для первой реакции применимо уравнение Ланге [77] (см. стр. 29):

$$\Delta Z_{\text{I}}^0 = +40\,630 - 1,57T \lg T + 1,58 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 12,22T;$$

для реакции образования водяного пара (см. том I, стр. 121).

$$\Delta Z_{\text{II}}^0 = -56\,460 + 8,66T \lg T - 0,92 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 14,62T.$$

Вычисленные значения ΔZ_{III}^0 при некоторых температурах приведены в табл. 75.

Таблица 75

РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Cu_2O
ВОДОРОДОМ. кал/моль

| Температура, °К | ΔZ_{I}^0 | $-\Delta Z_{\text{II}}^0$ | $-\Delta Z_{\text{III}}^0$ |
|-----------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 298 | 36130 | 54760 | 18630 |
| 723 | 29440 | 49670 | 20230 |
| 873 | 27180 | 47740 | 20560 |
| 1173 | 22860 | 43740 | 20880 |
| 1223 | 22140 | 43050 | 20910 |
| 1273 | 21450 | 42670 | 21220 |
| 1323 | 20760 | 41670 | 20910 |

Из термических данных и констант равновесия Рендалл, Нильсен и Вест [81] составили уравнения изобарного потенциала реакции (с резко различными константами интегрирования для данных Велера и Бальца [98] и данных Майера [217])

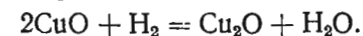
$$\Delta Z^0 = -16\,260 + 2,21T \ln T + 0,00128T^2 + 0,0638T^3 - \\ - 24,768T \text{ (Майер);}$$

$$\Delta Z^0 = -16\,260 + 2,21T \ln T + 0,00128T^2 + 0,0638T^3 + \\ + 1,29T \text{ (Велер и Бальц).}$$

По уравнению Майера $\Delta Z_{298}^0 = -21610$, а по уравнению Велера и Бальца $\Delta Z_{298}^0 = -12011$. Более надежны данные Майера, так как вычисляемый из его данных изобарный потенциал реакции $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2$ близок к найденной другими путями.

Восстановление CuO водородом

Реакция идет в первой стадии по уравнению



Начало реакции отмечено при различных температурах: 150° по Глазеру [223], 140° по С. Джону [228], 83—175° по Райту и Леффу [216].

Равновесие, измеренное Велером и Бальцем [98] (методом циркуляции), достигалось при 450°. Константа равновесия для реакции восстановления ($2\text{CuO} + \text{H}_2$) найдена равной 26,3; для реакции окисления ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) она оказалась равной 30,1.

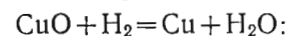
Термодинамический расчет реакции полного восстановления CuO водородом может быть проведен следующим образом. Уравнение изобарного потенциала диссоциации CuO на Cu и $\frac{1}{2}\text{O}_2$ (см. стр. 36):

$$\Delta Z_{\text{I}} = 37\,353 + 0,16T \ln T + 0,00169T^2 + 0,0695T^3 - 25,082T.$$

Изобарный потенциал образования водяного пара (том I, стр. 121):

$$\Delta Z_{\text{II}} = -56\,460 + 8,66T \ln T - 0,92 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 14,62T.$$

Для реакции



$$\Delta Z_{\text{III}} = \Delta Z_{\text{I}} + \Delta Z_{\text{II}} = \\ = -19\,107 + 8,82T \lg T + \\ + 0,77 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,0695T^3 - \\ - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 39,7T.$$

Вычисленные по этому уравнению данные приведены в табл. 76.

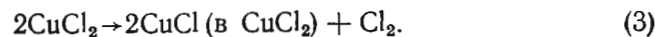
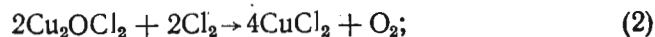
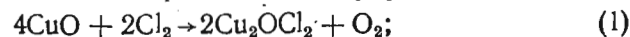
Таблица 76

РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ
ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ CuO
ВОДОРОДОМ кал/моль

| Температура, °К | ΔZ_{I} | $-\Delta Z_{\text{II}}$ | $-\Delta Z_{\text{III}}$ |
|-----------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|
| 298 | 30320 | 54760 | 24440 |
| 473 | 26430 | 51720 | 25290 |
| 573 | 24290 | 51540 | 27250 |
| 723 | 21200 | 49670 | 28470 |
| 873 | 18290 | 47740 | 29450 |

Хлорирование окиси меди

Изучением равновесия реакции $2\text{CuO}(\text{тв}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{CuCl}(\text{ж}) + \text{O}_2(\text{г})$ и скорости хлорирования CuO занимались Сано и Окадзима [229]. Ими найдено, что в пределах температур 418—529° для указанной реакции $\lg K_p = -2738,9/T + 5,3601$. Авторы отмечают три стадии хлорирования:

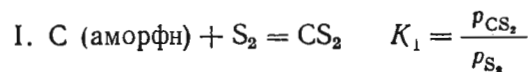


Последние две реакции протекают одновременно.

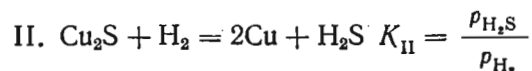
§ 10. РЕАКЦИИ С СУЛЬФИДАМИ МЕДИ

Восстановление Cu_2S углеродом

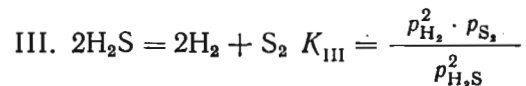
Парравано и Мальквори [230] указали, что расчет равновесия реакции $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{C} = 4\text{Cu} + \text{CS}_2$ можно провести следующим образом:



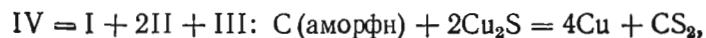
(данные Корефа),



(данные Еллинека и Цаковского),



(по уравнению для ΔZ , приведенному в томе I, на стр. 122),



$$K_{IV} = K_I \cdot K_{II}^2 \cdot K_{III} = p_{\text{CS}_2}.$$

Расчет, приведенный нами для трех температур (табл. 77), указывает на ничтожное восстановление Cu_2S углем (в отсутствие кислорода).

Таблица 77

РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ
 $\text{C}_{\text{аморфн.}} + 2\text{Cu}_2\text{S} = 4\text{Cu} + \text{CS}_2$

| Температура °К | K_I | K_{II} | K_{III} | K_{IV} |
|-------------------|-------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 1179 | 0,115 | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | $1,42 \cdot 10^{-3}$ | $1,78 \cdot 10^{-9}$ |
| 1282 | 0,179 | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | $6,38 \cdot 10^{-3}$ | $1,40 \cdot 10^{-8}$ |
| 1383 | 0,258 | $3,9 \cdot 10^{-3}$ | $2,16 \cdot 10^{-2}$ | $8,48 \cdot 10^{-8}$ |

Восстановление Cu_2S водородом

Согласно данным ряда авторов реакция $\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{S}$ идет при температуре 600°.

Хампе [233] нашел, что полусернистая медь восстанавливается полностью при красном калении; Филлипс и Люерсидас [234] также отметили температуру реакции 600°.

Равновесие реакции изучали Еллинек и Цаковский [142], Бричке и Капустинский [236], Булгакова и Герасимов [237] методом пропускания газа с постоянной скоростью.

Равновесные константы рассматриваемой реакции были получены Кихира и Сано [238]:

$$\lg K_p = -1429,45/T - 1,693 \quad (650-1000^\circ).$$

Величины K_p от 800 до 1000° хорошо согласуются с данными Келли [108], а при 650—750° — с данными Кокса и др. [239], которые также определяли константу равновесия данной реакции.

Из последних работ Вагихаша и Сато [143], изучавших равновесие реакции восстановления Cu_2S водородом, было получено

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}} = -1214/T - 1,393.$$

Томпсон [117] используя данные Еллинека и Цаковского, а также Бричке и Капустинского, составил уравнения для ΔH и ΔZ реакции восстановления $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ водородом:

$$\Delta H^0 = 13\,400 - 9,49T + 2,72 \cdot 10^{-3} T^2,$$

$$\Delta Z^0 = 13\,400 + 21,86T \lg T - 2,72 \cdot 10^{-3} T^2 - 63,64T,$$

откуда

$$\Delta H_{298} = 10\,810 \text{ кал/моль}, \quad \Delta Z_{298} = 10\,310 \text{ кал/моль}.$$

5 Я. И. Герасимов и др.

Взаимодействие Cu_2S с парами воды

Крестовников и Натансон [121] указывают, что одной из возможных реакций восстановления сульфида меди Cu_2S водяным паром является реакция Готье:

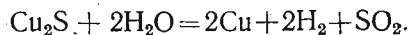


Таблица 78

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Cu_2S ВОДЯНЫМ ПАРОМ [121]

| Температура °C | K_p | c |
|----------------|----------------------|----------------------|
| 700 | $1,63 \cdot 10^{11}$ | $3,14 \cdot 10^{14}$ |
| 900 | $0,96 \cdot 10^9$ | $2,22 \cdot 10^{12}$ |
| 1100 | $1,61 \cdot 10^7$ | $4,37 \cdot 10^{10}$ |

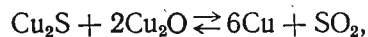
Величины констант равновесия K_p и K_c для этой реакции приведены в табл. 78.

В расчетах констант равновесия диссоциация воды не учитывалась.

Окисление сульфидов меди

При окислительном обжиге Cu_2S образуются Cu_2O , CuO , CuSO_4 , CuS , и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$, а в газообразной фазе— SO_2 и SO_3 . Равновесие в этой сложной системе, состоящей из трех компонентов ($\text{Cu} - \text{S} - \text{O}$) и условия образования того или другого вещества далеко еще не изучены. Несколько исследований были посвящены лишь частному случаю (отсутствие свободного кислорода); при этом были выяснены условия существования различных твердых фаз в присутствии SO_2 .

Исследователи получили согласные результаты относительно реакции



которая играет важную роль в металлургии меди.

Хейн и Бауэр [249] нашли, что SO_2 не действует на твердую медь при 900—1000°; растворяясь в жидкой меди, SO_2 при затвердевании её выделяется вновь и только частично остается в меди в виде окклюдированного газа.

Зависимость давления SO_2 от температуры для приведенной выше реакции по данным Рейндерса и Гудриана [248] может быть выражена простым уравнением:

$$\lg p_{\text{SO}_2} = 8,172 - \frac{5380}{T}.$$

Вычисляемая отсюда теплота реакции равна 27598 кал.

Интересная попытка изучения реакции $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ в жидкой фазе и применения к ней закона действующих масс была сделана Стеббсом [247] и Сивертсом и Крумбхааром

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ С СУЛЬФИДАМИ МЕДИ

Таблица 79

| ΔZ | ΔH | Реакция | Автор | Литературный источник |
|---|---|---|--------------------------------------|-----------------------|
| $\Delta Z = 31,826 + 10,42T \ln T - 0,00591T^2 + 0,06857T^3 - 98,82T$ $\Delta Z_{298} = 19,563$ | $\Delta H_{298} = 29,200$ | $2\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв}) + \text{Cu}_2\text{S} = 6\text{Cu}(\text{тв}) + \text{SO}_2(\text{г})$ | Рейндерс и Гудриан | [248] |
| $\Delta Z = 35,600 - 25,47T \lg T + 7,6 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,28 \cdot 10^5 + 30,28T$ $\Delta Z_{298} = 27,610$ | $\Delta H = 35,600 + 11,06T - 7,60 \cdot 10^{-3} T^2 + 6,56 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$ $\Delta H_{298} = 40,420$ | $4\text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} = 3(\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4) + \text{SO}_2$ | То же | [248] |
| $\Delta Z = 41,900 - 25,47T \lg T + 7,60 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,28 \cdot 10^5 T^{-1} + 28,95T$ $\Delta Z_{298} = 33,520$ | $\Delta H = 41,900 + 11,06T - 7,60 \cdot 10^{-3} T^2 + 6,56 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$ $\Delta H_{298} = 46,720$ | $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} = 4\text{CuO} + \text{SO}_2$ | » » | [248] |
| $\Delta Z = 151,500 - 39,17T \lg T + 16,78 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,49 \cdot 10^5 T^{-1} - 32,93T$ $\Delta Z_{298} = 115,790$ | $\Delta H = 151,500 + 17,01T - 16,78 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,979 \cdot 10^5 T^{-1}$ $\Delta H_{298} = 158,090$ | $4\text{CuSO}_4 = 2(\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4) + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ | » » | [248] |
| $\Delta Z = 154,000 + 39,17T \lg T + 16,78 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,49 \cdot 10^5 T^{-1} - 29,42T$ $\Delta Z_{298} = 119,300$ | $\Delta H = 154,000 - 17,01T - 16,78 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,979 \cdot 10^5 T^{-1}$ $\Delta H_{298} = 160,590$ | $2(\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4) = 4\text{CuO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ | » » | [248] |
| $\Delta Z = 46,063 + 7,29T \ln T - 0,00367T^2 + 0,0627T^3 - 146,41T$ $\Delta Z_{298} = 14,494$ | $\Delta H_{298} = 44,176$ | $3\text{CuS} + \text{CuSO}_4 = 2\text{Cu}_2\text{S}(\beta) + 2\text{SO}_2$ | Рейндерс и Гудриан Шенк и Хемпельман | [248, 246] |
| $\Delta Z = 43,109 + 6,39T \ln T - 0,00367T^2 + 0,0627T^3 - 147,91T$ $\Delta Z_{298} = 9,569$ | $\Delta H_{298} = 41,490$ | $3\text{CuS} + \text{CuSO}_4 = 2\text{Cu}_2\text{S}(\alpha) + 2\text{SO}_2$ | То же | [248, 246] |
| $\Delta Z = 32,000 - 16,77T \lg T + 6,98 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,022 \cdot 10^5 T^{-1} - 12,52T$ | $\Delta H = 32,000 + 7,28T - 6,98 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,045 \cdot 10^5 T^{-1}$ | $3\text{Cu} + \text{CuSO}_4 = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$ | Рейндерс и Гудриан | [248] |

68 РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

[218]. Они нашли, что растворимость SO₂ в жидкой меди при 1123—1327° растет с температурой согласно уравнению:

$$\sqrt{p} = km,$$

где *m* — число растворенных молей SO₂.

Термодинамические данные для других реакций с сульфидами меди приведены в табл. 79.

§ 11. РЕАКЦИИ С ХЛОРИДАМИ МЕДИ

Восстановление CuCl водородом

Константы равновесия реакции восстановления CuCl(ж) и CuCl(тв.) водородом по данным различных авторов приведены в табл. 80 и 81.

Таблица 80

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ
2CuCl(ж) + H₂ ⇌ 2Cu(ж) + 2HCl(г)

| Т°К | lgK _p | Автор | Литературный источник |
|------|------------------|----------------|-----------------------|
| 709 | -0,066 | Ватанабе | [193] |
| 720 | -0,855 | Еллинек и Улот | [241] |
| 743 | -0,393 | Багдасариан | [242] |
| 758 | -0,302 | Багдасариан | [242] |
| 773 | 0,030 | Еллинек и Улот | [241] |
| 780 | 0,243 | Ватанабе | [193] |
| 786 | -0,206 | Багдасариан | [242] |
| 825 | 0,395 | Ватанабе | [193] |
| 833 | 0,041 | Багдасариан | [242] |
| 868 | 0,595 | Ватанабе | [193] |
| 875 | 0,140 | Багдасариан | [242] |
| 885 | 0,237 | | |
| 890 | 0,185 | | |
| 890 | 0,240 | | |
| 894 | 0,244 | | |
| 938 | 0,732 | Ватанабе | [193] |
| 976 | 0,539 | Багдасариан | [242] |
| 999 | 0,871 | Ватанабе | [193] |
| 1043 | 0,755 | Багдасариан | [242] |
| 1110 | 0,841 | | |
| 1178 | 0,977 | | |
| 1190 | 1,008 | | |
| 1223 | 1,087 | | |

Таблица 81

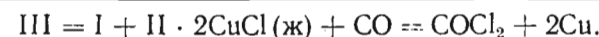
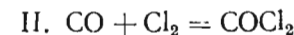
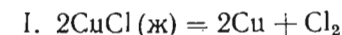
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ 2CuCl(тв.) + H₂ → 2Cu(тв.) + 2HCl(г)

| Т°К | lg K _p | Автор | Литературный источник |
|-----|-------------------|--------------|-----------------------|
| 577 | -1,301 | Ватанабе | [193] |
| 593 | -1,229 | Капустинский | [240] |
| 627 | -0,740 | Ватанабе | [193] |
| 639 | -0,767 | Капустинский | [240] |
| 663 | -0,554 | | |
| 674 | -0,286 | Ватанабе | [193] |

Восстановление CuCl окисью углерода

Опытное исследование равновесия реакции 2CuCl + CO = COCl₂ + 2Cu проведено Белладеном и др. [243], нашедшими динамическим методом (пропускание CO над CuCl) константы равновесия (экстраполированные к нулевой скорости), приведенные в табл. 82.

Константы равновесия можно найти и косвенным путем, комбинируя данные для простейших реакций:



$$K_I = p_{Cl_2}; \quad K_{II} = p_{COCl_2} / p_{CO} \cdot p_{Cl_2};$$

$$K_{III} = K_I \cdot K_{II} = p_{COCl_2} / p_{CO}.$$

Сравнение вычисленных значений K_{III} (табл. 83) с опытными величинами обнаруживает их полное расхождение. Белладен и др. [243] объясняют это расхождение тем, что металлическая медь каталитически разлагает окись углерода, получающаяся CO₂ диссоциирует, кислород вытесняет хлор и т. д.

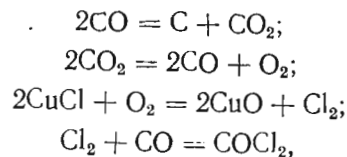
Таблица 82

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ CuCl ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА [243]

| Температура, °С | $K_p = \frac{p_{COCl_2}}{p_{CO}}$ |
|-----------------|-----------------------------------|
| 450 | 0,17 · 10 ⁻² |
| 500 | 0,25 · 10 ⁻² |
| 550 | 0,51 · 10 ⁻² |

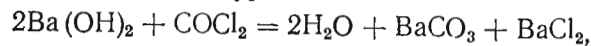
Таблица 83
ВЫЧИСЛЕННЫЕ КОНСТАНТЫ
РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ CuCl
ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

| Температура, °C | $\lg K_{III}$ |
|-----------------|---------------|
| 450 | -13,368 |
| 550 | -12,051 |
| 650 | -11,019 |



в результате чего увеличивается концентрация фосгена. Для подтверждения своего предположения они улавливали CO_2 и COCl_2 едким барием и, определяя BaCO_3 и Cl^- , нашли, что

количество образующегося BaCO_3 значительно превышает то, что могло образоваться по уравнению



т. е. в газах имеется и свободная CO_2 .

Восстановление CuCl_2 водородом

Равновесие реакции $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{CuCl} + 2\text{HCl}$ изучалось Еллинеком и Коппом [213] методом постоянного тока газа.

Из полученных констант $K_p = p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2}$ (табл. 84) вычислено давление диссоциации CuCl_2 . Полный термодинамический расчет сродства и констант равновесия затруднителен вследствие отсутствия надежных данных по теплоемкостям CuCl_2 и CuCl .

Таблица 84
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ
 CuCl_2 ВОДОРОДОМ [213]

| Температура, °C | $\lg K_p$ |
|-----------------|-----------|
| 251 | 0,3221 |
| 325 | 0,2049 |
| 397 | 0,6717 |

Окисление CuCl_2

По исследованиям Еллинека и Рудата [244] реакция протекает в две стадии:

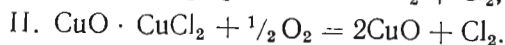
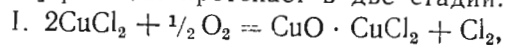
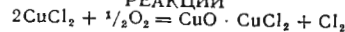


Таблица 85
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ



| Температура, °C | $\lg K$ | |
|-----------------|---------------|---------------|
| | Еллинек [244] | Корфезе [275] |
| 300 | 3,0416 | 3,526 |
| 350 | 3,9253 | 3,959 |
| 450 | 2,6965 | 2,679 |

Для обеих реакций найдены равновесные концентрации Cl_2 , из которых можно вычислить константы равновесия.

Корфезе [245] повторил опыт Еллинека и Рудата для реакции (I) при 408 и 447°, его результаты (табл. 85) совпадают с данными Еллинека.

Глава III

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦА И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 12. СВИНЕЦ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ

Кристаллическая структура, плотность и температура плавления

$M = 207,21$; тип структуры А-1 (гранцентрированная кубическая). Параметр решетки при 25° (экстраполированный к абсолютно чистому металлу) $a = 4,9396 \text{ кХ}$.

Плотность. Значения плотности твердого свинца у ряда авторов [1—11] колеблются в пределах 11,273—11,48 г/см^3 .

Плотность жидкого свинца в зависимости от температуры следующая (по данным Дэя, Сосмана и Хостеттера [12]):

| | | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Температура, °C . | 327 | 350 | 400 | 450 | 500 |
| Плотность, г/см^3 . | 10,686 | 10,658 | 10,597 | 10,536 | 10,477 |
| Температура, °C . | 550 | 600 | 700 | 800 | |
| Плотность, г/см^3 . | 10,418 | 10,359 | 10,245 | 10,132 | |

Температура плавления. Для металлургических расчетов температура плавления свинца может быть принята равной 327°.

Давление насыщенного пара

Давление насыщенного пара свинца или температуры его кипения измеряли многие авторы (табл. 86).

Келли, а также Стелл и Синке считают данные Лейтгебеля [25], Эджертона [13], Вартенберга [14], Ингольда [15], Руфа и Бергдала [18] и Гринвуда [19] завышенными. Наибольшее значение придают данным Родбуша и Диксона [16].

Сглаженные величины давления пара свинца [28]:

| | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 973 | 1099 | 1162 | 1234 | 1309 | 1358 | 1421 | 1519 | 1630 | 1744 |
| $P, \text{мм рт. ст.}$ | 1 | 2 | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 | 200 | 400 | 760 |

Уравнения зависимости давления насыщенного пара свинца от температуры дали Гринвуд [19], Ван-Лимпт [22], Джонстон [23], Эджертон [13], Ингольд [15], Гильдебранд [17], Ван-Аркель

[29], Баур и Бруннер [30]. По Родебушу и Диксону [16] для низких температур

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{10372}{T} + 11,35;$$

для температур ниже 900°

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{10100}{T} - 0,65 \lg T + 10,05;$$

Таблица 86

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СВИНЦА

| <i>t</i> , °С | <i>P</i> , мм рт. ст. | Литературный источник | <i>t</i> , °С | <i>P</i> , мм рт. ст. | Литературный источник |
|---------------|-----------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|
| 526,8 | 2,3·10 ⁻⁵ | [13] | 1218,6 | 16,85 | [16] |
| 564,6 | 1,2·10 ⁻⁴ | [13] | 1234,8 | 19,70 | [16] |
| 600,8 | 3,0·10 ⁻⁴ | [13] | 1259,8 | 41,4 | [15] |
| 705,3 | 6,0·10 ⁻² | [13] | 1263,5 | 25,81 | [16] |
| 727,5 | 1,05·10 ⁻² | [13] | 1275 | 73 | [18] |
| 772,3 | 2,59·10 ⁻² | [13] | 1315 | 105 | [19] |
| 808 | 0,08 | [14] | 1318 | 50,4 | [30] |
| 919 | 0,49 | [15] | 1323,8 | 48,5 | [16] |
| 926,8 | 0,435 | [13] | 1338 | 88,51 | [15] |
| 996 | 1,75 | [14] | 1339,8 | 90,3 | [15] |
| 999,8 | 1,77 | [15] | 1400 | 99,6 | [30] |
| 1056 | 3,0 | [30] | 1410 | 266 | [19] |
| 1069,8 | 4,75 | [15] | 1415 | 289 | [18] |
| 1080 | 3,9 | [31] | 1525 | 760 | [20] |
| 1117,8 | 5,70 | [16] | 1525 | 760 | [19] |
| 1119 | 6,5 | [31] | 1555 | 758 | [18] |
| 1134,8 | 6,80 | [16] | 1580±20 | 760 | [14] |
| 1139,8 | 11,3 | [15] | 1600 | 760 | [21] |
| 1150,8 | 8,25 | [16] | 1613 | 766 | [22] |
| 1154 | 10,0 | [31] | 1619 | 760 | [16] |
| 1167,8 | 9,86 | [16] | 1630 | 760 | [14] |
| 1178 | 16,8 | [14] | 1640 | 760 | [23] |
| 1178 | 12,6 | [30] | 1700 | 760 | [24] |
| 1180 | 11,0 | [16] | 1740±10 | 760 | [25] |
| 1184,8 | 11,82 | [16] | 1870 | 760 | [26] |
| 1191,8 | 14,21 | [16] | 1870 | 6,3 ат | [19] |
| 1204 | 16,5 | [31] | 2100 | 12,7 ат | [19] |
| 1217,8 | 16,70 | [16] | 2870 | 93 ат | [27] |

для более высоких температур

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{9854}{T} + 7,822.$$

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения

Теплоемкость. Истинная и средняя теплоемкости твердого свинца по данным различных авторов приведены в табл. 87, 88 и 89.

Таблица 87

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО СВИНЦА

| Температура | | Теплоемкость | | Автор | Литературный источник |
|-------------|--------|----------------|--------------------|-------------|-----------------------|
| °С | °К | удельная кал/г | атомная кал/г-атом | | |
| -270,2 | 3 | — | 0,0233 | Кезом, Энде | [32] |
| -269,2 | 4 | — | 0,0545 | | |
| -267,2 | 6 | — | 0,178 | | |
| -265,2 | 8 | — | 0,406 | | |
| -263,2 | 10 | — | 0,726 | | |
| -261,2 | 12 | — | 1,09 | | |
| -259,2 | 14 | — | 1,53 | | |
| -258,2 | 14,3 | 0,0075 | 1,56 | | |
| -257,2 | 16 | — | 1,91 | | |
| -257,1 | 16,1 | 0,0090 | 1,867 | | |
| -256,8 | 16,4 | 0,0096 | 1,99 | | |
| -255,2 | 18 | — | 2,25 | | |
| -254,8 | 18,4 | 0,0116 | 2,41 | | |
| -254,2 | 19,0 | 0,0113 | 2,354 | | |
| -253,2 | 20,0 | — | 2,62 | | |
| -251,9 | 21,3 | 0,0134 | 2,770 | | |
| -250 | 23,2 | 0,0143 | 2,96 | | |
| -249,6 | 23,6 | 0,0153 | 2,166 | | |
| -247,6 | 25,6 | 0,0169 | 3,510 | | |
| -245,6 | 27,6 | 0,0174 | 3,60 | | |
| -242,9 | 30,3 | 0,0197 | 4,80 | | |
| -232,9 | 40,3 | 0,0232 | 4,081 | | |
| -227,2 | 46,0 | 0,0238 | 4,94 | | |
| -225,7 | 47,5 | 0,0248 | 5,131 | | |
| -218,6 | 54,6 | 0,0257 | 5,333 | | |
| -292,5 | 70,7 | 0,0276 | 5,72 | | |
| -200 | 73,2 | 0,0267 | 5,53 | | |
| -187,0 | 86,2 | 0,0279 | 5,790 | | |
| -133,0 | 140,2 | 0,0288 | 5,97 | | |
| -100 | 173,2 | 0,0292 | 6,05 | | |
| 0 | 273,2 | 0,0305 | 6,31 | | |
| 0 | 273,2 | 0,0300 | — | | |
| 2,0 | 275,2 | 0,0307 | 6,365 | | |
| 15 | 288,2 | 0,0299 | 6,19 | | |
| 18 | 291,2 | 0,0308 | 6,39 | | |
| 25 | 298,16 | — | 6,32 | | |
| 27 | 300 | — | 6,33 | | |
| 27 | 300,2 | 0,0305 | 6,32 | | |
| 50 | 323,2 | 0,0312 | 6,46 | | |
| 50 | 323,2 | 0,03040 | — | | |
| | 325 | — | 6,38 | | |
| | 350 | — | 6,44 | | |
| 100 | 373,2 | 0,03155 | 6,53 | | |
| 100 | 373,2 | 0,03108 | — | | |

Продолжение табл. 87

| Температура | | Теплоемкость | | Автор | Литературный источник |
|-------------|-------|----------------|--------------------|----------------------|-----------------------|
| °С | °К | удельная кал/г | атомная кал/г-атом | | |
| 100 | 373,2 | 0,0320 | 6,64 | Клинкхард | [39] |
| 100 | 373,2 | 0,0324 | — | Бартенев | [72] |
| | 375 | | 6,50 | Дуглас, Девер | [85] |
| | 400 | | 6,56 | | |
| 142 | 415,2 | 0,0368 | — | Бартенев | [72] |
| 150 | 423,2 | 0,03176 | — | Наккари | [37] |
| 150 | 423,2 | 0,0329 | 6,81 | Клинкхард | [39] |
| | 425 | | 6,62 | Дуглас, Девер | [85] |
| | 450 | | 6,68 | | |
| 200 | 473,2 | 0,03243 | — | Наккари | [37] |
| 200 | 473,2 | 0,0338 | 7,00 | Клинкхард | [39] |
| 200 | 473,2 | 0,0343 | — | Бартенев | [72] |
| 200 | 473,2 | — | 6,136 | Бронсон и Вильсон | [57] |
| | 475 | — | 6,73 | Дуглас, Девер | [85] |
| | 500 | — | 6,79 | | |
| 250 | 523,2 | 0,0346 | 7,11 | Клинкхард | [39] |
| 250 | 523,2 | 0,03312 | — | Наккари | [37] |
| 250 | 523,2 | — | 6,240 | Бронсон и Вильсон | [57] |
| | 525 | — | 6,85 | Дуглас и Девер | [85] |
| | 550 | — | 6,91 | | |
| 300 | 573,2 | 0,0356 | 7,37 | Клинкхард | [39] |
| 300 | 573,2 | 0,0338 | 7,00 | Наккари | [37] |
| 300 | 573,2 | 0,0363 | — | Бартенев | [72] |
| 300 | 573,2 | — | 6,344 | Бронсон и Вильсон | [57] |
| | 575 | — | 6,97 | Дуглас, Девер | [85] |
| | 600,6 | — | 7,03 | | |
| 327 | 600,2 | 0,0362 | 7,50 | Клинкхард | [39] |
| 327 | 600,2 | 0,0358 | 7,41 | Иитака | [40] |
| 327 | 600,2 | 0,0340 | 7,04 | | |
| 327 | 600,2 | 0,0264 | 5,47 | Вюст, Мейтен, Доррер | [59] |
| 327,6 | 600,2 | макс. | — | Бартенев | [72] |

Таблица 88

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО СВИНЦА

| Пределы температуры °С | | Теплоемкость | | Автор | Литературный источник |
|------------------------|------|----------------|--------------------|----------------------------|-----------------------|
| от | до | удельная кал/г | атомная кал/г-атом | | |
| —253 | —196 | 0,0240 | 4,69 | Дьюар | [41] |
| —186 | —79 | 0,0291 | 6,0 | Бен | [42] |
| —183 | —74 | 0,0294 | 6,08 | Баршал | [43] |
| —190 | —17 | 0,0286 | 5,92 | Шимпф | [44] |
| —182 | 0 | 0,02889 | 5,99 | Тэйлор, Ринкенлаш | [45] |
| —188 | +20 | 0,0300 | 6,21 | Рихардс, Джексон | [46] |
| —182 | +79 | 0,02943 | 6,10 | Тэйлор, Ринкенлаш | [45] |
| —76 | —3 | 0,0303 | 6,22 | Корейф | [47] |
| —79 | +17 | 0,0292 | 6,05 | Шимпф | [44] |
| 19 | 48 | 0,0315 | 6,52 | Копп | [48] |
| 0 | 100 | 0,03151 | 6,52 | Томлинсон | [49] |
| 17 | 100 | 0,0310 | 6,42 | Шимпф | [44] |
| 18 | 100 | 0,0306 | 6,34 | Шюбель (по данным Беда) | [82] |
| 18 | 100 | 0,0299 | 6,20 | Шюбель (по данным Шпринга) | [82] |
| 18 | 100 | 0,0307 | 6,36 | Шюбель (по данным Наккари) | [82] |
| 18 | 100 | 0,0317 | 6,57 | Шюбель (по данным Магнуса) | [82] |
| 18 | 100 | 0,0326 | 6,76 | Шюбель | [82] |
| 20 | 100 | 0,0309 | 6,409 | Магнус | [50] |
| 20 | 100 | 0,03046 | 6,31 | Шмитц | [51] |
| 17 | 108 | 0,03050 | 6,32 | Шпринг | [52] |
| 0 | 159 | 0,0313 | 6,479 | Иитака | [40] |
| 0 | 203 | 0,0312 | 6,388 | То же | [40] |
| 13 | 191 | 0,03195 | 6,62 | Шпринг | [52] |
| 18 | 198 | 0,0317 | 6,57 | Глазер | [53] |
| 18 | 200 | 0,03026 | 6,27 | Шюбель (по данным Беда) | [82] |
| 18 | 200 | 0,0312 | 6,47 | Шюбель (по данным Наккари) | [82] |
| 18 | 200 | 0,0317 | 6,57 | Шюбель (по данным Магнуса) | [82] |
| 18 | 200 | 0,0317 | 6,57 | Шюбель | [82] |
| 16 | 256 | 0,0319 | 6,606 | Магнус | [50] |
| 0 | 304 | 0,0320 | 6,624 | Иитака | [40] |
| 0 | — | 0,03437 | 7,12 | Шпринг | [52] |
| 18 | 300 | 0,0327 | 6,82 | Шюбель (по данным Беда) | [82] |
| 18 | 300 | 0,0326 | 6,76 | Шюбель | [82] |
| 18 | 380 | 0,0471 | 9,75 | Глазер | [53] |

Таблица 89

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СВИНЦА [84]
кал/г·атом

| Т, °К | C_p | Т, °К | C_p | Т, °К | C_p | Т, °К | C_p |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 298 | 6,32 | 1000 | 7,03 | 1700 | 6,51 | 2400 | 6,74 |
| 300 | 6,93 | 1100 | 6,95 | 1800 | 6,43 | 2500 | 6,95 |
| 400 | 6,56 | 1200 | 6,86 | 1900 | 6,36 | 2600 | 7,17 |
| 500 | 6,79 | 1300 | 6,80 | 2000 | 6,29 | 2700 | 7,37 |
| 600 | 7,02 | 1400 | 6,73 | 2100 | 6,10 | 2800 | 7,57 |
| 700 | 7,25 | 1500 | 6,66 | 2200 | 6,30 | 2900 | 7,76 |
| 800 | 7,17 | 1600 | 6,58 | 2300 | 6,52 | 3000 | 7,93 |
| 900 | 7,10 | | | | | | |

В табл. 90 приведены уравнения зависимости мольной и удельной теплоемкости твердого свинца от температуры.

Таблица 90

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДОГО СВИНЦА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Уравнение | Авторы | Литературный источник |
|--|---|-----------------------|
| $C_p = 5,92 + 3,92 \cdot 10^{-3}t$ | Бед | [54] |
| $c_p = 0,0286 + 0,0419t$ | | |
| $C_p = 5,38 + 2,814 \cdot 10^{-3}t$ | Наккари | [37] |
| $c_p = 0,0297 + 0,041358t$ | | |
| $C_p^{*1} = 7,50 + 3 \cdot 10^{-3}t - 2,7 \cdot 10^{-6}t^2$ | Гриффитс | [55] |
| $c_p = 0,03020(1 + 0,034t - 0,0036t^2)$ | | |
| $C_p^{*2} = 5,97 - 4,4 \cdot 10^{-3}T + 1,61 \cdot 10^{-5}T^2$ | Герасимов и Крестовников по данным Шпринга и Шюбеля | [56] |
| $C_p^{*3} = 5,77 + 2,02 \cdot 10^{-3}T$ | Келли | [83] |
| $C_p^{*4} = 5,72 + 2,08 \cdot 10^{-3}T$ | Бронсон и Вильсон | [57] |

*1 В пределах 0—100° С.
 *2 В пределах 15—300° С.
 *3 В пределах 273—600,5° К.
 *4 В пределах 193—383° К. Этим уравнением рекомендуют пользоваться Брицке, Капустинский и др. [86].

Данные, полученные для теплоемкости жидкого свинца, сильно колеблются. Величина $C_p = 6,8$ кал/г·атом довольно хорошо отражает данные опыта и может быть принята с погрешностью в пределах $\pm 5\%$.

Теплота плавления. Данные различных авторов [39, 40, 52, 53, 60—72] по теплоте плавления свинца колеблются в пределах 990—1340 кал/моль.

Из приведенных у Келли [79] температурных зависимостей теплоты испарения и теплоты возгонки свинца получено уравнение для зависимости теплоты плавления свинца от температуры:

$$L_{пл} = 970 + 1,03T - 1,01 \cdot 10^{-3}T^2$$

при 327° $L_{пл} = 1225$ кал.

Этой величиной рекомендуем пользоваться для металлургических расчетов.

Теплота испарения. Данные различных авторов [74—80] по теплоте испарения свинца колеблются в пределах 36050—47500 кал/моль. Для металлургических расчетов можно принять рекомендацию Стелла и Синке [84], которые предлагают для 298° $L_{исп} = 46800$ кал/моль, а для 2024° К $L_{исп} = 42880$ кал/моль.

Келли [79] дает для зависимости теплоты испарения от температуры следующее уравнение:

$$L_{исп} = 45750 - 1,83T.$$

Ниже приводится уравнение зависимости теплоты возгонки свинца от температуры, составленное Келли на основании давлений пара и теплоемкостей:

$$L_{возг} = 46720 - 0,80T - 1,01 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Энтальпия, энтропия, изобарные потенциалы,
функции Φ' и Φ''

Энтальпия. Величины $H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT$, основанные на опытной кривой теплоемкости твердого свинца, были вычислены в работе Митинг [191] (табл. 91).

Для высоких температур энтальпия свинца приведена в табл. 92.

Таблица 91

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО СВИНЦА, кал/моль [191]

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_0$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_0$ |
|---------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|
| 10 | (1,74) | 140 | 665 | 260 | 1402 | 420 | (2437) |
| 20 | 18,2 | 150 | 725 | 270 | 1466 | 440 | (2570) |
| 30 | 52,4 | 160 | 785 | 273,1 | (1467) | 460 | (2705) |
| 40 | 97,1 | 170 | 845 | 280 | 1529 | 480 | (2841) |
| 50 | 147 | 180 | 906 | 290 | 1593 | 500 | (2977) |
| 60 | 201 | 190 | 967 | 298,1 | (1625) | 520 | (3115) |
| 70 | 256 | 200 | 1028 | 300 | 1636 | 540 | (3253) |
| 80 | 313 | 210 | 1090 | 320 | 1784 | 560 | (3392) |
| 90 | 371 | 220 | 1152 | 340 | 1913 | 580 | (3532) |
| 100 | 429 | 230 | 1214 | 360 | 2042 | 600 | (3776) |
| 110 | 483 | 240 | 1277 | 380 | 2173 | | |
| 120 | 546 | 250 | 1339 | 400 | 2304 | | |
| 130 | 605 | | | | | | |

Примечание. В скобках указаны недостаточно достоверные величины.

Таблица 92

ЭНТАЛЬПИЯ СВИНЦА [84], кал/моль

| $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $H_T - H_{298}$ |
|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| <i>Твердый</i> | | 1100 | 6723 | <i>Газообразный</i> | |
| 298 | 0 | 1200 | 7415 | 2100 | 56165 |
| 300 | 12 | 1300 | 8100 | 2200 | 56785 |
| 400 | 656 | 1400 | 8780 | 2300 | 57430 |
| 500 | 1324 | 1500 | 9450 | 2400 | 58090 |
| 600 | 2014 | 1600 | 10110 | 2500 | 58770 |
| | | 1700 | 10760 | 2600 | 59480 |
| | | 1800 | 11410 | 2700 | 60210 |
| | | 1900 | 12050 | 2800 | 60950 |
| | | 2000 | 12680 | 2900 | 61720 |
| <i>Жидкий</i> | | | | 3000 | 62500 |
| 700 | 3884 | | | | |
| 800 | 4605 | | | | |
| 900 | 5318 | | | | |
| 1000 | 6024 | | | | |

Энтропия. Рекомендованной величиной энтропии свинца в современной справочной литературе является $S_{298}^0 = 15,49 \pm 0,05$. Экстраполяция ниже 3° вносит в эту величину только 0,007 кал/град.

В табл. 93 приведена энтропия свинца по Стеллу и Синке [84].

Таблица 93

ЭНТРОПИЯ СВИНЦА [84], кал/моль·град

| $T, ^\circ\text{K}$ | S_T^0 | $T, ^\circ\text{K}$ | S_T^0 | $T, ^\circ\text{K}$ | S_T^0 | $T, ^\circ\text{K}$ | S_T^0 |
|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|
| <i>Твердый</i> | | | | | | | |
| | | 1200 | 26,97 | 500 | 44,46 | 2000 | 51,53 |
| | | 1300 | 27,51 | 600 | 45,36 | 2100 | 51,82 |
| 298 | 15,49 | 1400 | 28,02 | 700 | 46,13 | 2200 | 52,11 |
| 300 | 15,53 | 1500 | 28,48 | 800 | 46,79 | 2300 | 52,39 |
| 400 | 17,38 | 1600 | 28,91 | 900 | 47,38 | 2400 | 52,67 |
| 500 | 18,87 | 1700 | 29,30 | 1000 | 47,90 | 2500 | 52,95 |
| 600 | 20,13 | 1800 | 29,67 | 1100 | 48,38 | 2600 | 53,23 |
| | | 1900 | 30,02 | 1200 | 48,81 | 2700 | 53,51 |
| | | 2000 | 30,34 | 1300 | 49,22 | 2800 | 53,78 |
| <i>Жидкий</i> | | | | | | | |
| 700 | 23,15 | <i>Газообразный</i> | | 1400 | 49,59 | 2900 | 54,05 |
| 800 | 24,11 | | | 1500 | 49,95 | 3000 | 54,31 |
| 900 | 25,00 | 298 | 41,89 | 1600 | 50,29 | | |
| 1000 | 25,70 | 300 | 41,92 | 1700 | 50,61 | | |
| 1100 | 26,37 | 400 | 43,35 | 1800 | 50,92 | | |
| | | | | 1900 | 51,23 | | |

По рекомендованной величине для теплоты плавления свинца (1225 кал) получаем для энтропии плавления $\Delta S_{\text{пл}} = 2,038$ кал/моль·град. Принимая для теплоты испарения величину 42059 кал получаем $\Delta S_{\text{исп}} = 20,82$ кал/моль·град.

Для расчета энтропий свинца при различных температурах используем уравнения Келли для теплоемкостей твердого и жидкого свинца и $L_{\text{пл}} = 1225$, из которых следует:

Pb (тв):

$$S_T^0 = -18,01 + 13,29 \lg T + 2,02 \cdot 10^{-3} T;$$

Pb (ж):

$$S_T^0 = -21,24 + 15,66 \lg T.$$

Изменение изобарного потенциала. Принимаем следующие уравнения теплоемкостей свинца в различных фазовых состояниях (по Келли):

Pb (тв):

$$C_P = 5,77 + 2,02 \cdot 10^{-3} T;$$

Pb (ж):

$$C_P = 6,80;$$

$$\text{Pb (г): } C_P = 4,97;$$

$$T_{\text{пл}} = 600,5^\circ\text{K}, L_{\text{пл}} = 1225 \text{ кал/моль};$$

$$T_{\text{исп}} = 2017^\circ\text{K}, L_{\text{исп}} = 42059 \text{ кал/моль}.$$

Исходя из этих данных получаем для $Pb(ж) = Pb(г)$:

$$\Delta Z^{\circ} = 45\,743 + 4,215T \lg T - 36,35T,$$

$$\Delta Z_{2017^{\circ}}^{\circ} = 523 \text{ кал.}$$

В табл. 94 и 95 приведены значения функций Φ' и Φ'' .

ФУНКЦИЯ Φ' ДЛЯ СВИНЦА

Таблица 94

| Температура, °С | Φ' | Температура, °С | Φ' | Температура, °С | Φ' | Температура, °С | Φ' |
|-----------------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|
| 0 | 9,55 | 327 | 13,84 | 700 | 18,60 | 1200 | 20,10 |
| 25 | 10,04 | 400 | 15,07 | 800 | 18,95 | 1400 | 20,90 |
| 100 | 11,28 | 500 | 16,09 | 900 | 19,35 | 1600 | 21,50 |
| 200 | 12,64 | 600 | 17,11 | 1000 | 19,97 | 1744 | 22,06 |

ФУНКЦИЯ Φ'' ДЛЯ СВИНЦА [84]

Таблица 95

| Температура, °К | Φ'' | Температура, °К | Φ'' | Температура, °К | Φ'' | Температура, °К | Φ'' |
|-----------------|----------|---------------------------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| <i>Твердый</i> | | 1200 | 20,79 | 500 | 42,46 | 1900 | 46,93 |
| 298 | 15,49 | 1300 | 21,28 | 600 | 42,86 | 2000 | 47,15 |
| 300 | 15,49 | 1400 | 21,75 | 700 | 43,28 | 2100 | 47,37 |
| 400 | 15,74 | 1500 | 22,18 | 800 | 43,68 | 2200 | 47,58 |
| 500 | 16,23 | 1600 | 22,59 | 900 | 44,06 | 2300 | 47,77 |
| 600 | 16,78 | 1700 | 22,97 | 1000 | 44,42 | 2400 | 47,97 |
| | | 1800 | 23,33 | 1100 | 44,76 | 2500 | 48,17 |
| | | 1900 | 23,68 | 1200 | 45,08 | 2600 | 48,36 |
| <i>Жидкий</i> | | 2000 | 24,00 | 1300 | 45,39 | 2700 | 48,55 |
| 700 | 17,59 | <i>Газообразный¹</i> | | 1400 | 45,67 | 2800 | 48,73 |
| 800 | 18,35 | 298 | 41,89 | 1500 | 45,95 | 2900 | 48,91 |
| 900 | 19,09 | 300 | 41,89 | 1600 | 46,21 | 3000 | 49,09 |
| 1000 | 19,68 | 400 | 42,09 | 1700 | 46,45 | | |
| 1100 | 20,26 | | | 1800 | 46,69 | | |

¹ Идеальный молекулный газ.

§ 13. СЕРНИСТЫЙ СВИНЕЦ PbS

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Кристаллическая структура PbS ($M = 239,276$) относится к типу В1; параметр решетки $a = 5,91$ Å. В элементарной ячейке 4 молекулы.

Данные о плотности сернистого свинца у ряда авторов колеблются в пределах $7,115-7,70$ г/см³.

Температуру плавления PbS рекомендуется принимать равной $1110^{\circ}C$ [87, 88].

Давление насыщенного пара

Опытные данные Шенка и Альберса [183], определявших давление насыщенного пара PbS при температурах $850-995^{\circ}C$, приведены в табл. 96.

Таблица 96

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА PbS [183]

| Температура, °С | Давление мм рт. ст. | Температура, °С | Давление мм рт. ст. | Температура, °С | Давление мм рт. ст. | Температура, °С | Давление мм рт. ст. |
|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| 850 | 2,0 | 940 | 6,0 | 980 | 12,9 | 981 | 13,0 |
| 917 | 4,0 | 968 | 10,5 | 980 | 13,0 | 995 | 17,0 |
| 932 | 5,4 | 975 | 11,9 | 980 | 13,4 | | |

Сглаженные величины давления пара PbS из книги Стелла [28]:

| | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| $t, ^{\circ}C$ | 852 | 928 | 975 | 1005 | 1048 | 1074 | 1108 | 1160 | 1221 | 1281 |
| $P, \text{мм рт. ст.}$ | 1 | 2 | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 | 200 | 400 | 760 |

Для зависимости давления насыщенного пара PbS от температуры Келли предлагает уравнение

$$\lg P = -13\,300 T^{-1} - 0,81 \lg T + 14,85 (248 - 1200^{\circ}K).$$

Теплоемкость, теплоты плавления и возгонки

Теплоемкость. Средняя и истинная теплоемкости PbS приведены в табл. 97 и 98.

Таблица 97

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ PbS

| Интервал температур °С | Средняя теплоемкость | | Литературный источник | Интервал температур °С | Средняя теплоемкость | | Литературный источник |
|------------------------|----------------------|---------|-----------------------|------------------------|----------------------|---------|-----------------------|
| | удельная | мольная | | | удельная | мольная | |
| 16-51 | 0,0490 | 11,63 | [48] | 0-400 | 0,0520 | 12,42 | [92] |
| 13-99 | 0,05086 | 12,17 | [90] | 16-400 | 0,0515 | 12,32 | [93] |
| 15-100* | 0,0529 | 12,66 | [91] | 0-500 | 0,0526 | 12,55 | [92] |
| 15-100** | 0,0557 | 13,33 | [91] | 15-500 | 0,0548 | 13,21 | [93] |
| 15-100*** | 0,117 | 28,0 | [91] | 0-600 | 0,0540 | 12,92 | [92] |
| 0-100 | 0,0500 | 11,96 | [92] | 15-600 | 0,0570 | 13,64 | [93] |
| 0-300 | 0,0525 | 12,55 | [92] | 15-800 | 0,0600 | 14,36 | [93] |

* Сплавленный.
** Кристаллический.
*** Аморфный.

Таблица 98

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ РЬБ

| Температура °К | C_p | | Литературный источник | Температура °К | C_p | | Литературный источник |
|------------------------|----------|----------|-----------------------|--|----------|----------|-----------------------|
| | удельная | молярная | | | удельная | молярная | |
| <i>Свинцовый блеск</i> | | | | 156,3 | — | 10,82 | [96] |
| 63,9 | 0,0322 | 7,71 | [94] | 172,1 | — | 11,24 | [96] |
| 81,8 | 0,0368 | 8,80 | [94] | 201,9 | — | 11,36 | [96] |
| 100,2 | — | 9,53 | [94] | 218,7 | — | 11,48 | [96] |
| 114,4 | 0,0413 | 9,88 | [94] | 232,7 | — | 11,53 | [96] |
| 124,4 | — | 10,10 | [94] | 247,5 | — | 11,55 | [96] |
| 155,2 | — | 10,90 | [94] | 271,3 | — | 11,76 | [96] |
| 161,8 | 0,0453 | 10,84 | [94] | 280,4 | — | 11,78 | [96] |
| 180,2 | — | 11,3 | [94] | 282,6 | — | 11,74 | [96] |
| 196,9 | — | 11,50 | [94] | 289,4 | — | 11,75 | [96] |
| 237,2 | — | 11,86 | [94] | <i>Синтетический возогнанный в вакууме</i> | | | |
| 363,9 | — | 12,16 | [94] | | | | |
| 373,2 | 0,04658 | 11,14 | [95] | | | | |
| 473,2 | 0,04720 | 11,29 | [95] | | | | |
| 573,2 | 0,04784 | 11,14 | [95] | | | | |
| 623,2 | 0,04811 | 11,51 | [95] | | | | |
| 54,0 | — | 6,530 | [96] | | | | |
| 57,3 | — | 6,762 | [96] | | | | |
| 61,1 | — | 7,078 | [96] | | | | |
| 64,2 | — | 7,483 | [96] | | | | |
| <i>Галенит</i> | | | | 76,2 | — | 8,206 | [96] |
| 53,7 | — | 6,626 | [96] | 103,8 | — | 9,511 | [96] |
| 56,5 | — | 6,700 | [96] | 126,4 | — | 10,24 | [95] |
| 63,0 | — | 7,338 | [96] | 147,4 | — | 10,68 | [96] |
| 75,6 | — | 8,167 | [96] | 215,7 | — | 11,47 | [96] |
| 89,2 | — | 8,950 | [96] | 233,7 | — | 11,50 | [96] |
| 108,1 | — | 9,634 | [96] | 281,7 | — | 11,87 | [96] |
| 138,2 | — | 10,51 | [66] | | | | |

В справочнике Брицке, Капустинского и др. [86] в качестве рекомендованного приводится уравнение

$$C_p = 10,63 + 4,01 \cdot 10^{-3}T \quad (3\%, \quad 273 - 873^\circ\text{K}).$$

Келли [97] дает для теплоемкости PbS следующие уравнения: для PbS (тв.):

$$C_p = 10,66 + 3,92 \cdot 10^{-3}T \quad (3\%, \quad 298 - 900^\circ\text{K});$$

для PbS (г):

$$C_p = 8,92 - 0,49 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Теплота плавления. Для металлургических расчетов можно принимать теплоту плавления сернистого свинца $L_{пл} = 4150 \text{ кал/моль}$ [70, 86].

Теплота возгонки. Большинство справочников рекомендуют при $25^\circ \text{L}_{возг} = 60220 \text{ кал/моль}$ [86, 87, 88].

Энтальпия, энтропия и функции Φ' и Φ''

Энтальпия. Значения энтальпии PbS (кrist) и PbS (г), помещенные в табл. 99 и 100, были рассчитаны из уравнений Келли для теплоемкостей и $H_T - H_{298}$ для PbS (кrist) и PbS (г).

Таблица 99

ЭНТАЛЬПИЯ РЬБ (кrist), кал/моль

| Т°К | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_{298}$ |
|-----|-----------------|-----------------|
| 273 | 0 | -297 |
| 298 | 297 | 0 |
| 373 | 1200 | 903 |
| 473 | 2426 | 2129 |
| 573 | 3697 | 3400 |
| 673 | 5306 | 5009 |
| 773 | 6356 | 6059 |
| 873 | 7745 | 7448 |

Таблица 100

ЭНТАЛЬПИЯ РЬБ (г), кал/моль

| Т, °К | $H_T - H_{298}$ | Т, °К | $H_T - H_{298}$ |
|-------|-----------------|-------|-----------------|
| 273 | -209 | 1073 | 6794 |
| 298 | 0 | 1273 | 8498 |
| 373 | 635 | 1473 | 10249 |
| 473 | 1500 | 1673 | 12125 |
| 573 | 2373 | 1873 | 13902 |
| 673 | 3251 | 2073 | 15689 |
| 873 | 5019 | | |

Энтропия. Рекомендованная величина энтропии PbS (кrist).

$$S_{298}^0 = 21,8 \pm 0,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

С помощью уравнения Келли для теплоемкости PbS (см. стр. 82) находим:

$$S_T = -40,03 + 24,52 \lg T + 3,92 \cdot 10^{-3}T.$$

Если принять для энтропии PbS (тв) величину $21,8 \pm 0,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и для энтропии сублимации PbS величину $38,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ (полученную Веселовским [89] из измерений давления насыщенного пара), то энтропия PbS (г) составит:

$$S_{298}^0 = 60,6 \pm 0,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Рекомендованная величина для энтропии PbS (г) $S_{298}^0 = 61,2 \pm 1,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ (из спектроскопических данных).

С помощью уравнения Келли для теплоемкости PbS (г) (см. стр. 82) находим:

$$S_T = 7,69 + 20,52 \lg T + \frac{0,245 \cdot 10^5}{T^2}.$$

Функции Φ' и Φ'' для PbS приведены в табл. 101 и 102.

Таблица 101

ФУНКЦИИ Φ' И Φ''
ДЛЯ PbS (крист.),
кал/моль·град-

| Температура °C | Φ' | Φ'' |
|-------------------|---------|----------|
| 0 | 9,07 | 21,97 |
| 25 | 9,98 | 21,80 |
| 100 | 12,60 | 22,05 |
| 200 | 15,47 | 22,91 |
| 400 | 19,26 | 24,50 |
| 600 | 22,81 | 26,85 |

Таблица 102

ФУНКЦИИ Φ' И Φ'' ДЛЯ PbS (г.),
кал/моль·град

| Температура °C | Φ' | Φ'' |
|-------------------|---------|----------|
| 0 | 48,83 | 58,87 |
| 25 | 49,54 | 58,74 |
| 400 | 59,35 | 63,42 |
| 600 | 61,66 | 64,80 |
| 800 | 63,66 | 66,22 |
| 1000 | 65,09 | 67,24 |
| 1200 | 66,36 | 68,22 |
| 1400 | 67,50 | 69,14 |
| 1600 | 68,46 | 69,92 |

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования PbS

Теплота образования. Данные различных авторов [98—109] для теплоты образования PbS по реакции $Pb(тв) + S(ромб) = PbS(тв)$ колеблются в пределах минус 20 000 — минус 26 200 кал/моль. При 25° С для металлургических расчетов авторы настоящего справочника рекомендуют принимать $Q_p = \Delta H = -22 500$ кал/моль.

Келли составил уравнение зависимости теплоты образования PbS по реакции $Pb(тв) + S(ромб) = PbS(тв)$

$$\Delta H_T^\circ = -23 310 + 1,28T - 2,12 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Если сочетать это уравнение с уравнением для ΔH_T° реакции $2S(p) = S_2(g)$, то зависимость теплоты образования PbS по реакции $Pb(тв) + \frac{1}{2}S_2(g) = PbS(тв)$ выразится уравнением:

$$\Delta H_T^\circ = -38 990 + 0,98T + 0,78 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Для реакции $Pb(ж) + \frac{1}{2}S_2(g) = PbS(тв)$ уравнение получено с использованием теплоты плавления и теплоемкости жидкого свинца:

$$\Delta H_T^\circ = -39 960 - 0,05T + 1,78 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Теплота образования PbS из газообразных свинца и серы определяется по уравнению

$$\Delta H_T^\circ = -85 718 + 1,785T + 1,79 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Энтропия образования PbS. Из рекомендованных величин для реакции $Pb(тв) + S(p) = PbS(тв)$

$$\Delta S_{298}^\circ = -1,33.$$

По уравнениям ΔH° и ΔZ° (см. ниже) реакции образования PbS получаем

$$\Delta S = -7,33 - 4,14 \cdot 10^{-3}T + 2,95 \lg T;$$

$$\Delta S_{298}^\circ = -1,27.$$

Изобарный потенциал образования PbS. Для металлургических расчетов при 25° С изобарный потенциал образования PbS по реакции $Pb(тв) + S(ромб) = PbS(тв)$ рекомендуется принимать равным $-22 200$ кал/моль.

Для температурной зависимости изобарного потенциала образования PbS по этой реакции Келли предложил уравнение:

$$\Delta Z_T^\circ = -23 310 - 2,95T \lg T + 2,12 \cdot 10^{-3}T^2 + 8,61T.$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -22 730 \text{ кал/моль.}$$

Для изобарного потенциала образования PbS(тв) из газообразных свинца и серы нами вычислено уравнение

$$\Delta Z^\circ = -85 710 - 4,11T \lg T - 1,79 \cdot 10^{-3}T^2 + 60,15T.$$

Вычисленные по этому уравнению данные приведены в табл. 103.

Таблица 103

ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА ОБРАЗОВАНИЯ PbS ПО РЕАКЦИИ
 $Pb(g) + \frac{1}{2}S_2(g) = PbS(тв)$

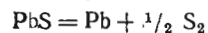
| Температура °C | ΔZ_T° | $\lg K_p$ | $\lg p_{Pb}$ (атм) | K_p |
|-------------------|--------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | -70870 | 51,62 | -34,31 | $4,169 \cdot 10^{51}$ |
| 400 | -53851 | 17,49 | -11,56 | $3,090 \cdot 10^{17}$ |
| 500 | -45094 | 11,29 | -7,427 | $1,950 \cdot 10^{11}$ |
| 800 | -36592 | 7,454 | -4,869 | $2,844 \cdot 10^7$ |
| 1000 | -28280 | 4,855 | -3,237 | $7,161 \cdot 10^4$ |
| 1200 | -20165 | 2,993 | -1,995 | $9,840 \cdot 10^2$ |
| 1400 | -12200 | 1,531 | -1,021 | $3,396 \cdot 10^1$ |

Давление диссоциации PbS

Данные по давлению диссоциации PbS приведены в табл. 104.

Таблица 104

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ PbS



| Температура °C | Давление | | Автор | Литературный источник |
|-------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| | мм рт. ст. | ат | | |
| 515 | 0,0 ₈ 289 | 0,0 ₁₁ 380 | Еллинек и Цаковский | [103] |
| 630 | 0,0 ₆ 438 | 0,0 ₉ 576 | | |
| 655 | 0,0 ₆ 192 | 0,0 ₈ 252 | Еллинек и Дейбель | [109] |
| 700 | 0,0 ₆ 930 | 0,0 ₇ 121 | | |
| 800 | 0,0 ₃ 348 | 0,0 ₆ 458 | | |
| 900 | 0,0 ₁ 05 | 0,0 ₄ 139 | | |
| 1000 | 0,126 | 0,0 ₃ 166 | | |

§ 14. ОКИСЬ СВИНЦА PbO

$M = 223,21$. По латимеру [110] существует три модификации окиси свинца — красная, желтая и черная, из которых красная является наиболее устойчивой.

Температура превращения PbO (желт) в PbO (красн) лежит приблизительно при 580°C [111]. Славинский [112] дает точки превращения в пределах 450—500°C.

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Кристаллическая структура PbO красной — тетрагональная, с параметрами решетки $a = 3,972 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $c = 5,023 \pm 0,003 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке 2 молекулы. PbO желтая кристаллизуется в орторомбическую решетку с параметрами $a = 5,476 \text{ \AA}$, $b = 4,743 \text{ \AA}$, $c = 5,876 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке 4 молекулы.

Плотность PbO приведена в табл. 105.

Таблица 105

ПЛОТНОСТЬ PbS

| Плотность, г/см ³ | Модификация | Литературный источник |
|------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 9,52 | Желтая | [113] |
| 9,27 | Красная, тетрагональная | [114] |
| 8,70 | Желтая, ромбическая | [114] |
| 9,375 | Кристаллическая | [115] |

Данные ряда авторов о температуре плавления PbO колеблются в пределах 877—906°C. Для металлургических расчетов температуру плавления PbO следует принимать равной 885°C [88].

Давление насыщенного пара

Файзер [116] изучил летучесть PbO (а по ней и давление пара). Его метод основан на сравнении потерь в весе навески PbO и навески цинка или воды при одинаковой поверхности за равное время. Из этих данных вычисляют давление пара PbO на основании известных давлений пара цинка (табл. 106).

Таблица 106

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА PbO [116]

| Температура, °C | Давление, мм | Температура, °C | Давление, мм | Температура, °C | Давление, мм | Температура, °C | Давление, мм |
|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| 750 | 0,02 | 1000 | 3,7 | 1254 | 90 | 1470 | 650 |
| 800 | 0,08 | 1050 | 7,5 | 1306 | 150 | 1472 | 760 |
| 850 | 0,36 | 1100 | 14,9 | 1357 | 250 | 1470 | 760 |
| 900 | 0,9 | 1150 | 28,5 | 1425 | 450 | 1495 | 760 |
| 950 | 1,8 | 1200 | 51,4 | | | | |

На основе данных Файзера (обработанных Келли) Стелл [28] приводит сглаженные величины давления пара:

| | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 943 | 1039 | 1085 | 1134 | 1189 | 1222 | 1265 | 1330 | 1402 | 1472 |
| $P, \text{мм рт. ст.}$ | 1 | 2 | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 | 200 | 400 | 760 |

Келли [87] на основе данных Файзера предлагает уравнения зависимости давления насыщенного пара PbO от температуры (P в мм рт. ст.):

$$\lg P = -13480 T^{-1} - 0,92 \lg T - 0,35 \cdot 10^{-3} T + 14,36(298^\circ - T_{\text{пл}});$$

$$\lg P = -13310 T^{-1} - 2,77 \lg T + 19,47(T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}).$$

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения

Теплоемкость PbO. Данные различных авторов приведены в табл. 107 и 108.

Таблица 107

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ РЬО

| Пределы температур, °С | Теплоемкость | | Литературный источник | Пределы температур, °С | Теплоемкость | | Литературный источник |
|------------------------|--------------|----------|-----------------------|------------------------|--------------|----------|-----------------------|
| | удельная | молярная | | | удельная | молярная | |
| 19—50 | 0,0533 | 11,89 | [48] | 19—269 | 0,0522 | 11,66 | [48] |
| 16—99 | 0,0508 | 11,34 | [117] | 16—300 | 0,0603 | 13,45 | [93] |
| 22—98 | 0,05118 | 11,56 | [90] | 16—400 | 0,0643 | 14,35 | [93] |
| 22—98 | 0,05059 | 11,36 | [90] | 16—500 | 0,0725 | 16,18 | [93] |

Таблица 108

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ РЬО

| Температура, °К | Теплоемкость | | Литературный источник | Температура, °К | Теплоемкость | | Литературный источник |
|-----------------|--------------|----------|-----------------------|-----------------|--------------|----------|-----------------------|
| | удельная | молярная | | | удельная | молярная | |
| 21,4 | 0,0069 | 1,55 | [118] | 199,3 | 0,0459 | 10,26 | [119] |
| 30,6 | 0,0111 | 2,47 | [118] | 275,2 | 0,0517 | 11,57 | [119] |
| 92,8 | 0,0288 | 6,42 | [118] | 298,2 | 0,0519 | 11,57 | [120] |
| 192,9 | 0,0349 | 7,75 | [119] | | | | |

Используя величину 11,20 кал/град (теплоемкость при 273°) и 3140 кал (теплосодержание при 543°), Бричке и Капустинский [86] получили уравнение зависимости истинной теплоемкости от температуры:

$$C_p = 10,33 + 3,18 \cdot 10^{-3}T \quad (2\%, \quad 273 - 544^\circ).$$

Эванс и Кубашевский [88] дают следующие уравнения зависимости истинной теплоемкости от температуры: для РЬО (красная).

$$C_p = 10,10 + 4,97 \cdot 10^{-3}T \quad (2\%, \quad 298 - 923^\circ);$$

для РЬО (желтая)

$$C_p = 16,75 - 1,92 \cdot 10^{-3}T - 7,35 \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad (2\%, \quad 298 - 923^\circ).$$

Теплота плавления. По данным Майера [105], теплота плавления РЬО при 1163°К равна 2320 кал/моль.

Теплота испарения. Келли [87] приводит теплоту испарения РЬО (при 1745°К) 51 310 кал/моль.

Энтальпия, энтропия, функции Ф' и Ф''

Энтальпия. По опытным данным Келли [97] составил следующие уравнения для энтальпии РЬО: для РЬО (г)

$$H_T - H_{298} = 8,57T + 0,12 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,79 \cdot 10^5T^{-1} - 2831 \quad (1\%; \quad 298 - 1200^\circ\text{K});$$

для РЬО (желтый)

$$H_T - H_{298} = 9,05T + 3,20 \cdot 10^{-3}T^2 - 2983 \quad (1\%; \quad 298 - 1000^\circ\text{K});$$

для РЬО (красный):

$$H_T - H_{298} = 10,60T + 2,00 \cdot 10^{-3}T^2 - 3338 \quad (1\%; \quad 298 - 900^\circ\text{K}).$$

Принимая по Митинг [191], Нернсту и Шверсу [118] $H_{273} - H_0 = 1994$ кал/моль и $H_{298} - H_0 = 2274$ кал/моль, мы рассчитали по приведенным выше уравнениям Келли энтальпии РЬО (г), РЬО (красная) и РЬО (желтая); результаты расчета приведены в табл. 109.

Таблица 109

ЭНТАЛЬПИЯ РЬО, кал/моль.

| Температура, °С | РЬО (желтая) | | | РЬО (г.) | | |
|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|
| | $H_T - H_0$ | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_{298}$ | $H_T - H_0$ | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_{298}$ |
| | РЬО (желтая) | | | РЬО (г.) | | |
| 100 | 3111 | 1117 | 837 | 300 | 4531 | 2537 |
| 200 | 4287 | 2293 | 2013 | 400 | 5378 | 3384 |
| 300 | 5528 | 3534 | 3254 | 500 | 6242 | 4248 |
| 400 | 6829 | 4835 | 4555 | 600 | 7107 | 5113 |
| 500 | 8198 | 6204 | 5924 | 700 | 7977 | 5983 |
| 600 | 9630 | 7636 | 7356 | 800 | 8851 | 6857 |
| | РЬО (красная) | | | 900 | 9736 | 7737 |
| | | | | 1000 | 10610 | 8616 |
| | | | | 1100 | 11497 | 9503 |
| | | | | 1200 | 12387 | 10393 |
| 100 | 3168 | 1174 | 894 | 1300 | 13270 | 11276 |
| 200 | 4398 | 2404 | 2124 | 1400 | 14166 | 12172 |
| 300 | 5667 | 3673 | 3393 | 1500 | 19954 | 17960 |
| 400 | 6976 | 4982 | 4702 | | | |
| 500 | 8325 | 6331 | 6051 | | | |
| 600 | 9713 | 7719 | 7439 | | | |

Энтропия. Для желтой модификации PbO рекомендуется величина $S_{298} = 17 \pm 0,9$ эе [88, 121]; для красной модификации PbO — величина $S_{298} = 16,2$ эе [110, 122], для PbO (г) — величина $57,4$ эе [86, 122].

Используя уравнения Келли для теплоемкости PbO получаем:

для PbO (желтая)

$$S_T^0 = 20,84 \lg T + 6,40 \cdot 10^{-3} T - 39,44;$$

для PbO* (красная)

$$S_T^0 = 24,41 \lg T + 4,00 \cdot 10^{-3} T - 44,40;$$

для PbO (г)

$$S_T^0 = 7,42 + 19,73 \lg T + 0,24 \cdot 10^{-3} T - 0,395 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Вычисленные по этим уравнениям величины энтропии приведены в табл. 110.

Таблица 110

ЭНТРОПИЯ PbO

| $t, ^\circ\text{C}$ | S_T^0 | $t, ^\circ\text{C}$ | S_T^0 | $t, ^\circ\text{C}$ | S_T^0 | $t, ^\circ\text{C}$ | S_T^0 |
|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|---------|
| PbO (желтая) | | | | 100 | 19,85 | 400 | 27,31 |
| 0 | 13,08 | 400 | 23,80 | 500 | 29,05 | 700 | 32,44 |
| 25 | 14,04 | 500 | 25,59 | 600 | 30,87 | | |
| 100 | 16,14 | 600 | 27,45 | PbO (г) | | | |
| 200 | 19,35 | 700 | 29,09 | 25 | 56,54 | 800 | 69,87 |
| 300 | 21,70 | 800 | 30,42 | 100 | 58,88 | 1000 | 71,74 |
| PbO (красная) | | | | 200 | 61,16 | 1200 | 73,46 |
| 0 | 16,16 | 200 | 22,79 | 300 | 63,11 | 1400 | 75,09 |
| 25 | 17,18 | 300 | 25,22 | 400 | 64,76 | 1600 | 76,49 |
| | | | | 600 | 67,49 | 1800 | 77,84 |

Функции Φ' и Φ'' . Расчитанные из величин $H_T - H_0$, $H_T - H_{298}$ и S_T функции Φ' и Φ'' для различных модификаций PbO приведены в табл. 111.

* Для расчета S_T^0 использовано изменение энтропии при переходе PbO (желтая) в PbO (красная), равное $-0,45$ кал/моль·град.

Таблица 111

ФУНКЦИИ Φ' И Φ'' ДЛЯ PbO

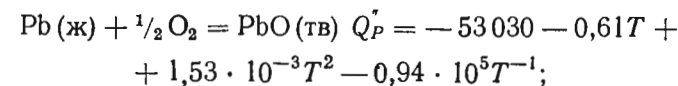
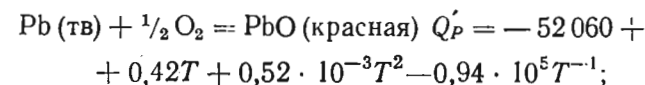
| Температура $^\circ\text{C}$ | PbO(желт) | | PbO(красн) | | PbO(газ) | |
|---------------------------------|-----------|---------|------------|---------|----------|---------|
| | Φ'' | Φ' | Φ'' | Φ' | Φ'' | Φ' |
| 100 | 13,90 | 7,82 | 17,45 | 10,64 | — | — |
| 200 | 15,10 | 10,29 | 18,30 | 13,05 | — | — |
| 300 | 16,02 | 12,06 | 19,30 | 15,33 | 59,17 | 55,20 |
| 400 | 17,04 | 13,65 | 20,32 | 16,95 | 60,15 | 56,77 |
| 500 | 17,93 | 14,69 | 21,22 | 18,29 | — | — |
| 600 | 19,00 | 16,41 | 21,35 | 19,74 | 61,95 | 59,34 |
| 800 | — | — | — | — | 63,74 | 61,62 |
| 1000 | — | — | — | — | 65,19 | 63,20 |
| 1200 | — | — | — | — | 66,60 | 65,06 |
| 1400 | — | — | — | — | 67,98 | 66,62 |

Теплота, энтропия, изобарный потенциал образования PbO

Теплота образования. Данные различных авторов по теплоте образования PbO из элементов колеблются в пределах от -49610 до -52910 кал/моль.

Для металлургических расчетов можно применять рекомендуемые Кубашевским и Эвансом [88] величины: $\Delta H_{298} = -52400$ кал/моль для PbO (красная) и $\Delta H_{298} = -52000 \pm 500$ кал/моль для PbO (желтая).

Приняв для теплоемкостей Pb и PbO уравнения Келли, для теплоты образования PbO значение -52200 кал/моль и для теплоты плавления Pb 1220 кал/моль, Ланге [124] установил следующие зависимости теплоты образования PbO от температуры:



Вычисленная по этим уравнениям теплота образования приведена в табл. 112.

Таблица 112
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ PbO ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ*, кал/моль

| $t, ^\circ\text{C}$ | Q'_P | Q''_P | Q'''_P | $t, ^\circ\text{C}$ | Q'_P | Q''_P | Q'''_P |
|---------------------|--------|---------|----------|---------------------|--------|---------|----------|
| 25 | -51480 | -53090 | -52030 | 600 | -47720 | -52400 | -50300 |
| 100 | -51180 | -53050 | -51700 | 800 | -45610 | -51920 | -49700 |
| 200 | -50700 | -52980 | -51500 | 1000 | -43090 | -51330 | -49100 |
| 400 | -49420 | -52750 | -50900 | 1200 | -40150 | -50610 | -48500 |

* Данные округлены до десятков.

Ланге считает, что данные Келли по теплотам испарения, так же как оцененные им теплоемкости для газового состояния из-за их неточности, не могут быть использованы для вывода соответствующих уравнений.

Энтропия образования PbO. Рекомендуемая величина энтропии образования PbO из элементов $\Delta S^0_{298} = -23,85 \text{ э.}$

Изобарный потенциал образования PbO. Данные различных авторов, определявших изобарный потенциал образования PbO при 25° из элементов, приведены в табл. 113.

Таблица 113
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ 25°
($\text{Pb}_{\text{тв}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{PbO}_{\text{тв}}$)

| $-\Delta Z^0_{298}$ | Метод | Автор | Год | Литературный источник |
|---------------------|--------------------------|-----------------|------|-----------------------|
| 45100 | Из измерений э. д. с. | Майер | 1934 | [105] |
| 44910 | | Ишикава, Шибата | 1929 | [123] |
| 45360 | То же | Эпплебай, Рейд | 1922 | [114] |
| 45050* | — | Латимер | 1954 | [110] |
| 45250** | — | | | |

* PbO (желтая).

** PbO (красная).

Приняв теплоемкости (по Келли)

Pb (г):

$$C_p = 4,97;$$

Pb (ж):

$$C_p = 6,8;$$

Pb (тв):

$$C_p = 5,77 + 2,02 \cdot 10^{-3}T;$$

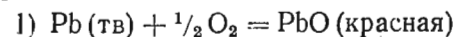
O₂:

$$C_p = 8,27 + 0,26 \cdot 10^{-3}T - 1,88 \cdot 10^5 T^{-2};$$

PbO (тв):

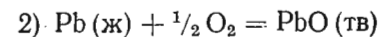
$$C_p = 10,33 + 3,18 \cdot 10^{-3}T,$$

Ланге [124] рассчитал ΔZ для реакций:

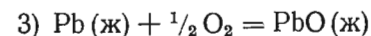


$$\Delta Z^\circ = -52060 + 0,97 T \lg T - 0,52 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 26,44 T,$$

$$\Delta Z_{298} = -45100;$$



$$\Delta Z^\circ = -53030 + 1,41 T \lg T - 1,53 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 22,05 T.$$



$$\Delta Z^\circ = -52920 - 6,91 T \lg T + 45,65 T.$$

Кубашевский и Эванс [88, стр. 358] дают для ΔZ реакции $\text{Pb (тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 (\text{г}) = \text{PbO (тв)}$ уравнение

$$\Delta Z^\circ_T = -52490 - 3,29T \lg T + 32,78T (298 - 600^\circ),$$

а для реакции $\text{Pb (ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{PbO (тв)}$

$$\Delta Z^\circ_T = -53200 + 24,2T (600 - 1150^\circ).$$

§ 15. ДВУОКИСЬ СВИНЦА PbO₂

Молекулярный вес PbO₂ равен 239,2.

Тип структуры природной PbO₂ — платнерита — C₄ (тип рутила). Параметры решетки: $a = 4,93 \text{ \AA}$, $c = 3,37 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке 2 молекулы.

Тип структуры синтетической PbO₂ — E₅. Параметры решетки: $a = 4,94 \text{ \AA}$, $b = 5,94 \text{ \AA}$, $c = 5,49 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке 4 молекулы.

Теплоемкость, энтальпия, энтропия и функции Φ' и Φ''

Теплоемкость. В справочнике Брицке, Капустинского и др. [86] для теплоемкостей PbO_2 при низких температурах приводятся следующие данные:

| | | | | | | | |
|---------------------|--------|--------|--------|------|-------|-------|-------|
| $T, ^\circ\text{K}$ | 10 | 25 | 30 | 100 | 150 | 200 | 298,1 |
| C_p кал/град | (0,08) | (1,04) | (3,64) | 7,56 | 10,42 | 12,56 | 15,45 |

Эти значения теплоемкости интерполированы по опытным данным Миллара [126] от 70 до 300°K .

Для температурного интервала $298-1000^\circ\text{K}$ Келли [121] приводит уравнение, составленное по данным Польмаера [125],

$$C_p = 12,7 + 7,8 \cdot 10^{-3}T.$$

Энтальпия. По приведенному выше уравнению для теплоемкости вычислена энтальпия PbO_2 (табл. 114) по уравнениям:

$$H_T - H_0 = 12,7T + 3,9 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$H_T - H_{273} = 12,7T + 3,9 \cdot 10^{-3}T^2 - 3716;$$

$$H_T - H_{298} = 12,7T + 3,9 \cdot 10^{-3}T^2 - 4113.$$

Таблица 114

ЭНТАЛЬПИЯ PbO_2 , кал/моль

| Температура $^\circ\text{C}$ | $H_T - H_0$ | | | Температура $^\circ\text{C}$ | $H_T - H_0$ | | |
|------------------------------|-------------|-----------------|-----------------|------------------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| | $H_T - H_0$ | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_{298}$ | | $H_T - H_0$ | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_{298}$ |
| 0 | 3716 | 0 | -397 | 400 | 10314 | 6598 | 6201 |
| 25 | 4113 | 397 | 0 | 600 | 14063 | 10347 | 9950 |
| 100 | 5292 | 1576 | 1179 | 800 | 18110 | 14394 | 13997 |
| 200 | 6881 | 3165 | 2768 | 1000 | 22480 | 18764 | 18367 |
| 300 | 8558 | 4842 | 4445 | | | | |

Энтропия. Из данных Миллара [126] по теплоемкостям, определенным для температур выше 70° , вытекает значение энтропии PbO_2 : $S_{298} = 18,3 \pm 0,5$; экстраполяция до 0° дает $S = 3,50$ кал/моль·град.

Число Миллара единственное, его дают все справочники.

Зависимость энтропии PbO_2 от температуры можно установить, используя уравнение Келли для C_p :

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T},$$

$$S_T^\circ = -55,22 + 29,25 \lg T + 7,8 \cdot 10^{-3}T.$$

Вычисленная по этому уравнению энтропия PbO_2 при различных температурах приведена в табл. 115.

Функции Φ' и Φ'' . Значения функций Φ' и Φ'' при различных температурах приведены в табл. 116.

Таблица 115

ЭНТРОПИЯ PbO_2 , кал/моль·град

| Температура, $^\circ\text{C}$ | S_T° | Температура, $^\circ\text{C}$ | S_T° |
|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
| 25 | 18,30 | 400 | 30,10 |
| 100 | 21,43 | 600 | 34,18 |
| 200 | 24,86 | 800 | 37,60 |
| 300 | 27,68 | 1000 | 40,57 |

Таблица 116

ФУНКЦИИ Φ' И Φ'' ДЛЯ PbO_2 , кал/моль·град

| Температура $^\circ\text{C}$ | Φ' | Φ'' | Температура $^\circ\text{C}$ | Φ' | Φ'' |
|------------------------------|---------|----------|------------------------------|---------|----------|
| 25 | 4,43 | — | 400 | 14,78 | 21,09 |
| 100 | 7,24 | 18,27 | 600 | 18,07 | 22,78 |
| 200 | 10,31 | 19,01 | 800 | 20,72 | 24,52 |
| 300 | 12,74 | 19,92 | 1000 | 22,91 | 26,14 |

Теплота, энтропия, изобарный потенциал образования PbO_2

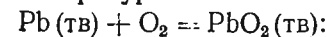
Теплота образования PbO_2 . Рекомендуемые значения теплоты образования PbO_2 из элементов приведены в табл. 117.

Таблица 117

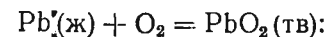
РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ PbO_2 (при 25°C)

| Теплота образования кал/моль | Год | Автор | Литературный источник |
|------------------------------|------|----------------------------|-----------------------|
| -64400 | 1949 | Брицке, Капустинский и др. | [86] |
| -65000 ± 1000 | 1954 | Кубашевский, Эванс | [88] |
| -66120 | 1954 | Латимер | [110] |
| -66120 | 1952 | Россини и др. | [122] |

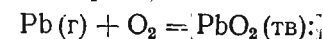
Приняв для теплоемкостей Pb и PbO_2 уравнения Келли, теплоту образования PbO_2 при 25° по Латимеру -66120 кал, теплоту плавления 1220 кал и теплоту испарения 42095 кал, можно составить следующие уравнения зависимости теплоты образования PbO_2 от температуры:



$$\Delta H_T = -70250 - 1,34T + 2,76 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,88 \cdot 10^5 T^{-1};$$



$$\Delta H_T = -71220 - 2,37T + 3,77 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,88 \cdot 10^5 T^{-1};$$



$$\Delta H_T^\circ = -116970 - 0,54T + 3,77 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,88 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Энтропия образования PbO_2 . Стандартная энтропия образования PbO_2 (тв) из элементов $\Delta S_{298}^\circ = -46,19$ эе.

Изобарный потенциал образования PbO_2 . По Латимеру [110] $\Delta Z = -52340$ кал/моль (из э. д. с. свинцовых аккумуляторов). Россини [122] дает то же значение ΔZ° .

§ 16. ЗАКИСЬ-ОКИСЬ СВИНЦА Pb_3O_4

Кристаллическая структура Pb_3O_4 ($M = 685,6$) — тетрагональная. Параметры решетки $a = 8,80$ Å, $c = 6,56$ Å. В элементарной ячейке 4 молекулы.

Плотность Pb_3O_4 (тв) равна $9,1$ г/см³, а Pb_3O_4 (ж) — $8,95$ г/см³.

Кубашевский и Гопкинс [127] дают значение температуры плавления Pb_3O_4 , равное 530° С.

Теплоемкость и энтропия

Теплоемкость. Для теплоемкости Pb_3O_4 Келли [121] предлагает следующие значения:

| | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| T°, K | 100 | 150 | 200 | 298 |
| C_p | 20,84 | 26,98 | 31,29 | 35,14 |

Энтропия. Миллар [126] исследовал теплоемкость Pb_3O_4 между 70 и 300° К, однако расчет энтропии, произведенный Милларом, не подтверждается его опытными данными из-за допущенной автором арифметической ошибки. Расчет по экспериментальным данным приводит к $S_{298} = 50,5 \pm 1,6$; экстраполяция ниже $70,8^\circ$ дает $12,67$ кал/моль·град.

Все справочники [121, 88, 110, 86] предлагают в качестве рекомендованного значение $S_{298} = 50,5 \pm 1,6$ эе.

Теплота, энтропия, изобарный потенциал образования Pb_3O_4

Теплота образования. Рекомендуемые значения теплоты образования Pb_3O_4 приведены в табл. 118.

Таблица 118

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ Pb_3O_4
(при 25° С)

| Теплота образования кал/моль | Год | Автор | Литературный источник |
|---------------------------------|------|----------------------------|--------------------------|
| -170380 | 1949 | Брицке, Капустинский и др. | [86] |
| -171000 ± 1500 | 1954 | Кубашевский, Эванс | [88] |
| -175600 | 1954 | Латимер | [110] |
| -171000 ± 1500 | 1936 | Быховский и Россини | [128] |

Изобарный потенциал образования Pb_3O_4 . Россини [122], а также Латимер [110] рекомендуют $\Delta Z^\circ = -147600$.

По Рендаллу и Спенсеру [129] $\Delta Z^\circ = -147342$. Эти авторы предлагают следующее уравнение для изобарного потенциала диссоциации Pb_3O_4 по реакции Pb_3O_4 (тв) = $3PbO$ (желтая) + $1/2O_2$:

$$\Delta Z_T^\circ = 19179 - 1,30 T \ln T + 0,0021 T^2 - 15,109 T (718 - 880^\circ) K,$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = 12654.$$

Таблица 119

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ
 $Pb_3O_4 \rightleftharpoons 3PbO$ (желтая) + $1/2O_2$

Давление диссоциации

Из упрощенного уравнения Нернста и опытных данных Рейндерса и Гамбургера [192] авторы настоящего справочника вывели следующую зависимость:

$$\lg P (мм) = -\frac{32406}{4,571 T} + 1,75 \lg T + 0,03216 T + 2,8.$$

Вычисленные по этому уравнению величины приведены в табл. 119.

| Температура, °С | Давление, мм рт. ст. | |
|-----------------|----------------------|-------------|
| | опытные данные [192] | вычисленное |
| 450 | 10,5 | 10,8 |
| 475 | 24 | 24,8 |
| 500 | 52 | 53,8 |
| 525 | 111 | 111 |
| 550 | 223 | 222 |
| 575 | 422 | 425 |
| 600 | 850 | 785 |

§ 17. ХЛОРИСТЫЙ СВИНЕЦ $PbCl_2$

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Кристаллическая структура $PbCl_2$ ($M = 278,124$) относится к типу C_{23} . Параметры решетки: $a = 4,52$ Å, $b = 7,61$ Å, $c = 9,03$ Å. В элементарной ячейке 4 молекулы.

Плотность $PbCl_2$ может быть принята равной $5,9$ г/см³ [130, 131].

По Россини и др. [122] температура плавления $PbCl_2$ равна 498° С.

Давление насыщенного пара

Давление насыщенного пара $PbCl_2$ по данным различных авторов приведено в табл. 120.

Сглаженные величины давления насыщенного пара $PbCl_2$ по Стеллу [28]:

| Температура, °С | 547 | 615 | 648 | 684 | 725 | 750 | 784 | 833 | 893 | 954 |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Давление, мм рт. ст. | 1 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 | 200 | 400 | 760 |

7 Я. И. Герасимов и др.

Таблица 120

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА $PbCl_2$

| Температура °C | P, мм рт. ст. | Литератур- ный источник | Температура °C | P, мм рт. ст. | Литератур- ный источник | Температура °C | P, мм рт. ст. | Литератур- ный источник |
|-------------------|---------------|----------------------------|-------------------|---------------|----------------------------|-------------------|---------------|----------------------------|
| | | | | | | | | |
| 400 | 0,00174 | 135 | 748,1 | 60,8 | 132 | 938 | 648,9 | [134] |
| 425 | 0,0058 | 135 | 760 | 88,6 | 12 | 948,4 | 754 | [133] |
| 450 | 0,0178 | 135 | 770 | 96,9 | 134 | 949,9 | 736,3 | [132] |
| 475 | 0,051 | 135 | 770 | 101,0 | 12 | 954 | 760 | [134] |
| 500 | 0,141 | 132 | 780 | 120,0 | 11 | 954 | 767,2 | [134] |
| 500 | 0,141 | 133 | 880 | 116 | 132 | 954 | 760 | [134] |
| 600 | 2,82 | 132 | 814 | 168,4 | [135] | 954,4 | 760 | [132] |
| 607,7 | 3,2 | 132 | 831,0 | 174,0 | [132] | 956 | 760 | [136] |
| 660 | 20,5 | 11 | 871,4 | 291,8 | [132] | 971 | 870,8 | [132] |
| 682,4 | 20,5 | 132 | 873 | 305,1 | [134] | 979,1 | 968,1 | [132] |
| 700 | 22,4 | 132 | 883,6 | 334,4 | [132] | 990,0 | 1082,1 | [132] |
| 700 | 38,5 | 11 | 900 | 433 | [132] | 993,2 | 1083,2 | [132] |
| 719 | 36,9 | 132 | 925 | 600 | [133] | | | |

Для зависимости давления насыщенного пара $PbCl_2$ от температуры Вартенберг и Боссе [134] дали уравнение:

$$\lg P(\text{мм}) = -28,518/4,571 T + 5,185.$$

Кубашевский и Эванс [88] на основании данных Каваками [138] и Кристинсона [139] приводят уравнение:

$$\lg P(\text{мм}) = -10\,000 T^{-1} - 6,65 \lg T + 31,60 \text{ (между } t_{\text{пл}} \text{ и } t_{\text{кип}}).$$

Теплоемкость, теплота плавления и испарения,
энтальпия и энтропия

Теплоемкость. Данные различных авторов по теплоемкости $PbCl_2$ приведены в табл. 121 и 122.

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ $PbCl_2$

Таблица 121

| Пределы температу- р. °C | Теплоемкость | | | Пределы температу- р. °C | Теплоемкость | | |
|-----------------------------|--------------|------------|----------------------------|-----------------------------|--------------|----------|----------------------------|
| | удельная | молярная | Литера- турный источник | | удельная | молярная | Литера- турный источник |
| 0—20 | 0,06565 | 18,25 | [142] | 265—498 | 0,0778 | 21,64 | [143] |
| 0—100 | 0,0659 | 18,08 | [11, В. II] | 420—450 | 0,103 | 28,6 | [93] |
| 15—100 | 0,0667 | 18,52±0,06 | [50] | 450—500 | 0,119 | 33,1 | [93] |
| 15—250 | — | 18,97±0,04 | [50] | 498—578 | 0,121 | 33,7 | [143] |
| 16—300 | 0,0693 | 19,26±0,06 | [50] | 500—700 | 0,1042 | 28,98 | [93] |
| 16—350 | — | 19,58±0,06 | [50] | | | | |

Таблица 122

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ $PbCl_2$

| Температура °C | Теплоемкость | | Литера- турный источник | Температура °C | Теплоемкость | | Литера- турный источник |
|-------------------|--------------|----------|----------------------------|-------------------|--------------|----------|----------------------------|
| | удельная | молярная | | | удельная | молярная | |
| —255,5 | 0,0078 | 2,16 | [36] | 17,5 | — | 18,32 | [145] |
| —246,5 | 0,0175 | 4,88 | [36] | 100 | 0,06647 | 18,49 | [95] |
| —185,4 | 0,0487 | 13,55 | [36] | 150 | 0,06779 | 18,85 | [95] |
| —166,5 | 0,0536 | 14,91 | [145] | 200 | 0,07920 | 18,23 | [95] |
| —67,5 | 0,0616 | 17,41 | [145] | 250 | 0,07043 | 19,57 | [95] |
| 0 | 0,069497 | 19,32 | [95] | | | | |

Для определения теплоемкости $PbCl_2$ в зависимости от температуры Брикке, Капустинский и др. [86] приводят уравнение, составленное по данным Эрхардта [146], Гудвина и Калмуса [147] и Магнуса [50]:

$$C_p = 15,88 + 8,35 \cdot 10^{-3} T \text{ (2\%, 273—771\%)}$$

Келли [97] рекомендует для теплоемкости $PbCl_2$ следующее уравнение:

$$C_p = 15,96 + 8,00 \cdot 10^{-3} T.$$

Данные по теплоемкости жидкого $PbCl_2$ недостоверны. Приведенная в справочниках [86, 97] величина $C_p = 27,2$ (10%, 771—851°) относительно хорошо выражает теплоемкость жидкого $PbCl_2$.

Теплоты плавления, испарения и возгонки. Данные различных авторов, исследовавших теплоту плавления $PbCl_2$, колеблются в пределах 4450—5810 кал [70, 93, 136, 147—149]. По новейшим данным [155] теплота плавления $PbCl_2$ равна 3600 кал.

Рекомендуемые величины для теплоты испарения $PbCl_2$:

Брикке, Капустинский: $L_{\text{исп}} = 28500$ (1193°),

Келли и Фихте: $L_{\text{исп}} = 29604$ (1227°).

В справочнике Брикке, Капустинского и др. [86] приводится теплота возгонки $PbCl_2$, вычисленная Фишером [153], — $L_{\text{возг}} = 35000$ кал.

Майер [105] подсчитал теплоту испарения $PbCl_2$ при разных температурах (табл. 123).

Энтальпия. По уравнениям Келли [97] в табл. 124 подсчитаны значения энтальпии твердого и жидкого $PbCl_2$ для ряда температур.

Таблица 123
ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ
PbCl₂ [105]

| <i>t</i> , °C | <i>L</i> _{исп} кал/моль |
|---------------|----------------------------------|
| 954,4 | 29510 |
| 926,7 | 29710 |
| 888,0 | 29800 |
| 828,4 | 30200 |
| 762,7 | 32110 |
| 718,9 | 34010 |

Таблица 124
ЭНТАЛЬПИЯ PbCl₂
(по уравнению Келли), кал/моль

| Температура, °C | <i>H</i> _T - <i>H</i> ₂₉₈ | Температура, °C | <i>H</i> _T - <i>H</i> ₂₉₈ |
|-----------------|---|-----------------|---|
| 0 | -460 | 400 | 7437 |
| 25 | 0 | 498 (тв.) | 9564 |
| 100 | 1408 | 498 (ж.) | 15364 |
| 200 | 3314 | 600 | 18140 |
| 300 | 5314 | | |

Приводимые в табл. 125 величины энтальпии найдены графически как площади под кривой $C_p = f(T)$ от абсолютного нуля до T согласно формуле $\Delta H^\circ = \int_0^T C_p dT$. Основной ряд величин взят из таблиц Митинг, в которых опытная кривая $C_p = f(T)$ экстраполирована к абсолютному нулю по уравнению Дебая. При температурах 50, 100, 150° и т. д. приводятся значения энтальпии из ИСТ по данным Нернста [36]. Расчет сделан на $\frac{1}{3}$ PbCl₂ (92,7 г).

Таблица 125
ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО PbCl₂
(из таблиц Митинг), кал/моль
 $H_{273} - H_0 = 3750$
 $H_{298} - H_0 = 4200$

| Температура, °K | <i>H</i> _T - <i>H</i> ₀ | Температура, °K | <i>H</i> _T - <i>H</i> ₀ | Температура, °K | <i>H</i> _T - <i>H</i> ₀ | Температура, °K | <i>H</i> _T - <i>H</i> ₀ |
|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|---|
| 10 | 2,25 | 130 | 1305 | 240 | 3348 | 400 | 6117 |
| 20 | 21,30 | 140 | 1464 | 250 | 3528 | 420 | 6498 |
| 30 | 64,8 | 150 | 1626 | 260 | 3708 | 440 | 6792 |
| 40 | 131,7 | 160 | 1791 | 273,1 | 3750 | 460 | 7269 |
| 50 | 220,2 | 170 | 1956 | 280 | 9888 | 480 | 7659 |
| 60 | 327 | 180 | 2127 | 290 | 4068 | 500 | 8052 |
| 70 | 744 | 190 | 2298 | 298,1 | 4200 | 520 | 8448 |
| 80 | 573 | 200 | 2469 | 300 | 4251 | 540 | 8844 |
| 90 | 708 | 210 | 2643 | 320 | 4620 | 560 | 9143 |
| 100 | 849 | 220 | 2817 | 340 | 4989 | 580 | 9645 |
| 110 | 996 | 230 | 2986 | 360 | 5364 | 600 | 10050 |
| 120 | 1149 | 230 | 3171 | 380 | 5739 | | |

Энтропия. Стандартная энтропия PbCl₂ была определена Нернстом [36] из измерений теплоемкостей, а также Герке [73] из электрохимических измерений для различных реакций в гальванических элементах. Такими путями получены следующие значения стандартной энтропии для PbCl₂ (тв): $S_{298} = 34,0 \pm 1,0$ [36], $S_{298} = 32,6 \pm 0,6$ [73] и $S_{298} = 31,7 \pm 1,5$ [23]. В справочниках Келли и Брикке, Капустинского и др. рекомендуется величина $32,6 \pm 0,6$.

Для стандартной энтропии PbCl₂ (г) подсчитано из энтропии возгонки и энтропии PbCl₂ (тв) значение $S_{298} = 75,9$ [87]. Полученная цифра указывает лишь на порядок величины.

Приводимые в табл. 126 значения энтропии через каждые 10° K вычислены по формуле $\Delta S = \frac{\Delta H^\circ - \Delta Z^\circ}{T}$. ΔH° и ΔZ° взяты из таблиц Митинг. При температурах 50, 100, 150° и т. д. приводятся значения энтропии из найденных графически по уравнению $S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$.

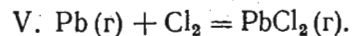
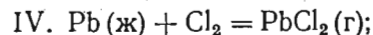
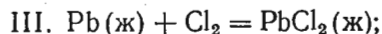
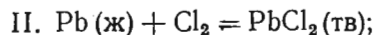
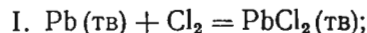
Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования PbCl₂

Теплота образования PbCl₂. Рекомендованными величинами для теплоты образования PbCl₂ из элементов являются: $\Delta H_{298} = -85850$ кал/моль [122], $\Delta H_{298} = -85500$ кал/моль [86], $\Delta H_{298} = -85790$ кал/моль (Фихте [155]).

Таблица 126
ЭНТРОПИЯ PbCl₂ (тв), кал/моль·град

| Температура, °K | <i>S</i> | Температура, °K | <i>S</i> | Температура, °K | <i>S</i> | Температура, °K | <i>S</i> |
|-----------------|-----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| 10 | (0, 1025) | 130 | 6,56 | 250 | 10,25 | 400 | 13,13 |
| 20 | 0,5140 | 140 | 6,95 | 260 | 10,48 | 420 | 13,47 |
| 30 | 1,2566 | 150 | 7,32 | 270 | 10,71 | 440 | (13,47) |
| 40 | 1,727 | 160 | 7,69 | 273 | (10,68) | 460 | (14,03) |
| 50 | 2,382 | 170 | 8,01 | 280 | 10,93 | 480 | (14,30) |
| 60 | 3,030 | 180 | 8,34 | 290 | 11,13 | 500 | (14,30) |
| 70 | 3,628 | 190 | 8,65 | 298,1 | (11,22) | 520 | (14,57) |
| 80 | 4,200 | 200 | 8,94 | 300 | 11,34 | 540 | (14,83) |
| 90 | 4,733 | 210 | 9,23 | 320 | 11,74 | 560 | (15,08) |
| 100 | 5,23 | 220 | 9,49 | 340 | 12,11 | 580 | (15,32) |
| 110 | 5,70 | 230 | 9,76 | 360 | 12,47 | 600 | (15,56) |
| 120 | 6,14 | 240 | 10,00 | 380 | 12,81 | | |

Для определения теплоты образования $PbCl_2$ в зависимости от температуры по реакциям:



Фихте [155] составил следующие уравнения:

$$Q_P^I = -86580 + 1,83T + 2,89 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Q_{298} = -85790 \text{ кал/моль};$$

$$Q_P^{II} = -87560 + 0,80T + 3,9 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Q_P^{III} = -90200 + 12,12T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Q_P^{IV} = -44400 - 1,08T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Q_P^V = -90150 + 0,75T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2.$$

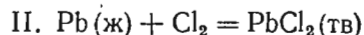
Энтродия образования $PbCl_2$. Из данных, обработанных Фихте [155] для реакции $Pb(тв) + Cl_2 = PbCl_2(тв)$, следует, что $\Delta S_{298} = +32,65 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Для других температур величины ΔS_T^0 могут быть вычислены из соотношения $\Delta S_T = \frac{\Delta H_T^0 - \Delta Z_T^0}{T}$ с использованием уравнений для $\Delta H_T^0 = f(T)$ и $\Delta Z_T^0 = f(T)$.

Изобарный потенциал образования $PbCl_2$. Для расчета величины ΔZ_T^0 образования $PbCl_2$ были использованы измерения электродвижущих сил в гальванических элементах, обработанные Фихте. Для реакций образования из элементов Фихте [155] получил следующие уравнения:

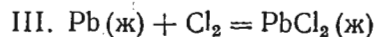


$$\Delta Z_T^0 = -86580 - 4,21T \lg T - 2,89 \cdot 10^{-3}T^2 + 50,12T;$$

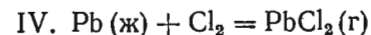
$$\Delta Z_{298}^0 = 75010.$$



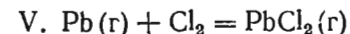
$$\Delta Z_T^0 = -87560 - 1,84T \lg T - 3,9 \cdot 10^{-3}T^2 + 45,76T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -90200 - 27,91T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 121,23T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -44400 + 2,49T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 - 9,99T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -90150 - 1,72T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 26,60T.$$

§ 18. СЕРНОКИСЛЫЙ СВИНЕЦ $PbSO_4$

Молекулярный вес $PbSO_4$ равен 303,276.

Тип структуры — HO_2 . Параметры решетки: $a = 8,45 \text{ \AA}$, $b = 5,38 \text{ \AA}$, $c = 6,93 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке 4 молекулы.

Данные о плотности $PbSO_4$ колеблются в пределах 6,0631—6,34 $г/см^3$. Для металлургических расчетов можно принимать плотность равной 6,201 $г/см^3$.

Данные ряда авторов, определявших температуру плавления $PbSO_4$ [186, 193, 194] колеблются в пределах 1080—1170°С.

Теплоемкость, энтальпия, энтропия и функции Φ' и Φ''

Теплоемкость. Средняя и истинная теплоемкость $PbSO_4$ приведена в табл. 127.

Таблица 127

СРЕДНЯЯ И ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ $PbSO_4$

| Средняя теплоемкость | | Истинная теплоемкость | | | Литературный источник |
|------------------------|----------------------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|
| интервал температур °С | удельная теплоемкость кал/г·град | температура °С | теплоемкость | | |
| | | | удельная кал/г·град | молярная кал/моль·град | |
| 20—50 | 0,0827 | — | — | — | [48] |
| 20—99 | 0,0872 | — | — | — | [90] |
| 15—300 | 0,0888 | 300 | 0,0987 | 29,933 | [156] |
| 15—400 | 0,0907 | 400 | 0,1016 | 30,812 | [156] |
| 15—500 | 0,0961 | 500 | 0,1046 | 31,722 | [156] |
| 15—600 | 0,1021 | 600 | 0,1082 | 32,814 | [156] |
| 15—700 | 0,1056 | 700 | 0,1122 | 34,027 | [156] |
| 15—800 | 0,1096 | 800 | 0,1164 | 35,301 | [156] |

Для теплоемкости $PbSO_4$ Келли [121] дает уравнение

$$C_p = 10,96 + 31,00 \cdot 10^{-3}T + 4,20 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Брицке, Капустинский и др. [86] предлагают уравнение

$$C_p = 20,73 + 14,00 \cdot 10^{-3}T (3\%, 273—1073^\circ);$$

Таблица 128

ЭНТАЛЬПИЯ PbSO₄, кал/моль

| Температура °С | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_{298}$ |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 0 | -627 |
| 25 | 627 | 0 |
| 100 | 2559 | 1932 |
| 200 | 5156 | 4529 |
| 300 | 7999 | 7372 |
| 400 | 11163 | 10536 |
| 500 | 14570 | 13943 |
| 600 | 15862 | 15235 |
| 700 | 22308 | 21681 |
| 800 | 26599 | 25972 |

авторы подчеркивают, что оценить точность этого уравнения при температурах выше 673° затруднительно.

Энтальпия. Исходя из уравнения Келли для теплоемкости, нами рассчитана энтальпия PbSO₄.

Результаты расчета приведены в табл. 128.

Энтропия. Андерсон [157] из измеренных им теплоемкостей при низких температурах подсчитал $S_{298} = 35,2 \pm 0,8$. Это значение энтропии PbSO₄ и рекомендуется.

Из приведенного выше уравнения теплоемкости PbSO₄, рекомендованного Келли, нами выведено уравнение зависимости энтропии от температуры

$$S_T = -34,115 + 25,24 \lg T + 31,00 \cdot 10^{-3} T - 2,10 \cdot 10^5 T^{-2},$$

по которому рассчитаны значения энтропии и функции Ф'', приведенные в табл. 129 и 130.

Таблица 129

ЭНТРОПИЯ PbSO₄, кал/моль·град

| Температура | | S_T |
|-------------|------|-------|
| °С | °К | |
| 25 | 298 | 34,46 |
| 100 | 373 | 40,86 |
| 200 | 473 | 45,60 |
| 300 | 573 | 52,62 |
| 400 | 673 | 57,65 |
| 500 | 673 | 62,23 |
| 600 | 873 | 66,90 |
| 700 | 973 | 71,42 |
| 800 | 1073 | 75,47 |

Таблица 130

ФУНКЦИЯ Ф'' ДЛЯ PbSO₄, кал/моль·град

| Температура | | Ф'' |
|-------------|------|-------|
| °С | °К | |
| 100 | 373 | 35,68 |
| 200 | 473 | 36,03 |
| 300 | 573 | 39,76 |
| 400 | 673 | 41,99 |
| 500 | 773 | 44,19 |
| 600 | 873 | 46,65 |
| 700 | 973 | 49,14 |
| 800 | 1073 | 51,27 |

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования PbSO₄

Теплота образования PbSO₄. Данные различных авторов, определявших теплоту образования PbSO₄ из элементов, колеблются в пределах минус 214000 — 219990 кал/моль. Для

металлургических расчетов можно принимать рекомендуемую Келли [158] величину $\Delta H = -219290$ кал/моль.

Для определения теплоты образования PbSO₄ в зависимости от температуры Келли [158] дает уравнение

$$\Delta H = -216380 - 7,17T + 5,86 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,754 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298} = -219290 \text{ кал/моль.}$$

Для реакции $\text{Pb (г)} + \frac{1}{2} \text{S}_2 + 2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 \text{ (тв)}$ получим

$$\Delta H^\circ = -278780 - 6,665 T + 9,77 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,754 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Энтропия образования PbSO₄. Келли [158] дает для энтропии образования PbSO₄ значение $\Delta S_{298} = -86,0$ эе.

Изобарный потенциал образования PbSO₄. Данные различных авторов, определявших изобарный потенциал образования PbSO₄ из элементов, колеблются в пределах от -192610 до -193650. Для определения изобарного потенциала образования PbSO₄ по реакции $\text{Pb (тв)} + \text{S (р)} + 2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4$ Келли [158] предлагает следующее уравнение:

$$\Delta Z^\circ = -216380 + 16,51 T \lg T - 5,86 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-1,877 \cdot 10^5 T^{-1} + 39,36 T;$$

$$\Delta Z_{298} = 193650.$$

Для изобарного потенциала образования PbSO₄ из газообразных элементов по реакции $\text{Pb (г)} + \frac{1}{2} \text{S}_2 + 2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 \text{ (тв)}$ получаем

$$\Delta Z_I^\circ = -278780 + 13,98 T \lg T - 9,77 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-1,877 \cdot 10^5 T^{-1} + 90,90 T.$$

Состав газовой смеси, равновесной с PbSO₄ (тв) при его диссоциации, можно выяснить путем сопоставления последнего уравнения с уравнениями изобарного потенциала реакций образования PbO (тв), SO₂ (г) и SO₃ (г) из газообразных элементов. В результате получаем $\text{Pb (г)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{PbO (тв)}$

$$\Delta Z_{II}^\circ = -98780 - 0,87 T \lg T - 1,53 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 58,67 T;$$

$\text{PbO (тв)} + \frac{1}{2} \text{S}_2 + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \text{PbSO}_4 \text{ (тв)}$

$$\Delta Z_{III}^\circ = -180000 + 14,85 T \lg T - 8,24 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-1,407 \cdot 10^5 T^{-1} + 32,23 T;$$

$\text{PbO (тв)} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{PbSO}_4 \text{ (тв)}$

$$\Delta Z_{IV}^\circ = -93685 + 13,135 T \lg T - 7,884 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

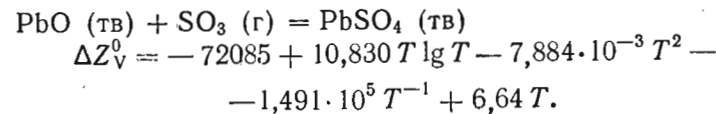
$$-1,491 \cdot 10^5 T^{-1} + 20,08 T;$$

| Температура °C | ΔZ_I^0 | ΔZ_{II}^0 | ΔZ_{III}^0 | ΔZ_{IV}^0 | ΔZ_V^0 | $-\lg K_I =$ $= \lg p_{Pb} \cdot p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}$ | $-\lg K_{II} =$ $= \lg p_{Pb} \cdot p_{O_2}^{1/2}$ | $-\lg K_{III} =$ $= \lg p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{3/2}$ | $-\lg K_{IV} =$ $= \lg p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}$ | $-\lg K_V =$ $= \lg p_{SO_4}$ |
|-------------------|----------------|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|--|---|---|---|----------------------------------|
| 600 | -171201 | -51013 | -120180 | -48601 | -44677 | -42,86 | -12,77 | -30,49 | -12,17 | -11,19 |
| 700 | -159132 | -45683 | -113415 | -43557 | -41019 | -35,75 | -10,27 | -25,48 | -9,79 | -9,22 |
| 800 | -147215 | -40465 | -106757 | -38626 | -38955 | -29,98 | -8,25 | -21,76 | -7,87 | -7,94 |
| 900 | -135470 | -35237 | -100180 | -33792 | -36293 | -25,24 | -6,57 | -18,67 | -6,30 | -6,76 |
| 1000 | -123797 | -30065 | -93751 | -30342 | -33719 | -21,25 | -5,16 | -16,10 | -5,21 | -5,79 |
| 1200 | -100958 | -19772 | -81206 | -19996 | -28965 | -14,98 | -2,93 | -12,05 | -2,97 | -4,30 |
| 1400 | -78682 | -9564 | -69064 | -11326 | -24686 | -10,28 | -1,25 | -9,02 | -1,48 | -3,23 |

Таблица 132

СОСТАВ ГАЗОВОЙ СМЕСИ, РАВНОВЕСНОЙ С PbSO₄ + PbO

| Температура °C | p_{SO_2} | p_{SO_3} | p_{O_2} | p_{Pb} | p_{S_2} | $\Sigma p = P$ |
|-------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 600 | 6,457 · 10 ⁻¹² | 9,706 · 10 ⁻⁹ | 4,853 · 10 ⁻⁹ | 2,438 · 10 ⁻⁹ | 1,091 · 10 ⁻³⁶ | 1,6997 · 10 ⁻⁸ |
| 700 | 6,026 · 10 ⁻¹⁰ | 3,750 · 10 ⁻⁷ | 1,875 · 10 ⁻⁷ | 1,239 · 10 ⁻⁷ | 6,295 · 10 ⁻³¹ | 6,824 · 10 ⁻⁷ |
| 800 | 1,148 · 10 ⁻⁸ | 7,146 · 10 ⁻⁶ | 3,573 · 10 ⁻⁶ | 2,972 · 10 ⁻⁶ | 1,545 · 10 ⁻²⁷ | 1,969 · 10 ⁻⁵ |
| 900 | 1,738 · 10 ⁻⁷ | 7,944 · 10 ⁻⁵ | 3,972 · 10 ⁻⁵ | 4,266 · 10 ⁻⁵ | 1,371 · 10 ⁻²⁴ | 1,618 · 10 ⁻⁴ |
| 1000 | 1,622 · 10 ⁻⁶ | 4,236 · 10 ⁻⁴ | 2,118 · 10 ⁻⁴ | 4,753 · 10 ⁻⁴ | 1,507 · 10 ⁻²¹ | 1,111 · 10 ⁻³ |
| 1200 | 5,012 · 10 ⁻⁵ | 1,426 · 10 ⁻² | 7,129 · 10 ⁻³ | 1,390 · 10 ⁻² | 4,667 · 10 ⁻¹⁷ | 3,529 · 10 ⁻² |
| 1400 | 5,888 · 10 ⁻⁴ | 1,3002 · 10 ⁻¹ | 6,501 · 10 ⁻² | 2,203 · 10 ⁻¹ | 3,013 · 10 ⁻¹⁴ | 4,153 · 10 ⁻¹ |



Подсчитанные по этим уравнениям термодинамические данные приведены в табл. 131.

Состав газовой смеси, равновесной с твердыми PbO и PbSO₄, сложен; эта смесь состоит из SO₃, SO₂, O₂, Pb и S₂. Однако в присутствии SO₃ и O₂ количество свинца и серы в парах очень мало. Поэтому расчет состава газовой фазы над PbSO₄ + PbO можно провести, подсчитав для реакций (V) и (IV) равновесные давления SO₃, SO₂ и O₂. Для последних с достаточной точностью имеем $p_{SO_2} = 2p_{O_2}$.

Используя далее величины констант реакций III и II нетрудно найти парциальные давления Pb и S₂. Результаты таких подсчетов даны в табл. 132.

§ 19. УГЛЕКИСЛЫЙ СВИНЕЦ PbCO₃

Кристаллическая структура PbCO₃ ($M=267,22$) относится к типу GO₂. Параметры решетки $a = 5,17 \text{ \AA}$, $b = 8,48 \text{ \AA}$, $c = 6,13 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке содержится 4 молекулы.

Данные различных авторов, определявших плотность PbCO₃, колеблются в пределах 6,43—6,72 г/см³. Для металлургических расчетов плотность PbCO₃ можно принимать равной 6,58 г/см³.

Теплоемкость, энтальпия и энтропия

Теплоемкость. Данные по теплоемкости PbCO₃ приведены в табл. 133.

Таблица 133

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ PbCO₃

| Пределы температур °C | Удельная теплоемкость кал/г · град | Мольная теплоемкость кал/моль · град | Литературный источник |
|--------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------|
| 16—47 | 0,0791 | 21,1 | [48] |
| 0—300 | 0,06392 | 17,07 | [159] |
| 0—350 | 0,08176 | 21,85 | [159] |

Келли и Андерсон [161] дают для температурной зависимости теплоемкости PbCO₃ следующее уравнение:

$$C_p = 12,39 + 28,6 \cdot 10^{-3} T (298 - 300^\circ K);$$

По этому уравнению получаем:

| | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 25 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| $C_p, \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ | 20,91 | 23,06 | 25,92 | 28,78 | 31,64 | 34,59 |

Теплоемкость карбоната свинца (церуссита) в интервале от 53 до 294° определил Андерсон [160]:

| | | | | | | | |
|---|--------|--------|------|-------|-------|-------|-------|
| $T, \text{ K}$ | 10 | 25 | 50 | 100 | 150 | 200 | 298,1 |
| $C_p, \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ | (0,59) | (3,43) | 7,52 | 13,19 | 16,08 | 17,88 | 20,89 |

Энтальпия. Используя уравнение теплоемкости PbCO_3 Келли и Андерсона, рассчитываем энтальпию PbCO_3 (табл. 134).

Таблица 134

ЭНТАЛЬПИЯ $\text{PbCO}_3, \text{ кал/моль}$

| Температура | | $H_T - H_{298}$ | $H_T - H_{273}$ | $H_T - H_0$ |
|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | | | |
| 25 | 298 | 0 | 538 | 4963 |
| 100 | 373 | 1694 | 2232 | 6657 |
| 200 | 473 | 4098 | 4636 | 9061 |
| 300 | 573 | 6834 | 7372 | 11797 |
| 400 | 673 | 9852 | 10390 | 14815 |
| 500 | 773 | 13161 | 13699 | 18124 |
| 600 | 873 | 16737 | 17295 | 21710 |

Таблица 135

ЭНТРОПИЯ $\text{PbCO}_3, \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$

| Температура | | S_T° |
|------------------|------------------|-------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | |
| 25 | 298 | 31,30 |
| 100 | 373 | 36,23 |
| 200 | 473 | 42,06 |
| 300 | 573 | 47,27 |
| 400 | 673 | 52,12 |
| 500 | 773 | 57,68 |

Энтропия. По данным Андерсона [160] энтропия PbCO_3 составляет $S_{298}^\circ = 31,3 \pm 0,8$ эг. Эту величину рекомендуют все справочники (Брицке, Капустинский и др., Латимер, Россини).

Расчет энтропии с помощью уравнения Келли и Андерсона для теплоемкости дает (табл. 135)

$$S_T^\circ = -47,80 + 28,53 \lg T + 0,0286 T.$$

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования PbCO_3 .

Теплота образования PbCO_3 . Данные различных авторов, определявших теплоту образования PbCO_3 из элементов, колеблются в пределах от $-166\,600$, до $-169\,860$ кал/моль. Для металлургических расчетов можно принимать $\Delta H = -167\,300$ кал/моль.

Зависимость теплоты образования PbCO_3 от температуры (по Келли и Андерсону) [161]

$$\Delta H = -164510 - 8,46 T + 11,79 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,985 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta H_{298} = -167360 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия образования PbCO_3 . Из величин стандартных энтропий получаем: $\Delta S_{298}^\circ = 59,05$.

Комбинируя уравнения ΔH и ΔZ образования PbCO_3 из элементов, получаем:

$$\Delta S^\circ = -15,80 - 19,48 \lg T + 23,58 \cdot 10^{-3} T - 2,063 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$\Delta S_{298}^\circ = -59,2.$$

Изобарный потенциал образования PbCO_3 . Для реакции $\text{Pb (тв)} + \text{C} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{PbCO}_3 \text{ (тв)}$ рекомендуемой величиной является [161]

$$\Delta Z_{298} = -149710.$$

Для зависимости ΔZ от температуры Келли дает уравнение

$$\Delta Z = -164510 + 19,48 T \lg T - 11,79 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-1,922 \cdot 10^5 T^{-1} + 7,34 T.$$

Комбинируя это уравнение с изобарными потенциалами образования PbO (красная) и CO_2 , получаем для реакции $\text{PbO (красная)} + \text{CO}_2 = \text{PbCO}_3 \text{ (тв)}$:

$$\Delta Z = -18860 + 17,11 T \lg T - 11,34 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-1,072 \cdot 10^5 T^{-1} - 13,90 T.$$

Вычисленные по этому уравнению данные приведены в табл. 136.

Таблица 136

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ $\text{PbCO}_3 \text{ (тв)}$

| Температура $^\circ\text{C}$ | ΔZ | $\lg p_{\text{CO}_2}$ | p_{CO_2} мм рт. ст. |
|---------------------------------|------------|-----------------------|---------------------------------|
| 25 | -11749 | -7,006 | $7,496 \cdot 10^{-5}$ |
| 100 | -9525 | -5,581 | $1,995 \cdot 10^{-3}$ |
| 150 | -7411 | -3,830 | $1,124 \cdot 10^{-1}$ |
| 200 | -6549 | -3,026 | $7,158 \cdot 10^{-1}$ |
| 300 | -3687 | -1,406 | 29,84 |
| 400 | -943 | 0,3063 | 375,4 атм |
| 500 | +1615 | 0,4565 | 2,86 |
| 600 | +4165 | 1,042 | 11,02 |
| 700 | +6520 | 1,464 | 29,11 |

Глава IV

ТЕРМОДИНАМИКА СВИНЦА. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

§ 20. РЕАКЦИИ С ОКИСЛАМИ СВИНЦА

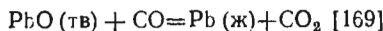
Восстановление окислов свинца окисью углерода

Борхерс [162], Дельц и Грауман [163], Бризли [164], Фай, Сикер, Лана и Ферузьона [165] установили, что температура, при которой было обнаружено первое появление углекислоты при реакции восстановления PbO окисью углерода, колеблется в пределах 160—185°, причем Борхерсом отмечено образование закиси свинца (Pb₂O). Райт и Люффер [166] подтвердили эти данные, тогда как Леблан и Эбериус [167] не обнаружили при восстановлении PbO окисью углерода наличия Pb₂O (они вели исследование в вакууме при разных температурах, для газовой фазы тензиметрически и для твердой фазы микроскопически и рентгеноскопически). Фрике и Акерман [168] при анализе структуры Pb₂O рентгеноскопически нашли лишь линии Pb и PbO красного цвета.

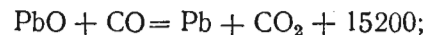
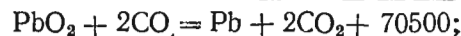
Роде [169] полагает (на основании термического анализа), что реакции восстановления окислов свинца окисью углерода могут быть выражены следующими уравнениями:

Таблица 137

ДАННЫЕ ПО РАВНОВЕСИЮ РЕАКЦИИ



| Температура °К | $\lg K_p = \lg \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ | СО в смеси % |
|----------------|---|--------------|
| 573 | -5,17 | 0,001 |
| 1000 | -2,87 | 0,13 |
| 1500 | -1,24 | 5,10 |



приведенные тепловые эффекты реакций вычислены им из термодинамических данных для комнатной температуры.

Реакция PbO (тв) + CO = Pb (тв) + CO₂ + 15 200 идет в твердых фазах при температуре ниже 327° С; выше этой темпера-

ратуры образуется жидкий свинец, и тепловой эффект реакции изменяется. Расплавленные Pb и PbO не растворяются друг в друге или растворяются настолько незначительно, что изменение состава системы Pb—PbO не должно изменять величины константы равновесия реакции восстановления PbO. Некоторые данные по равновесию этой реакции приведены в табл. 137.

Для реакций восстановления окиси свинца окисью углерода на основе уравнений ΔZ° для реакций Pb (тв) + 1/2 O₂ = PbO (тв); Pb (ж) + 1/2 O₂ = PbO (тв); Pb (ж) + 1/2 O₂ = PbO (ж), приведенных у Ланге, и уравнений ΔZ° для реакций C + 1/2 O₂ = CO и C + O₂ = CO₂, приведенных в гл. III, т. I настоящего справочника, нами выведены следующие уравнения:

1) для реакции PbO (тв) + CO = Pb (тв) + CO₂ (ниже 327°)

$$\Delta Z^\circ = -15920 + 1,89 T \lg T + 0,44 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,15 \cdot 10^5 T^{-1} - 7,19 T;$$

2) для реакции Pb (ж) + CO₂ = PbO (тв) + CO (в интервале 327—890°)

$$\Delta Z^\circ = -14950 - 0,49 T \lg T + 1,45 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,15 \cdot 10^5 T^{-1} - 2,80 T;$$

3) для реакции Pb (ж) + CO₂ = PbO (ж) + CO (в интервале 890—1472°)

$$\Delta Z^\circ = -15060 + 7,83 T \lg T - 0,08 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,68 \cdot 10^5 T^{-1} - 26,40 T.$$

Вычисленные по этим уравнениям величины приведены в табл. 138.

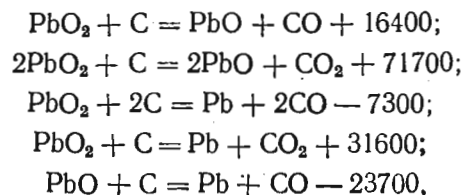
Таблица 138

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ и $\lg K_p$ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ СВИНЦА ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

| Температура °С | -ΔZ | lg K _p | Температура °С | -ΔZ | lg K _p | Температура °С | -ΔZ | lg K _p |
|----------------|-------|-------------------|----------------|-------|-------------------|----------------|-------|-------------------|
| 150 | 16511 | 8,5065 | 600 | 17415 | 4,3657 | 1100 | 18431 | 2,9470 |
| 200 | 16587 | 7,6756 | 700 | 17611 | 3,9611 | 1200 | 17528 | 2,6040 |
| 300 | 16808 | 6,4202 | 800 | 17854 | 3,6414 | 1300 | 17355 | 2,4140 |
| 400 | 16940 | 5,5089 | 900 | 17892 | 3,3393 | 1400 | 17142 | 2,3732 |
| 500 | 17191 | 4,8535 | 1000 | 17767 | 3,0543 | | | |

Восстановление окислов свинца углеродом

Роде [169] полагает, что реакции восстановления окислов свинца углеродом могут быть выражены следующими уравнениями:



приведенные тепловые эффекты реакций вычислены им при комнатной температуре.

По Райту и Люффу [166] окись свинца начинает восстанавливаться пористым углем при 415°, а плотным сахарным — при 435°.

На кривых нагревания смесей окиси свинца с углеродом Роде [169] отметил две остановки, указывающие на восстановление окиси в две стадии. Первая отвечает восстановлению окиси до Pb₂O, а вторая — дальнейшему восстановлению Pb₂O до металла.

Тамманн и Зворыкин [171] получили данные, несколько отличные от Роде. Они нашли, что смесь PbO с углем (полученным из сахара) при 565° темнеет, а при 580° происходит обильное выделение CO, так что смесь при 700° уже содержит много капелек восстановленного свинца. Реакция протекает очень медленно и спокойно. Кривая течения реакции во времени не дает резких скачков.

Восстановление окислов свинца водородом

Глазер [172] и Джон [173] нашли начальную температуру восстановления PbO водородом, равной 185—189°. Борхерс [162] отметил при этом образование закиси свинца Pb₂O при 190—211° и полное восстановление до металлического свинца при 235°.

Фрид [174] на основании э. д. с. изученных им гальванических цепей Hg/HgO, NaOH, H₂/Pt и Hg/HgO, NaOH, PbO/Pb вычислил тепловой эффект реакции восстановления: $Q_p = 16\,603 \pm \pm 87$; эта величина находится в довольно хорошем согласии с цифрой 15900, полученной из термодимических данных. Ишикава и Шибата [175] для реакции $\text{PbO} + \text{H}_2 = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ нашли $\Delta Z = 11\,639$ (при 25°С) и $Q_p = 17\,017$.

Гластон [176] вычислил из э. д. с. соответствующих гальванических цепей следующие значения свободной энергии:

- 1) для реакции $\text{PbO}_2 + \text{H}_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta Z_{290} = 40\,950$;
- 2) для реакции $3\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta Z_{290} = 86\,200$;
- 3) для реакции $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta Z_{290} = 40\,900$.

Для реакций восстановления окиси свинца водородом на основе уравнений ΔZ° для реакций $\text{Pb}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{PbO}(\text{тв})$,

$\text{Pb}(\text{ж}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{PbO}(\text{тв})$, $\text{Pb}(\text{ж}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{PbO}(\text{ж})$, приведенных у Ланге, и для реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$, приведенной в гл. III, т. I настоящего справочника, нами выведены следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \text{для реакции } \text{PbO} + \text{H}_2 = \text{Pb}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O} (185-327^\circ) \\ \Delta Z_{\text{I}}^\circ = -30850 + 8,18 T \lg T - 1,70 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 0,59 \cdot 10^5 T^{-1} + 9,83 T; \end{aligned}$$

$$\text{для реакции } \text{PbO}(\text{тв}) + \text{H}_2 = \text{Pb}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O} (327-890^\circ) \\ \Delta Z_{\text{II}}^\circ = -3430 + 7,25 T \lg T + 0,61 \cdot 10^{-3} T^2 - 36,67 T;$$

$$\begin{aligned} \text{для реакции } \text{PbO}(\text{ж}) + \text{H}_2 = \text{Pb}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O} (\text{выше } 890^\circ) \\ \Delta Z_{\text{III}}^\circ = -3540 + 15,57 T \lg T - 0,92 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 60,27 T. \end{aligned}$$

Вычисленные по этим уравнениям величины приведены в табл. 139.

Таблица 139
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ и $\lg K_p$
ДЛЯ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ СВИНЦА ВОДОРОДОМ

| Температура, °C | $-\Delta Z$ | $\lg K_p$ | Температура, °C | $-\Delta Z$ | $\lg K_p$ | Температура, °C | $-\Delta Z$ | $\lg K_p$ |
|-----------------|-------------|-----------|-----------------|-------------|-----------|-----------------|-------------|-----------|
| 200 | 16105 | 7,439 | 700 | 18402 | 4,133 | 1100 | 20979 | 3,339 |
| 300 | 13812 | 5,267 | 800 | 18498 | 3,769 | 1200 | 21682 | 3,218 |
| 400 | 14044 | 4,560 | 900 | 19501 | 3,634 | 1300 | 22336 | 3,105 |
| 500 | 15255 | 4,314 | 1000 | 20237 | 3,475 | 1400 | 30093 | 3,931 |
| 600 | 16365 | 4,100 | | | | | | |

Хлорирование PbO

Путем сопоставления данных для промежуточных реакций получаем:

$$\begin{aligned} 1) \text{ для реакции } \text{PbO}(\text{тв}) + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2(\text{ж}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \\ \Delta Z^{\text{I}} = -37170 - 29,32 T \lg T + 1,51 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 99,18 T, \end{aligned}$$

$$K_p^{\text{I}} = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{Cl}_2}};$$

$$\begin{aligned} 2) \text{ для реакции } \text{PbO}(\text{тв}) + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \\ \Delta Z^{\text{II}} = 8630 + 1,08 T \lg T + 1,51 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 32,04 T, \end{aligned}$$

$$K_p^{\text{II}} = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{PbCl}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}.$$

Вычисленные по этим уравнениям величины приведены в табл. 140.

Таблица 140
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ
ХЛОРИРОВАНИЯ ОКИСИ СВИНЦА

| Температура °C | -ΔZ ^I | -ΔZ ^{II} | lg K _p ^I | lg K _p ^{II} |
|-------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 400 | 25480 | 33000 | 8,275 | 10,72 |
| 500 | 24870 | 36770 | 7,033 | 10,40 |
| 600 | 24665 | 40580 | 6,176 | 10,16 |
| 700 | 24450 | 44420 | 5,493 | 9,98 |
| 800 | 24340 | 48305 | 4,958 | 9,84 |
| 900 | 24250 | 52215 | 4,519 | 9,73 |
| 1000 | 24290 | 56160 | 4,171 | 9,65 |

§ 21. РЕАКЦИИ С СУЛЬФИДОМ И СУЛЬФАТАМИ СВИНЦА

Восстановление PbS водородом

При высоких температурах водород вступает в реакцию с PbS по уравнению



Реакция восстановления PbS водородом была изучена экспериментально Еллинеком с сотрудниками динамическим методом, пропуская над PbS при различных температурах водорода, при этом состав газовой смеси анализировался.

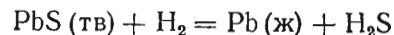
Я. И. Герасимов и Б. П. Беринг [177] проверили эксперимен-

Таблица 141

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
PbS ВОДОРОДОМ

| Температура, °C | K _p | lg K _p | ΔZ° |
|-----------------|----------------|-------------------|------|
| 806 | 0,039 | -1,409 | 6949 |
| 896 | 0,082 | -1,0862 | 5804 |
| 998 | 0,176 | -0,7545 | 4383 |

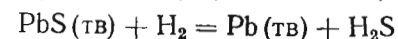
Ватанабе [178] на основании констант равновесия, полученных Еллинеком, подсчитал:



$$\Delta H = 19660 - 1,68T - 0,00235T^2 + 0,0_674 T^3;$$

тально реакцию восстановления PbS водородом (динамическим методом), определив истинное значение константы из опыта и устранив этим необходимость нахождения ее экстраполяцией. На основе полученных ими данных вычислена свободная энергия реакции восстановления (табл. 141). Авторы подсчитали также для своих данных: Q_{851°} = 19900 и Q_{947°} = 22800.

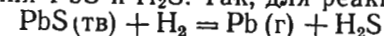
$$\Delta Z_1^\circ = 19660 + 3,87 T \lg T + 0,00235 T^2 - 0,0_637 T^3 - 26,22 T;$$



$$\Delta H = 19756 - 5,98 T + 0,00115 T^2 + 0,0_674 T^3;$$

$$\Delta Z_{II}^\circ = 19756 + 13,77 T \lg T - 0,00115 T^2 - 0,0_637 T^3 - 51,52 T.$$

Термодинамические характеристики реакций восстановления PbS водородом можно получить на основании изобарных потенциалов образования PbS и H₂S. Так, для реакции



$$\Delta Z_{III}^\circ = 66305 + 11,815 T \lg T + 0,7575 \cdot 10^{-3} T^2 - 72,66 T.$$

Вычисленные по этому уравнению величины приведены в табл. 142.

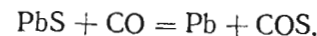
Таблица 142

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И lg K_p ДЛЯ
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ PbS ВОДОРОДОМ
по уравнению ΔZ⁰_{III}

| Температура, °C | ΔZ° | lg K _p | Температура, °C | ΔZ° | lg K _p |
|-----------------|-------|-------------------|-----------------|-------|-------------------|
| 200 | 47055 | -21,74 | 700 | 27492 | -6,176 |
| 300 | 43594 | -16,63 | 800 | 24497 | -4,991 |
| 400 | 36818 | -11,96 | 900 | 21557 | -4,021 |
| 500 | 33668 | -9,519 | 1000 | 18692 | -3,209 |
| 600 | 30562 | -7,652 | 1100 | 10894 | -1,734 |

Восстановление PbS окисью углерода

Окись углерода реагирует с сернистым свинцом при высоких температурах, образуя сероокись углерода и металлический свинец по уравнению



Я. И. Герасимов и Б. П. Беринг изучили эту реакцию экспериментально (динамическим методом) и определили истинное значение константы равновесия (табл. 143).

По интегрированному уравнению изохоры найден тепловой эффект реакции для соответствующих температур: Q_{850°} = 6 900 кал, Q_{903°} = 7 300 кал, Q_{950°} = 8 700 кал, Q_{1025°} = 48 200 кал, Q_{1050°} = 34 500 кал.

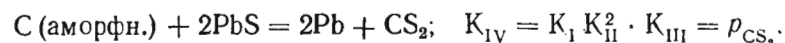
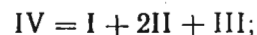
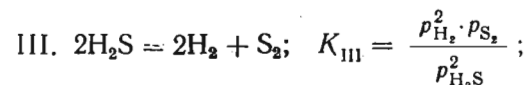
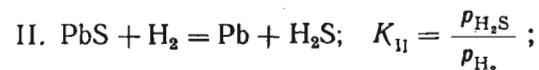
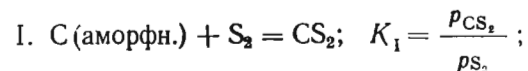
8*

Таблица 143
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
PbS ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

| Температура, °C | lg K _p | K _p | ΔZ° |
|-----------------|-------------------|----------------|-------|
| 808 | -2,523 | 0,003 | 12967 |
| 900 | -2,398 | 0,004 | 12858 |
| 999 | -2,301 | 0,005 | 12389 |
| 1050 | -1,991 | 0,0102 | 12040 |
| 1098 | -1,770 | 0,017 | 11092 |

Восстановление PbS углеродом

Парравано и Мальквори [179] предлагают производить расчет равновесия реакции $2\text{PbS} + \text{C} = 2\text{Pb} + \text{CS}_2$ следующим путем:



Для начала заметного выделения CS_2 (следовательно, восстановления PbS углеродом) они приводят температуру 1100°C .

Действие фосгена на PbS

Шовене [180] изучал действие фосгена на PbS и установил, что реакция $\text{PbS} + \text{COCl}_2 = \text{PbCl}_2 + \text{COS}$ протекает очень быстро и что теплота реакции положительная, но меньшая чем в случае окисла. Начало реакции 350° .

Окисление PbS

В различных процессах, происходящих при обжиге PbS, образуются Pb, PbS, PbO, PbSO₄ и SO₂.

Равновесие $7\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 4(\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}) + 4\text{SO}_2$ изучалось Рейндерсом [18, 182], Шенком и Алберсом [183], Шенком и Боркенштейном [184]. По их данным были получены следующие уравнения теплоты и изобарного потенциала данной реакции:

$$\Delta H = 152600 + 20,13 T - 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,180 \cdot 10^5 T^{-1},$$

$$\Delta Z^\circ = 152600 + 40,36 T \lg T + 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

$$+ 4,090 \cdot 10^5 T^{-1} - 38,50 T,$$

$$\Delta H_{298} = 159250, \quad \Delta Z_{298} = 110390.$$

Характеристика равновесия этой реакции приведена в табл. 144.

Равновесие $2(\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}) + 3\text{PbS} = 7\text{Pb}(\text{ж}) + 5\text{SO}_2$ изучалось Рейндерсом [181, 182], Шенком и Алберсом [183] и Шенком и Россбахом [185, 186]. Для этой реакции

$$\Delta C_p = 14,61 - 52,32 \cdot 10^{-3} T - 10,225 \cdot 10^5 T^{-2},$$

Таблица 144

РАВНОВЕСИЕ
 $7\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 4(\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}) + 4\text{SO}_2$

| $t, ^\circ\text{C}$ | p_{SO_2} ат | Литературный источник | $t, ^\circ\text{C}$ | p_{SO_2} ат | Литературный источник |
|---------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| 562 | $3,28 \cdot 10^{-2}$ | [184] | 643 | $2,30 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 567 | $3,40 \cdot 10^{-2}$ | [184] | 645 | $2,40 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 568 | $1,22 \cdot 10^{-1}$ | [184] | 647 | $1,86 \cdot 10^{-1}$ | [183] |
| 572 | $3,78 \cdot 10^{-2}$ | [184] | 649 | $2,07 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 576 | $4,38 \cdot 10^{-2}$ | [184] | 650 | $2,95 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 580 | $5,26 \cdot 10^{-1}$ | [184] | 650 | $2,16 \cdot 10^{-1}$ | [183] |
| 580 | $3,29 \cdot 10^{-2}$ | [183] | 655 | $2,32 \cdot 10^{-1}$ | [183] |
| 582 | $3,42 \cdot 10^{-2}$ | [181] | 655 | $2,05 \cdot 10^{-1}$ | [181] |
| 590 | $3,95 \cdot 10^{-2}$ | [181] | 657 | $2,67 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 600 | $5,66 \cdot 10^{-2}$ | [182] | 660 | $2,90 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 604 | $6,58 \cdot 10^{-2}$ | [181] | 663 | $2,99 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 606 | $7,37 \cdot 10^{-2}$ | [181] | 670 | $3,45 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 606 | $9,42 \cdot 10^{-2}$ | [184] | 670 | $9,22 \cdot 10^{-1}$ | [181] |
| 616 | $1,27 \cdot 10^{-1}$ | [184] | 675 | $3,87 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 620 | $9,47 \cdot 10^{-2}$ | [181] | 680 | $2,20 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 630 | $1,24 \cdot 10^{-1}$ | [181] | 688 | $5,49 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 632 | $1,37 \cdot 10^{-1}$ | [183] | 688 | $4,55 \cdot 10^{-1}$ | [183] |
| 634 | $1,32 \cdot 10^{-1}$ | [181] | 690 | $5,79 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 640 | $2,20 \cdot 10^{-1}$ | [184] | | | |

Таблица 145

РАВНОВЕСИЕ
 $2(\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}) + 3\text{PbS} = 7\text{Pb}(\text{ж}) + 5\text{SO}_2$

| $t, ^\circ\text{C}$ | p_{SO_2} ат | Литературный источник | $t, ^\circ\text{C}$ | p_{SO_2} ат | Литературный источник |
|---------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| 840 | $1,84 \cdot 10^{-2}$ | [183] | 1023 | $1,03 \cdot 10^{-1}$ | [181] |
| 908 | $2,24 \cdot 10^{-2}$ | [183] | 1026 | $1,15 \cdot 10^{-1}$ | [181] |
| 913 | $2,37 \cdot 10^{-2}$ | [183] | 1032 | $1,71 \cdot 10^{-1}$ | [185] |
| 923 | $2,50 \cdot 10^{-2}$ | [183] | 1043 | $2,42 \cdot 10^{-1}$ | [185] |
| 933 | $2,63 \cdot 10^{-2}$ | [183] | 1043 | $1,62 \cdot 10^{-1}$ | [181] |
| 943 | $3,03 \cdot 10^{-2}$ | [183] | 1053 | $2,85 \cdot 10^{-1}$ | [185] |
| 953 | $3,16 \cdot 10^{-2}$ | [183] | 1063 | $3,07 \cdot 10^{-1}$ | [181] |
| 954 | $2,10 \cdot 10^{-2}$ | [185] | 1068 | $4,03 \cdot 10^{-1}$ | [185] |
| 985 | $3,62 \cdot 10^{-2}$ | [181] | 1083 | $5,75 \cdot 10^{-1}$ | [185] |
| 989 | $5,53 \cdot 10^{-2}$ | [185] | 1094 | $7,21 \cdot 10^{-1}$ | [185] |
| 1013 | $8,29 \cdot 10^{-2}$ | [181] | 1103 | $9,34 \cdot 10^{-1}$ | [185] |
| 1014 | $1,07 \cdot 10^{-1}$ | [185] | | | |

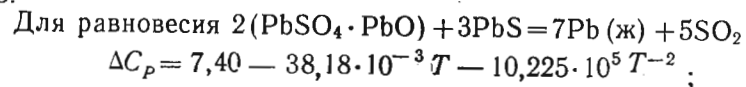
$$\Delta H = 274200 + 14,61 T - 26,16 \cdot 10^{-3} T + 10,225 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$\Delta Z^\circ = 274200 - 33,65 T \lg T + 26,16 \cdot 10^{-3} T +$$

$$+ 5,112 \cdot 10^5 T^{-2} - 174,33 T.$$

В точке плавления свинца $\Delta H_{600,5^\circ \text{K}} = 275240$, $\Delta Z^\circ_{600,5^\circ \text{K}} = 123650$.

Характеристика равновесия этой реакции приведена в табл. 145.



$$\Delta H = 267410 - 7,40 T - 19,09 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,225 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z = 267410 - 17,04 T \lg T + 19,09 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

$$+ 5,112 \cdot 10^5 T^{-1} - 204,93 T;$$

$$\Delta H_{298} = 27130; \quad \Delta Z_{298}^\circ = 197160.$$

Равновесие $10(\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}) + \text{PbS} = 7(\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}) + 4\text{SO}_2$ изучалось Шенком и Алберсом [183] и Шенком и Боркенштейном [184]. Для этой реакции:

$$\Delta C_p = 20,13 - 47,13 \cdot 10^{-3} T - 8,180 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H = 193300 + 20,13 T - 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,180 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta Z^\circ = 193300 - 46,36 T \lg T + 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

$$+ 4,090 \cdot 10^5 T^{-1} - 56,77 T;$$

$$\Delta H_{298} = 199950; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -145550.$$

Характеристика равновесия этой реакции приведена в табл. 146.

РАВНОВЕСИЕ

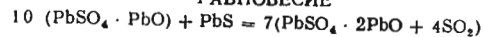


Таблица 146

| $t, ^\circ\text{C}$ | p_{SO_2} атм | Литературный источник | $t, ^\circ\text{C}$ | p_{SO_2} атм | Литературный источник |
|---------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------|
| 910 | $1,05 \cdot 10^{-2}$ | [184] | 1033 | $1,26 \cdot 10^{-1}$ | [183] |
| 966 | $4,84 \cdot 10^{-2}$ | [184] | 1040 | $1,79 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 988 | $3,92 \cdot 10^{-2}$ | [184] | 1053 | $1,80 \cdot 10^{-1}$ | [183] |
| 999 | $6,58 \cdot 10^{-2}$ | [184] | 1062 | $2,78 \cdot 10^{-1}$ | [183] |
| 1013 | $9,60 \cdot 10^{-2}$ | [184] | 1073 | $3,30 \cdot 10^{-1}$ | [183] |
| 1023 | $1,00 \cdot 10^{-1}$ | [183] | 1073 | $3,78 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 1024 | $1,29 \cdot 10^{-1}$ | [184] | 1083 | $4,5 \cdot 10^{-1}$ | [184] |
| 1033 | $1,35 \cdot 10^{-1}$ | [184] | | | |

Равновесие $13(\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}) + \text{PbS} = 10(\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}) + 4\text{SO}_2$ изучалось Шенком и Алберсом [183].

Для этой реакции:

$$\Delta C_p = 20,13 - 47,13 \cdot 10^{-3} T - 8,180 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H = 192600 + 20,13 T - 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,180 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta Z^\circ = 192600 - 46,36 T \lg T + 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

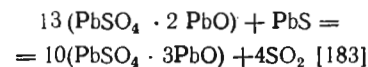
$$+ 4,090 \cdot 10^5 T^{-1} - 50,34 T;$$

$$\Delta H_{298} = 199250; \quad \Delta Z_{298}^\circ = 146860.$$

Характеристика равновесия этой реакции приведена в табл. 147.

Таблица 147

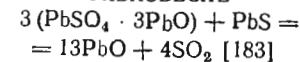
РАВНОВЕСИЕ



| $t, ^\circ\text{C}$ | p_{SO_2} атм | $t, ^\circ\text{C}$ | p_{SO_2} атм |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| 1043 | $7,76 \cdot 10^{-2}$ | 1073 | $1,70 \cdot 10^{-1}$ |
| 1043 | $8,42 \cdot 10^{-2}$ | 1073 | $1,64 \cdot 10^{-1}$ |
| 1052 | $1,07 \cdot 10^{-1}$ | 1083 | $1,97 \cdot 10^{-1}$ |
| 1052 | $1,04 \cdot 10^{-1}$ | 1083 | $2,00 \cdot 10^{-1}$ |
| 1063 | $1,36 \cdot 10^{-1}$ | 1083 | $2,05 \cdot 10^{-1}$ |
| 1063 | $1,30 \cdot 10^{-1}$ | 1083 | $1,99 \cdot 10^{-1}$ |
| 1073 | $1,68 \cdot 10^{-1}$ | 1088 | $2,25 \cdot 10^{-1}$ |

Таблица 148

РАВНОВЕСИЕ



| $t, ^\circ\text{C}$ | p_{SO_2} |
|---------------------|----------------------|
| 1053 | $8,29 \cdot 10^{-2}$ |
| 1053 | $1,01 \cdot 10^{-1}$ |
| 1063 | $1,01 \cdot 10^{-1}$ |
| 1072 | $1,26 \cdot 10^{-1}$ |
| 1073 | $1,22 \cdot 10^{-1}$ |
| 1073 | $1,26 \cdot 10^{-1}$ |
| 1083 | $1,53 \cdot 10^{-1}$ |
| 1083 | $1,63 \cdot 10^{-1}$ |

Данные для реакции $2(\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}) + 5\text{PbS} = 13\text{Pb}(\text{ж}) + 7\text{SO}_2$ были получены Шенком и Алберсом [183] и Шенком и Боркенштейном [184]:

$$\Delta C_p = 20,13 - 47,13 \cdot 10^{-3} T^2 - 8,180 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H = 215200 + 20,13 T - 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,180 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z^\circ = 215200 - 46,36 T \lg T + 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

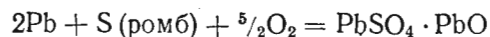
$$+ 4,090 \cdot 10^5 T^{-1} - 69,88 T;$$

$$\Delta H_{298} = 221850; \quad \Delta Z_{298}^\circ = 163640.$$

Характеристика равновесия реакции $3(\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}) + \text{PbS} = 13\text{PbO} + 4\text{SO}_2$ приведена в табл. 148.

Основные сульфаты свинца

Для реакции образования $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ из элементов



Келли [158] приводит следующие термодинамические характеристики:

$$\Delta C_p = -6,75 + 12,76 \cdot 10^{-3} T + 4,692 \cdot 10^5 T^{-2};$$

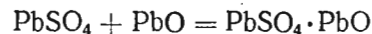
$$\Delta H = -275710 - 6,75 T + 6,38 \cdot 10^{-3} T^2 - 4,692 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z^\circ = -275710 + 15,55 T \lg T - 6,38 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,346 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta H_{298} = -278730;$$

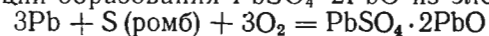
$$\Delta Z_{298}^\circ = -245160.$$

Для реакции образования $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ из сульфата свинца и окиси свинца



$$\Delta H_{298} = -7480; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -6440; \quad \Delta S_{298} = -3,5.$$

Для реакции образования $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ из элементов



$$\Delta C_p = -6,32 + 13,79 \cdot 10^{-3} T + 5,631 \cdot 10^5 T^{-2};$$

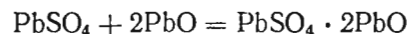
$$\Delta H = -329230 - 6,32 T + 6,90 \cdot 10^{-3} T^2 - 5,631 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z^\circ = -329230 + 14,55 T \lg T - 6,90 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-2,816 \cdot 10^5 T^{-1} + 95,19 T;$$

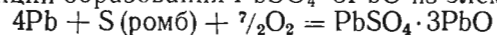
$$\Delta H_{298} = -332390; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -291680.$$

Для реакции образования $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ из сульфата и окиси свинца



$$\Delta H_{298} = -9150; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -7860; \quad \Delta S_{298} = -4,3.$$

Для реакции образования $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$ из элементов



$$\Delta C_p = -5,89 + 14,82 \cdot 10^{-3} T^2 + 6,570 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H = -382820 - 5,89 T + 7,41 \cdot 10^{-3} T^2 - 6,570 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z^\circ = -382820 + 13,56 T \lg T - 7,41 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-3,285 \cdot 10^5 T^{-1} + 122,47 T;$$

$$\Delta H_{298} = -386120; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -338070.$$

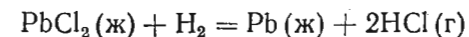
Для реакции образования $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$ из сульфата и окиси свинца $\text{PbSO}_4 + 3\text{PbO} = \text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$

$$\Delta H_{298} = -10890; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -9150; \quad \Delta S_{298} = -5,8.$$

§ 22. РЕАКЦИИ С ХЛОРИДАМИ СВИНЦА

Восстановление PbCl_2 водородом

Реакция восстановления жидкого хлорида свинца идет по уравнению:



и константа выражается формулой

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}}.$$

Багдасариан [187] изучил эту реакцию для температурного интервала 600—950° (табл. 149) и на основании своих данных составил уравнение изобарного потенциала:

$$\Delta Z^\circ = 37095 + 2,07 T \lg T - 0,00005 T^2 - 39,52 T.$$

Парравано и Мальквори [188] также изучали реакцию экспериментально. Полученные ими данные приведены в табл. 150, где a — объемный процент HCl (г), P — общее давление газа.

Таблица 149

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
 $\text{PbCl}_2 (\text{ж})$ ВОДОРОДОМ
(Багдасариан)

| Температура, °C | ΔZ | $\lg K_p$ | K_p |
|-----------------|------------|-----------|-------|
| 600 | +7868 | -1,976 | 0,011 |
| 700 | +4597 | -1,033 | 0,093 |
| 800 | +1350 | -0,2752 | 0,53 |
| 900 | -1870 | +0,3487 | 2,232 |
| 950 | -3502 | +0,6264 | 4,231 |

Таблица 150

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
 $\text{PbCl}_2 (\text{ж})$ ВОДОРОДОМ
(Парравано и Мальквори)

| Температура, °C | $K_p = \frac{p_a^2}{100-a}$ |
|-----------------|-----------------------------|
| 400 | 1,21 |
| 445 | 1,53 |
| 500 | 2,18 |

Таблица 151

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
 $\text{PbCl}_2 (\text{ж})$ ВОДОРОДОМ
(Еллинек и Улот)

| Температура, °C | $K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}}$ |
|-----------------|---|
| 560 | 0,08 |
| 650 | 0,20 |
| 760 | 0,57 |

Для той же реакции Еллинек и Улот [189] получили результаты, приведенные в табл. 151. На основании этих данных Еллинек и Улот подсчитали равновесные давления одноатомного и двухатомного хлора.

Уравнение ΔZ^0 для реакции $PbCl_2(ж) + H_2 = Pb(ж) + HCl$, составленное из уравнений ΔZ^0 реакций образования $PbCl_2(ж)$ и HCl , рекомендуемых в этом справочнике:

$$\Delta Z^0 = 48380 + 31,37 T \lg T - 0,44 \cdot 10^{-3} T^2 - 135,95 T.$$

Подсчитанные по этому уравнению изобарный потенциал и $\lg K_p$ для реакции восстановления $PbCl_2(ж)$ водородом следующие:

| $t, ^\circ C$ | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| ΔZ^0 | 16130 | 12550 | 8775 | 6520 | 3575 | 1175 | -2930 |
| $\lg K_p$ | 5,238 | 3,551 | 2,197 | 1,465 | 0,714 | 0,219 | 1,4974 |

Восстановление $PbCl_2$ окисью углерода

Белладен, Ноли и Соммарива [190] нашли, что суммарная реакция восстановления $PbCl_2$ окисью углерода соответствует уравнению:



Таблица 152
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
 $PbCl_2$ ОКИСЬЮ
УГЛЕРОДА

| Температура $^\circ C$ | K_p |
|---------------------------|----------------------|
| 650 | $0,52 \cdot 10^{-2}$ |
| 700 | $0,72 \cdot 10^{-2}$ |
| 750 | $0,98 \cdot 10^{-2}$ |

откуда

$$K_p = \frac{P_{COCl_2}}{P_{CO}}.$$

Найденные ими экспериментально значения K_p при разных температурах приведены в табл. 152.

В действительности схема реакции несколько сложнее: при указанных температурах CO отчасти распадается на C и CO_2 , последняя в свою очередь на CO и O_2 , реагирующие с $MeCl_2$:



откуда можно полагать, что реакция восстановления хлорида металла окисью углерода сводится в конечном итоге к восстановлению окисла металла. Можно получить уравнение ΔZ^0 для реакции $PbCl_2(ж) + CO = Pb(ж) + COCl_2$ путем использования уравнений ΔZ^0_{II} для реакции $CO + Cl_2 = COCl_2$

$$\Delta Z^0_{II} = -27106 + 34,07 T$$

и ΔZ^0_{III} для реакции $Pb(ж) + Cl_2 = PbCl_2(ж)$

$$\Delta Z^0_{III} = -90200 - 27,91 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 121,23 T.$$

$$\Delta Z^0_I = \Delta Z^0_{II} - \Delta Z^0_{III} = 63094 + 27,91 T \lg T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 - 87,16 T.$$

Из этого уравнения получаем:

| $t, ^\circ C$ | 650 | 700 | 750 |
|----------------|-------|-------|-------|
| ΔZ^0_I | 56306 | 56813 | 56843 |
| K_p | 17,02 | 12,88 | 12,14 |

Глава V

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛОВА И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 23. ОЛОВО МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Кристаллическая структура. По данным Бокия [1], серое олово α -Sn ($M=118,7$) имеет структуру типа A_4 — кубическая (типа алмаза). Количество атомов в элементарной ячейке 8. Параметр решетки $a=6,4912 \text{ \AA}$ [282].

Обычное белое олово β -Sn, устойчивое выше 18° , имеет структуру типа A_5 — тетрагональная. Количество атомов в элементарной ячейке 4. Параметры решетки при $20^\circ C$: $a_0=5,819 \text{ \AA}$, $c_0=3,1753 \text{ \AA}$. Ромбическое олово Sn (γ) устойчиво выше 161° . Матгюама оспаривает существование Sn (γ). Данные о превращении олова см. [18—31].

Плотность. Данные различных авторов, определявших плотность твердого олова [4—15], колеблются в пределах $5,56$ — $5,8466 \text{ г/см}^3$ для серого олова и $7,1835$ — $7,647 \text{ г/см}^3$ для белого олова. Справочник металлурга по цветным металлам [2] рекомендует следующие средние данные по плотности твердого олова при $15^\circ C$: $5,8466 \text{ г/см}^3$ для α -Sn и $7,2984 \text{ г/см}^3$ для β -Sn.

По данным Хогнесса [38] зависимость плотности жидкого олова от температуры выражается уравнением $d=7,01-0,00074(t-232)$. Данные, полученные другими авторами, приведены в табл. 153.

Н. Л. Покровский [283] установил зависимость плотности жидкого олова от температуры в интервале 250 — $550^\circ C$, согласующуюся с уравнением Хогнесса: $d=6,98-0,00074(t-250)$.

Температура плавления. По совокупности данных [45—57] следует принять для температуры плавления олова значение $231,9^\circ C$ ($505,1^\circ K$).

Температура плавления олова в зависимости от давления определяется уравнением [58] $t=230,61+0,003275 P$.

Таблица 153

ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО ОЛОВА

| Температура °С | Плотность г/см ³ | Литератур- ный источник | Температура °С | Плотность г/см ³ | Литератур- ный источник | Температура °С | Плотность г/см ³ | Литератур- ный источник |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 232 | { 6,988 | [12, 40] | 450 | 6,81 | [42, 43] | | { 6,69 | [40] |
| 250 | { 6,986 | [44] | 480 | 7,003 | [13] | 800 | { 6,637 | [41] |
| 270 | { 6,982 | [41] | 500 | 6,814 | [41] | | { 6,61 | [42, 43] |
| 270 | { 6,957 | [44] | | { 6,77 | [40] | 900 | { 6,578 | [41] |
| 300 | { 6,91 | [42, 43] | 600 | { 6,755 | [41] | | { 6,55 | [42, 43] |
| 320 | { 6,943 | [41] | | { 6,73 | [42, 43] | 1000 | { 6,56 | [40] |
| 350 | { 6,25 | [32] | 700 | { 6,695 | [41] | | { 6,49 | [42, 43] |
| | { 6,87 | [42, 43] | | { 6,67 | [42, 43] | 1100 | { 6,43 | [42, 43] |
| 400 | { 6,86 | [40] | | | | 1200 | { 6,4 | [42, 43] |
| | { 6,875 | [41] | | | | | | |

Давление насыщенного пара олова

Данные различных авторов по давлению насыщенного пара олова представлены в табл. 154 и 155. Выведенные на основе этих данных зависимости давления насыщенного пара олова от температуры приведены в табл. 156.

Таблица 154

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОЛОВА

| Температура, °С | Давление мм рт. ст. | Метод | Год | Литературный источник | |
|--------------------|------------------------|--------------------------------------|------|--------------------------|---------------|
| 730 | 0,0 ₅ 142 | В вакууме 1 · 10 ⁻⁶ мм | 1948 | [63] | |
| 812 | 0,0 ₄ 751 | | | | |
| 880 | 0,0 ₃ 173 | | | | |
| 890 | 0,0 ₃ 232 | | | | |
| 940 | 0,0 ₃ 301 | | | | |
| 977 | 0,0 ₄ 56 | По Кнудсену | 1928 | [64] | |
| 1010 | 0,001 | Вычислено по формуле автора | 1917 | [65] | |
| 1097 | 0,001 | По Кнудсену | 1928 | [64] | |
| 1130 | 0,01 | | | | |
| 1130 | 0,13 | | | | Точки кипения |
| 1151 | 0,00192 | | | | По Кнудсену |
| 1155 | 0,0031 | | | | » |
| 1215 | 0,00597 | | | | По Кнудсену |

Продолжение табл. 154

| Температура, °С | Давление мм рт. ст. | | Год | Литературный источник |
|--------------------|------------------------|---|-----------|--------------------------|
| 1270 | 0,1 | Вычислено | 1917 | [65] |
| 1275 | 0,0462 | По Кнудсену | 1953 | [286] |
| 1300 | 0,0215 | » | 1954 | [285] |
| 1327 | 2,9 | » | 1934 | [287] |
| 1360 | 9,5 | Точки кипения | 1913 | [66] |
| 1365 | 0,0611 | По Кнудсену | 1954 | [285] |
| 1440 | 1,0 | Вычислено | 1917 | [65] |
| 1440 | 0,266 | По Кнудсену | 1953 | [286] |
| 1480 | 0,671 | | | |
| 1527 | 13 | По Кнудсену | 1934 | [287] |
| 1660 | 10 | Вычислено | 1917 | [65] |
| 1727 | 46 | По Кнудсену | 1934 | [287] |
| 1850 | 50 | Вычислено | 1917 | [65] |
| 1827 | 78 | По Кнудсену | 1934 | [287] |
| 1940 | 100 | Вычислено | 1917 | [65] |
| 1970 | 101 | Точки кипения | 1910—1912 | [67—70] |
| 2005 | 126 | Точки кипения; измерено оптическим пирометром | 1919 | [71] |
| 2045 | 178 | То же | 1919 | [67—70] |
| 2100 | 262 | | | |
| 2160 | 372 | | | |
| 2190 | 485 | » | 1919 | [71] |
| 2195 | 502 | | | |
| 2200 | 760 | Точки кипения | 1908 | [72] |
| 2218 | 760 | Вычислено | 1920 | [73] |
| 2260 | 760 | То же | 1917 | [74] |
| 2270 | 755 | Точки кипения; измерено оптическим пирометром | 1919 | [71] |
| 2270 | 760 | То же | 1910—1912 | [67—70] |
| 2275 | 760 | | | |
| 2440 | 760 | Вычислено | 1910—1912 | [75] |

Таблица 155

СГЛАЖЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ОЛОВА [288]

| Температура °С | Давление мм рт. ст. | Температура °С | Давление мм рт. ст. | Температура °С | Давление мм рт. ст. |
|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|
| 1492 | 1 | 1855 | 40 | 2063 | 200 |
| 1634 | 5 | 1903 | 60 | 2169 | 400 |
| 1703 | 10 | 1968 | 100 | 2270 | 760 |
| 1777 | 20 | | | | |

Таблица 156
ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОЛОВА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Уравнение | Литературный источник |
|---|-----------------------|
| Твердое олово $\lg P_{mm} = -19050 T^{-1} + 8,22$ | [76] |
| Жидкое олово $\lg P_{mm} = -18680 T^{-1} + 7,5$ | [76] |
| $\lg P_{mm} = -14444 T^{-1} + 5,20$ | [77] |
| $\lg P_{mm} = -15100 T^{-1} + 8,83$ | [65] |
| $4,571 \lg P_{mm} = K - \frac{\varphi^*}{T}$ | [78] |
| $\lg P_{mm} = \frac{-\Delta Z_T^0}{4,57 T} + 2,88^{**}$ | [62] |
| $\lg P_{mm} = -16630 T^{-1} + 9,323$ | [138] |
| $\lg P_{mm} = -15500 T^{-1} - \lg T + 11,5$ | [289] |

* φ — теплота испарения (73 900 кал); $K = 29$.
** Точность уравнения 10%, при условии $\Delta Z_T^0 > 5 000$ кал.

Теплоемкость, теплота плавления и испарения

Истинная теплоемкость олова. Ряд авторов вычислил истинные теплоемкости при определенных температурах, пользуясь своими опытными величинами средних теплоемкостей.

Таблица 157

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЕРОГО ОЛОВА

| Температура, °К | Теплоемкость | | Год | Литературный источник | Температура, °К | Теплоемкость | | Год | Литературный источник |
|-----------------|--------------|---------|-------|-----------------------|-----------------|--------------|---------|------|-----------------------|
| | удельная | атомная | | | | удельная | атомная | | |
| 15,5 | 0,00505 | 0,599 | 1924 | [79] | 92,5 | 0,0372 | 4,42 | 1924 | [79] |
| 18,2 | — | 0,755 | | | 94,8 | — | 4,30 | 1914 | [80] |
| 22,3 | 0,0089 | 1,056 | | | 102,6 | — | 4,73 | 1924 | [79] |
| 26,8 | — | 1,375 | | | 194,9 | — | 5,66 | 1914 | [80] |
| 31,5 | — | 1,675 | | | 197,2 | — | 5,71 | | |
| 37,3 | — | 2,00 | | | 205,2 | — | 5,75 | | |
| 44,9 | 0,0199 | 2,36 | | | 248,4 | — | 5,86 | | |
| 52,3 | — | 2,80 | | | 256,4 | — | 5,88 | 1914 | [80] |
| 59,3 | — | 3,14 | | | 264,3 | — | 5,89 | | |
| 69,5 | — | 6,7 | | | 273,0 | — | 5,90 | | |
| 79,8 | 0,0319 | 3,80 | 283,7 | 0,0516 | 6,13 | 1924 | [79] | | |
| 87,3 | — | 4,07 | 288,1 | — | 5,91 | 1914 | [80] | | |

Некоторые методы, особенно при низких температурах, позволяют определить теплоемкость в столь малом интервале, что можно полученные величины (строго говоря, средние) считать за истинные теплоемкости. Все такие величины, а также вычисленные отдельными авторами, приведены в табл. 157 и 158.

Таблица 158

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ БЕЛОГО ОЛОВА

| Температура °К | Теплоемкость | | Год | Литературный источник | Температура °К | Теплоемкость | | Год | Литературный источник |
|----------------|--------------|---------|-------|-----------------------|----------------|--------------|---------|------|-----------------------|
| | удельная | атомная | | | | удельная | атомная | | |
| 9,60 | 0,00174 | 0,206 | 1924 | [79] | 96,21 | — | 5,26 | 1923 | [81] |
| 10,60 | — | 0,266 | | | 98,59 | — | 5,27 | | |
| 11,72 | — | 0,346 | | | 100,00 | — | 5,32 | | |
| 12,64 | — | 0,435 | | | 101,00 | 0,0450 | 5,34 | 1924 | [79] |
| 13,31 | 0,00402 | 0,477 | | | 101,1 | — | 5,40 | | |
| 22,4 | 0,0107 | 1,27 | | | 138,2 | 0,0467 | 5,52 | 1914 | [83] |
| 26,9 | — | 1,87 | | | 188,2 | — | 5,91 | 1903 | [84] |
| 32,7 | — | 2,48 | | | 194,9 | — | 6,20 | 1914 | [80] |
| 40,9 | — | 3,04 | | | 197,2 | — | 6,23 | | |
| 42,5 | — | 3,21 | | | 205,2 | — | 6,25 | | |
| 49,0 | — | 3,53 | 248,4 | — | 6,36 | | | | |
| 56,7 | — | 4,06 | 256,4 | — | 6,37 | | | | |
| 69,63 | 0,0385 | 4,57 | 264,3 | — | 6,38 | | | | |
| 70,00 | — | 4,59 | 273,0 | — | 6,39 | | | | |
| 72,39 | — | 4,64 | 273,2 | 0,0536 | 6,38 | 1913 | [85] | | |
| 75,11 | — | 4,74 | 286,3 | 0,0528 | 6,27 | 1924 | [79] | | |
| 77,71 | — | 4,83 | 288,1 | — | — | 1914 | [80] | | |
| 79,8 | 0,0390 | 4,64 | 291,2 | 0,0523 | 6,40 | 1900 | [87] | | |
| 80,00 | — | 4,87 | 298 | 0,0548 | 6,50 | 1923 | [81] | | |
| 80,34 | — | 4,88 | 301,2 | 0,0541 | 6,44 | 1914 | [83] | | |
| 84,00 | — | 4,98 | 333,2 | — | 6,57 | 1903 | [84] | | |
| 86,36 | 0,0422 | 5,01 | 348,2 | 0,0671 | 7,37 | 1926 | [90] | | |
| 87,3 | — | 4,87 | 371,2 | 0,0569 | 6,77 | 1913 | [85] | | |
| 88,9 | — | 5,07 | 373,2 | 0,0564 | 6,71 | 1900 | [87] | | |
| 90,00 | — | 5,11 | 373,2 | 0,0641 | 7,60 | 1926 | [90] | | |
| 91,26 | — | 5,15 | 423,2 | 0,0681 | 8,08 | | | | |
| 92,5 | 0,0439 | 5,21 | 448,2 | 0,0740 | 8,79 | | | | |
| 93,56 | — | 5,17 | 505,7 | 0,0589 | 7,0 | 1916 | [88] | | |
| 94,8 | — | 5,07 | 505,2 | 0,0662 | 7,88 | 1916 | [89] | | |

Для твердого олова данные большинства исследователей хорошо согласуются. Келли [92] рекомендует принять для белого олова при 273,1° величину истинной теплоемкости 6,36 кал/г-атом·град.

Кезом с сотрудниками в ряде работ [93, 94, 95] измерили теплоемкость олова от 1 до 20,2° К, обнаружив резкий скачок теплоемкости, сопровождающий явление сверхпроводимости; при охлаждении олова ниже 3,71° К удельная теплоемкость скачком возрастает от 0,0054 до 0,0078 кал/г·град.

Гудман [290] определил, что при 0,4° К электронная составляющая теплоемкости становится равной нулю, и теплоемкость олова определяется лишь теплоемкостью решетки.

Таблица 159
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОГО ОЛОВА

| Температура °К | Теплоемкость | | Год | Литератур- ный источник | Температура °С | Теплоемкость | | Год | Литератур- ный источник |
|-------------------|--------------|---------|--------|----------------------------|-------------------|--------------|---------|--------|----------------------------|
| | удельная | атомная | | | | удельная | атомная | | |
| 505 | 0,0615 | 7,32 | [1919] | [89] | 523 | 0,061 | 7,24 | | |
| 505 | 0,0581 | 6,9 | [1916] | [88] | 573 | 0,061 | 7,24 | | |
| 523 | 0,0580 | 6,9 | [1887] | | 623 | 0,061 | 7,24 | | |
| 1373 | 0,0758 | 9,02 | | [91] | 673 | 0,061 | 7,24 | | |
| 573 | 0,0520 | 6,17 | | | 723 | 0,061 | 7,24 | [1959] | [284] |
| 623 | 0,0520 | 6,17 | [1926] | | 773 | 0,061 | 7,24 | | |
| 723 | 0,0520 | 6,17 | | [90] | 823 | 0,061 | 7,24 | | |
| 823 | 0,0520 | 6,17 | | | 873 | 0,061 | 7,24 | | |
| 873 | 0,0520 | 6,17 | | | 923 | 0,061 | 7,24 | | |
| 513 | 0,061 | 7,24 | 1959 | [284] | 973 | 0,061 | 7,24 | | |

Таблица 160
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ОЛОВА*
ПО Г. М. БАРТЕНЕВУ

| Температура °С | Удельная теплоемкость кал/г·град | Температура °С | Удельная теплоемкость кал/г·град |
|-------------------|--|-------------------|--|
| 50 | 0,0551 | 200 | 0,0688 |
| 100 | 0,0580 | 231,5 | Макси- мальная |
| 150 | 0,0618 | 250 | 0,0600 |
| 166 | 0,0650 | 300 | 0,0592 |
| 185 | 0,0640 | 350 | 0,0584 |

* Олово содержало 0,1% Си и 0,06% других примесей.

Для жидкого олова (табл. 159) результаты измерения теплоемкостей различными авторами противоречивы. Умино [90] нашел для жидкого олова (как и для других жидких металлов) постоянство величины теплоемкости в пределах ошибки опыта.

Г. М. Бартнев обнаружил [97] резкое возрастание теплоемкости олова вблизи температуры плавления. По его же данным (табл. 160) наблюдается аномальное изменение теплоемкости при 166° С, что автор приписывает переходу β-Sn в γ-Sn.

Средняя теплоемкость олова. В табл. 161, 162 и 163 все опытные величины средних теплоемкостей расположены по возрастанию средних температур тех интервалов, в которых теплоемкости определены.

При небольших интервалах можно считать в первом приближении, что истинная теплоемкость равна средней в данном интервале (это допущение совершенно точно, если зависимость истинной теплоемкости от температуры линейная).

Таблица 161
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ
СЕРОВО ОЛОВА

| Пределы температур °С | Теплоемкость | | Год | Литератур- ный источник |
|-----------------------------|--------------|---------|------|----------------------------|
| | удельная | атомная | | |
| 0—15 | 0,050 | 6,00 | 1907 | [98] |
| 0—20 | 0,0496 | 5,91 | 1912 | [99] |
| 8—13 | 0,0493 | 5,85 | 1927 | [17] |

Таблица 162
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ БЕЛОГО ОЛОВА

| Пределы температур °С | | Теплоемкость | | Год | Литератур- ный источник | Пределы температур °С | | Теплоемкость | | Год | Литератур- ный источник |
|-----------------------------|------|--------------|---------|------|----------------------------|-----------------------------|-------|--------------|---------|------|----------------------------|
| от | до | удельная | атомная | | | от | до | удельная | атомная | | |
| -253 | -196 | 0,0286 | 3,41 | 1913 | [100] | 19 | 99 | 0,0551 | 6,56 | 1893 | [110] |
| -186 | -79 | 0,0486 | 5,78 | 1900 | [101] | 18 | 100 | 0,0556 | 6,62 | 1914 | [111] |
| -190 | 14 | 0,0530 | 6,29 | 1906 | [102] | 17,4 | 102 | 0,0552 | 6,55 | 1904 | [112] |
| -190 | 17 | 0,0488 | 5,81 | 1910 | [103] | 20 | 100 | 0,0556 | 6,60 | 1892 | [106] |
| -188 | 20 | 0,0502 | 5,97 | 1900 | [104] | 24 | 100 | 0,05453 | 6,47 | 1896 | [113] |
| -182 | 15 | 0,0499 | 5,94 | 1904 | [105] | 21 | 109 | 0,05506 | 6,53 | 1886 | [114] |
| -79 | 18 | 0,0518 | 6,16 | 1900 | [101] | 0 | 152 | 0,0555 | 6,59 | 1922 | [89] |
| -79 | 20 | 0,0541 | 6,42 | 1892 | [106] | 24 | 169 | 0,05716 | 6,78 | 1886 | [114] |
| 0 | 15 | 0,052 | 6,2 | 1914 | [80] | 23,2 | 164,9 | 0,05628 | 6,68 | 1904 | [112] |
| 0 | 20 | 0,0538 | 6,38 | 1912 | [99] | 15 | 180 | 0,0577 | 6,87 | 1904 | [105] |
| 13 | 18 | 0,0537 | 6,37 | 1927 | [17] | 0 | 101 | 0,0582 | 6,91 | 1922 | [89] |
| 0 | 85,5 | 0,0544 | 6,45 | 1919 | [89] | 16 | 197 | 0,05876 | 6,97 | 1886 | [114] |
| 0 | 100 | 0,0552 | 6,55 | 1922 | [107] | 100 | 115 | 0,05555 | 6,59 | 1895 | [115] |
| 0 | 100 | 0,055 | 6,53 | 1840 | [108] | 18 | 200 | 0,0582 | 6,93 | 1914 | [111] |
| 20 | 50 | 0,0558 | 6,62 | 1926 | [90] | 20 | 100 | 0,0579 | 6,89 | | |
| 0 | 100 | 0,05623 | 6,67 | 1847 | [109] | 20 | 150 | 0,0618 | 7,36 | 1926 | [90] |
| 17 | 100 | 0,0556 | 6,62 | 1910 | [103] | 20 | 200 | 0,0639 | 7,58 | | |

Уравнения теплоемкости олова в зависимости от температуры приведены в табл. 164. Уравнения Келли [92] приняты в ряде новых работ.

9 Я. И. Герасимов и др.

Таблица 163

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОГО ОЛОВА

| Пределы температуры, °С | Теплоемкость | | Год | Литературный источник |
|-------------------------|--------------|---------|------|-----------------------|
| | удельная | атомная | | |
| 250—350 | 0,0637 | 7,56 | 1848 | [116] |
| 550—625 | 0,030 | 3,56 | 1926 | [117] |
| 20—250 | 0,1212 | 14,28 | 1926 | [90]* |
| 20—300 | 0,1090 | 12,94 | | |
| 20—350 | 0,1009 | 11,98 | | |
| 20—400 | 0,0944 | 11,20 | | |
| 20—450 | 0,0897 | 10,65 | | |
| 20—500 | 0,0856 | 10,16 | | |
| 20—550 | 0,0824 | 9,78 | | |
| 20—600 | 0,0800 | 9,49 | | |

* Без учета теплоты плавления.

Таблица 164

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ ОЛОВА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Уравнение и пределы применения | Год | Литературный источник |
|--|------|-----------------------|
| Твердое: $c_p = 0,061293 - 0,024209482t + 0,0,163998t^2$ | 1886 | [118, 119, 91] |
| Твердое: $c_p = 0,05 + 0,044t$ | 1855 | [120] |
| Жидкое: (237,8—1100 °С): $c_p = 6,829 \cdot 10^{-3} + 2,99 \cdot 10^{-5} T + 1,639 \cdot 10^{-8} T^2$ | 1933 | [121] |
| Белое олово твердое (0—203 °С): $c_p = 0,05393 + 0,2285 \cdot 10^{-4} t + 0,45111 \cdot 10^{-7} t^2$ | 1932 | [122] |
| Твердое (273,1—504,9 °К): $c_p = 5,05 + 4,80 \cdot 10^{-3} T$ | 1934 | [92] |

Продолжение табл. 164

| Уравнение и пределы применения | Год | Литературный источник |
|---|------|-----------------------|
| Жидкое (504,9—1273 °К): $c_p = 6,6$ | 1934 | [92] |
| Твердое (298,1 — $T_{пл}$): $c_p = 5,04 + 4,5 \cdot 10^{-3} T$ | 1950 | [34] |
| Жидкое (231,9—1088 °С): $c_p = 7,12 - 3,42 \cdot 10^{-3} (t - 260,1) + 4,41 \cdot 10^{-6} (t - 260,1)^2$ | 1943 | [291] |
| Твердое (0—231,9 °С): $c_p = 6,34 + 0,352 \cdot 10^{-2} t^2$ | 1957 | [292] |
| Жидкое $c_p = 7,0$ | 1957 | [292] |
| Твердое (298° — $T_{пл}$): $c_p = 4,42 + 6,3 \cdot 10^{-3} T$ | 1958 | [289] |
| Жидкое ($T_{пл}$ — 1300 °К) $c_p = 7,3$ | 1958 | [289] |

Теплота превращения олова. Данные по теплотам превращения олова, полученные различными авторами, а также рекомендуемые справочниками, приведены в табл. 165 и на рис. 1.

Таблица 165

ТЕПЛОТА ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛОВА

| Вид превращения | Температура °С | Теплота превращения кал/г-атом | Автор | Литературный источник |
|--------------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| Sn (α) ↔ Sn (β) | Комнатная | 1133,6 | Мейер Бронстед Иванович | [142] [80] [296] |
| Sn (α) ↔ Sn (β) | | 532 | | |
| Sn (α) ↔ Sn (β) | | 535±8 (при 292 °К) | | |
| Рекомендованные значения | | | | |
| Sn (α) ↔ Sn (β) | 18 | 600 | Россини и др. | [33] |
| Sn (β) ↔ Sn (γ) | 202,8 | 2,8 | | |
| Sn (α) ↔ Sn (β) | 13 | 500±30 | Кубашеский и Эванс | [34] [289] |
| Sn (α) ↔ Sn (β) | 25 | 550±80 | | |

Бронстед [80], используя свои данные по теплоемкостям модификаций олова и теплоте превращения, составил уравнение для теплоты превращения $\text{Sn}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Sn}(\beta)$:

$$Q_p = 332,4 + 1,365 T - 4,37 \cdot 10^{-3} T^2 + 9,72 \cdot 10^{-6} T^3 - 8 \cdot 10^{-9} T^4.$$

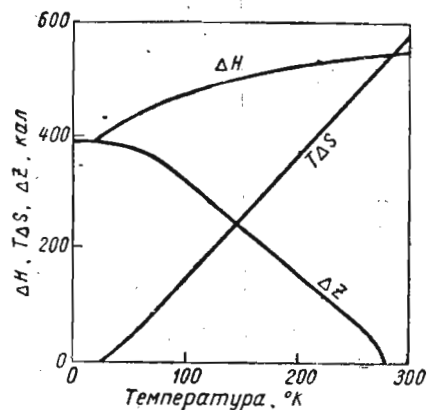


Рис. 1. Теплота, энтропия и изобарный потенциал превращения $\alpha\text{-Sn} \rightleftharpoons \beta\text{-Sn}$ по Прэтту [298]

Теплота плавления. Данные, полученные различными исследователями [89—91, 97, 109, 112, 117, 123, 125, 126, 129, 130, 132, 134, 135], колеблются в пределах 1,59—1,74 ккал/г-атом. Рекомендуемые величины теплоты плавления олова приведены в табл. 166.

Таблица 166

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОЛОВА

| $L_{пл}$, ккал/г-атом | Автор | Литературный источник |
|------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1,72±0,1 | Келли | [136] |
| 1,71 | | [35] |
| 1,69 | Брицке, Капустинский и др. | [33] |
| 1,69±0,03 | Россини и др. | [34, 289] |
| | Кубашевский и Эванс | |

Теплота испарения. Брицке, Капустинский и др. [35] рекомендуют $L_{исп} = 68$ ккал/г-атом (при 18° С); по Кубашевскому и Эвансу [289] $L_{исп} = 64,7$ ккал/г-атом (при 2750° С) и $L_{исп} = 70,2$ ккал/г-атом (при 25° С); по Стеллу и Синке [293] $L_{исп} = 69,4$ ккал/г-атом (при 2687° С).

Бон [294] рассчитал теплоту испарения олова при абсолютном нуле $L_{исп} = 62$ ккал/г-атом.

Энтальпия и энтропия олова. Функции Φ' и Φ''

Энтальпия. Величины энтальпии олова, полученные графическим интегрированием кривой теплоемкости, приведены в табл. 167.

Таблица 167

ЭНТАЛЬПИЯ БЕЛОГО И СЕРОГО ОЛОВА, кал/г-атом

| Температура, °К | Sn (α) | | Sn (β) | | Год | Литературный источник |
|-----------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|------|-----------------------|
| | C_p кал/г-атом | $H_T - H_0$ | C_p кал/г-атом | $H_T - H_0$ | | |
| 0 | 0 | -370,4 | 0 | 0 | 1914 | [80] |
| 50 | 2,66 | -364,4 | 3,66 | 84,6 | | |
| 100 | 4,68 | -121,8 | 5,36 | 316,4 | | |
| 150 | 5,50 | 133,8 | 5,97 | 602,2 | 1923 | [81] |
| 200 | 5,88 | 418,2 | 6,24 | 910,4 | | |
| 250 | 6,07 | 714,4 | 6,36 | 1228,2 | | |
| 273,1 | 6,10 | 853,1 | 6,40 | 1376,4 | | |
| 298,1 | 6,12 | 998,8 | 6,43 | 1538,8 | | |

В табл. 168 приведены значения энтальпий твердого и жидкого олова, полученные Келли [140] из его уравнений теплоемкости олова.

Таблица 168

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО ОЛОВА, кал/г-атом [140]

| T , °К | $H_T - H_{298,16}$ | T , °К | $H_T - H_{298,16}$ | T , °К | $H_T - H_{298,16}$ |
|----------------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------|--------------------|
| <i>Твердое олово</i> | | <i>Жидкое олово</i> | | 900 | 6040 |
| 350 | 340 | 505,1 | 3160 | 1000 | 6770 |
| 400 | 680 | 600 | 3850 | 1100 | 7500 |
| 450 | 1030 | 700 | 4580 | 1200 | 8230 |
| 500 | 1400 | 800 | 5310 | 1300 | 8960 |
| 505,1 | 1440 | | | | |

Энтропия. Величины энтропии олова, приведенные в табл. 169, получены графическим интегрированием кривой теплоемкости.

Таблица 169

ЭНТРОПИЯ ОЛОВА, кал/г-атом-град.

| Температура, °К | Sn (α) | | Sn (β) | | Год | Литературный источник |
|-----------------|---------------------|---------|---------------------|---------|------|-----------------------|
| | C_p кал/г-атом | S_T^0 | C_p кал/г-атом | S_T^0 | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1914 | [80] |
| 50 | 2,66 | 1,94 | 3,66 | 2,68 | | |
| 100 | 4,68 | 4,47 | 5,36 | 5,83 | 1924 | [79] |
| 150 | 5,50 | 6,52 | 5,97 | 8,12 | | |
| 200 | 5,88 | 8,32 | 6,24 | 9,91 | 1923 | [81] |
| 250 | 6,07 | 9,68 | 6,36 | 11,32 | | |
| 273,1 | 6,10 | 10,23 | 6,40 | 11,85 | | |
| 298,1 | 6,12 | 10,68 | 6,43 | 12,49 | | |

Основные современные справочники рекомендуют следующие совпадающие величины стандартной энтропии олова

Sn (α):

$$S_{298}^0 = 10,7 \pm 0,1 \text{ кал/моль-град};$$

Sn (β):

$$S_{298}^0 = 12,3 \pm 0,1 \text{ кал/моль-град};$$

Sn (γ):

$$S_{298}^0 = 40,24 \pm 0,01 \text{ кал/моль-град}.$$

Энтропии олова при различных температурах, рассчитанные Келли [140] по его уравнениям теплоемкостей, приведены в табл. 170.

Таблица 170

ЭНТРОПИЯ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО ОЛОВА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ кал/г-атом-град [140]

| T, °К | $S_T^0 - S_{298}$ | S_T^0 | T, °К | $S_T^0 - S_{298}$ | S_T^0 | T, °К | $S_T^0 - S_{298}$ | S_T^0 |
|---------------|-------------------|---------|--------------|-------------------|---------|-------|-------------------|---------|
| Твердое олово | | | Жидкое олово | | | 1000 | 12,03 | 24,33 |
| 350 | 1,05 | 13,35 | 505,1 | 7,05 | 19,35 | 1100 | 12,73 | 25,03 |
| 400 | 1,96 | 14,26 | 600 | 8,30 | 20,60 | 1200 | 13,36 | 25,66 |
| 450 | 2,78 | 15,08 | 700 | 9,43 | 21,73 | 1300 | 13,94 | 26,24 |
| 500 | 3,56 | 15,86 | 800 | 10,40 | 22,70 | | | |
| 505,1 | 3,64 | 15,94 | 900 | 11,26 | 23,56 | | | |

Термодинамические величины для олова в состоянии идеального одноатомного газа

Стелл и Синке [293] используя данные других авторов по давлениям насыщенного пара и энергетическим уровням газообразного олова, рассчитали энтропии и энтальпии газообразного олова, а также теплоты и изобарные потенциалы перехода из исходного состояния в состояние идеального одноатомного газа. Эти величины приводятся в табл. 171.

Таблица 171

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ОЛОВА
В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [293]

$$H_{298,16}^0 - H_0^0 = 1485 \text{ кал/г-атом}$$

| Температура °К | p кал/г-атом | $H_0^0 - H_{298,16}^0$ кал/г-атом | S_T^0 в. е. | Теплота и изобарный потенциал перехода из исходного состояния | |
|-------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------|---|----------------------------|
| | | | | ΔH^0 кал/г-атом | ΔZ^0 кал/г-атом |
| 298 | 5,08 | 0 | 40,27 | 72000 | 63667 |
| 300 | 5,09 | 9 | 40,28 | 71998 | 63613 |
| 400 | 5,47 | 535 | 41,79 | 71885 | 60839 |
| 500 | 6,05 | 1110 | 43,07 | 71710 | 58110 |
| 600 | 6,66 | 1747 | 44,22 | 69897 | 55719 |
| 1000 | 7,91 | 4735 | 48,01 | 69965 | 46275 |
| 1100 | 7,92 | 5527 | 48,77 | 70027 | 43902 |
| 2000 | 6,87 | 12200 | 53,23 | 70130 | 22403 |
| 2900 | 6,30 | 18089 | 55,67 | 69449 | 1328 |
| 3000 | 6,27 | 18717 | 55,89 | 0 | 0 |

М. Х. Карапетьянц [295] рассчитал по своему уравнению $\Delta Z_{298}^0 \approx A \Delta H_{298}^0 + B$ для газообразного олова $\Delta Z_{298}^0 = 62,72$ ккал/г-атом.

Теплота, изобарный потенциал и энтропия превращения олова

Изобарный потенциал превращения олова. Бронстед [80] получил следующее уравнение для изобарного потенциала превращения $\text{Sn}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Sn}(\beta)$:

$$\Delta Z^0 = 332,4 - 3,143 T \lg T + 4,37 \cdot 10^{-3} T^2 - 4,80 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,7 \cdot 10^{-9} T^4 + 5,677 T.$$

Это уравнение применимо в интервале 80—292° К. При температуре 60—80° К ход зависимости теплоемкостей от температуры резко изменяется, но ΔC_p постоянно. Для вычисления Q_p и ΔZ при температурах ниже 60° К Бронстед использовал функцию Дебая. Полученные им указанными путями величины изобарного потенциала превращения олова при различных температурах даны в табл. 172 (см. также на рис. 1).

Таблица 172

ТЕПЛОТЫ И ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕЛОГО ОЛОВА
В СЕРОЕ [80], кал

| $T, ^\circ\text{K}$ | Q_p | ΔZ° | $T, ^\circ\text{K}$ | Q_p | ΔZ° |
|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|------------------|
| 0 | 371 | 371 | 100 | 434 | 311 |
| 30 | 376 | 369 | 200 | 499 | 162 |
| 40 | 383 | 365 | 273 | 532 | 34 |
| 60 | 401 | 353 | 292 | 541 | 0 |
| 80 | 418 | 334 | | | |

Энтропия превращения олова. Используя рекомендованные величины теплоты превращения, получаем энтропии превращения олова, приведенные в табл. 173. Величина энтропии превращения $\text{Sn}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Sn}(\beta)$ удовлетворительно согласуется с разностью стандартных энтропий белого и серого олова, которая при 298° К составляет (по рекомендованным значениям) $1,6 \pm \pm 0,2$ кал/моль·град.

Таблица 173

ЭНТРОПИЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛОВА

| Вид превращения | $t, ^\circ\text{C}$ | Энтропия превращения кал/моль·град | Примечание |
|---|---------------------|---------------------------------------|--|
| $\text{Sn}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Sn}(\beta)$ | 18 | 2,1 | По Россини [33] |
| $\text{Sn}(\beta) \rightleftharpoons \text{Sn}(\gamma)$ | 202,8 | 0,004 | |
| $\text{Sn}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Sn}(\beta)$ | 13 | $1,75 \pm 0,25$ | |
| $\text{Sn}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Sn}(\beta)$ | 25 | $1,84 \pm 0,28$ | По Кубашевскому и Эвансу [34] То же |

Зависимость энтропии превращения олова от температуры см. также на рис. 1.

Энтропия плавления олова. Энтропию плавления олова вычисляют из теплоты плавления. Россини и др. [33], исходя

из теплоты плавления олова 1,69 ккал/моль, рекомендуют $\Delta S_{\text{пл}} = = 3,35$ кал/моль·град; А. Н. Крестовников [297] по совокупности работ рекомендует $\Delta S_{\text{пл}} = 3,3$ кал/моль·град.

Функции Φ' и Φ'' . Рассчитанные нами (по приведенным выше величинам энтальпии и энтропии) функции Φ' и Φ'' для белого олова приведены в табл. 174.

Таблица 174

ФУНКЦИИ Φ' И Φ'' ДЛЯ БЕЛОГО ОЛОВА, кал/г·атом·град

| $T, ^\circ\text{K}$ | Φ' | Φ'' | $T, ^\circ\text{K}$ | Φ' | Φ'' | $T, ^\circ\text{K}$ | Φ' | Φ'' |
|---------------------|---------|----------|---------------------|---------|----------|---------------------|---------|----------|
| <i>Твердое</i> | | | 500 | 10,00 | 13,06 | 800 | 14,14 | 16,06 |
| 273 | 6,81 | 12,43 | 505,1 (тв.) | 10,05 | 13,10 | 900 | 15,14 | 16,85 |
| 298 | 7,14 | 12,3 | | | | 1000 | 16,02 | 17,56 |
| 350 | 7,96 | 12,38 | <i>Жидкое</i> | | | 1100 | 16,82 | 18,21 |
| 400 | 8,70 | 12,56 | 505,1 (ж.) | 10,05 | 13,10 | 1200 | 17,52 | 18,90 |
| 450 | 9,38 | 12,79 | 600 | 11,72 | 14,19 | 1300 | 18,18 | 19,31 |
| | | | 700 | 13,00 | 15,18 | | | |

Данные по изобарному потенциалу испарения олова от 0 до 2000°К графически представлены в работе Эванса [62].

§ 24. СЕРНИСТОЕ ОЛОВО SnS

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления и кипения

Молекулярный вес SnS равен 150,77.

Тип структуры V_{29} [1, 299, 300]. Количество молекул в элементарной ячейке 4. Параметры решетки при 20° С $a=11,18$ кХ, $b=3,98$ кХ; $c=4,33$ кХ.

Справочники рекомендуют для плотности сернистого олова величину $5,08$ г/см³ [2], для температуры плавления 880° С [2, 33, 34] и для температуры кипения 1230° С [2].

Давление насыщенного пара

Давление насыщенного пара SnS, определенное А. А. Бенуни, А. А. Цейдлером [301], Ричардсом [302], Клайром, Шиблером и Солетом [303] и Хизао [304], представлены на рис. 2 и в табл. 175. Данные первых двух работ существенно отличаются от остальных. Величины, полученные А. А. Бенуни, А. А. Цейдлером (применявшими метод Кнудсена) и Ричардсом (использовавшим метод струи), хорошо сходятся, что позволяет считать их наиболее

лее надежными. В пределах от 936 до 1084° К давления насыщенного пара SnS, полученные Бенуни, Цейдлером и Ричардсом, описываются уравнением:

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{10470}{T} + 7,088.$$

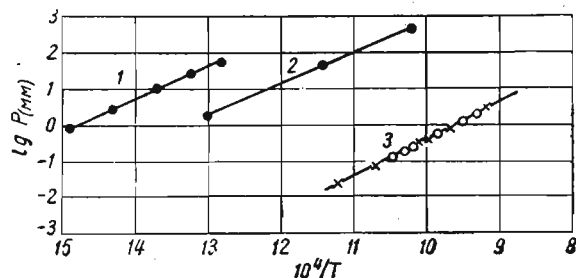


Рис. 2. Давление насыщенного пара SnS по данным различных авторов: 1 — Клайр, Шиблер, Солет [303]; 2 — Хизао [304]; 3 — Ричардс [302], Бенуни и Цейдлер [301]

Экстраполируя это уравнение, Ричардс рассчитал для SnS температуру кипения, равную 1210±5° С.

Кубашевский и Эванс [289] рекомендуют уравнение $\lg P_{\text{мм}} = -10460T^{-1} + 9,97$ и температуру кипения 1200°.

Таблица 175

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СУЛЬФИДА ОЛОВА

| Температура °С | lg P. (мм) | Год | Литературный источник | Температура °С | lg P. (мм) | Год | Литературный источник |
|----------------|------------|------|-----------------------|----------------|------------|------|-----------------------|
| 400 | -0,114 | 1954 | [304] | 617 | -1,754 | 1959 | [301] |
| 427 | 0,415 | | | 663 | -1,161 | | |
| 454 | 0,886 | | | 718 | -0,575 | | |
| 482 | 1,210 | | | 722 | -0,539 | | |
| 510 | 1,480 | | | 769 | -0,020 | | |
| | | | | 811 | 0,385 | | |

Теплоемкость, энтропия, энтальпия и функция Ф''

Теплоемкость. Данные различных авторов по теплоемкостям сернистого олова приведены в табл. 176 и 177.

Уравнение зависимости теплоемкости SnS от температуры, предложенное еще Реньо [154], принято и в современных справочниках:

$$C_p = 12,1 + 1,65 \cdot 10^{-3} T \quad (273 - 1153^\circ\text{K}).$$

Кубашевский и Эванс [289] рекомендуют

$$C_p = 8,53 + 7,48 \cdot 10^{-3} T + 0,9 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (2\%; \quad 298 - 875^\circ\text{K});$$

$$C_p = 9,78 + 3,74 \cdot 10^{-3} T \quad (1\%; \quad 875^\circ - T_{\text{пл}}).$$

Келли [140] предложил уравнение

$$C_p = 9,38 + 7,40 \cdot 10^{-3} T \quad (298 - 1000^\circ\text{K}).$$

Таблица 176

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ SnS

| Пределы температур. °С | Теплоемкость | | Год | Литературный источник |
|------------------------|--------------|----------|------|-----------------------|
| | удельная | молярная | | |
| 13—98 | 0,0836 | 12,63 | 1841 | [154] |
| 0—100 | 0,083 | 12,5 | 1936 | [155] |
| 0—500 | 0,086 | 12,95 | | |
| 0—600 | 0,088 | 13,25 | | |
| 0—700 | 0,093 | 14,00 | 1958 | [305] |
| 80—952 | 0,119 | 17,90 | | |

Таблица 177

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ SnS

| Температура °К | Теплоемкость | | Год | Литературный источник |
|----------------|--------------|----------|------|-----------------------|
| | удельная | молярная | | |
| 52,45 | 0,0315 | 4,762 | 1953 | [306] |
| 75,28 | 0,0440 | 6,623 | | |
| 80,00 | 0,0460 | 7,0±0,50 | 1959 | [307] |
| 104,47 | 0,0555 | 8,368 | 1953 | [306] |
| 125,28 | 0,0611 | 9,249 | | |
| 155,93 | 0,0670 | 10,13 | | |
| 176,12 | 0,0700 | 10,54 | | |
| 206,31 | 0,0725 | 10,95 | | |
| 226,05 | 0,0740 | 11,19 | | |
| 256,19 | 0,0760 | 11,45 | | |
| 276,36 | 0,0771 | 11,61 | | |
| 296,80 | 0,0778 | 11,77 | | |

Энтальпия. Для вычисления энтальпии SnS при повышенных температурах Келли [140] путем интегрирования уравнения теплоемкости получает

$$H_T - H_{298} = 9,38T + 3,70 \cdot 10^{-3} T^2 - 3126 \quad (5\%; \quad 298 - 1000^\circ\text{K}).$$

В табл. 178 приведены рассчитанные Келли величины $H_T - H_{298}$.

Орр и Христенсен [305] по результатам своих измерений составили следующие уравнения энтальпии сернистого олова:

$$H_T - H_{298,15} = 8,53 T + 3,74 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,90 \cdot 10^5 T^{-1} - 2540 \quad (0,2\%; \quad 298 - 875^\circ\text{K});$$

$$H_T - H_{298,15} = 9,78 T + 1,87 \cdot 10^{-3} T^2 - 2180 (0,2\%; 875 - 1153^\circ\text{K});$$

$$H_T - H_{298,15} = 17,90 T - 1510 (0,2\%; 1153 - 1250^\circ\text{K}).$$

Рассчитанные по последнему уравнению энтальпии и энтропии жидкого сернистого олова представлены в табл. 179.

Таблица 178

ЭНТАЛЬПИЯ СЕРНИСТОГО ОЛОВА [140]
кал/моль

| T, °K | $H_T - H_{298}$ | T, °K | $H_T - H_{298}$ |
|-------|-----------------|-------|-----------------|
| 400 | 1220 | 800 | 6730 |
| 500 | 2480 | 900 | 8320 |
| 600 | 3800 | 1000 | 9960 |
| 700 | 5210 | | |

Таблица 179
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ЖИДКОГО
SnS [305]

| T, °K | $H_T - H_{298}$ кал/моль | $S_T - S_{298}$ кал/моль·град |
|-------|-----------------------------|----------------------------------|
| 1153 | 19 130 | 24,41 |
| 1200 | 19 970 | 25,13 |
| 1250 | 20 860 | 25,85 |

Энтропия. В. А. Киреев [308] методом сравнения рассчитал $S_{298} = 18,2 \pm 1,5$.

Исходя из исследований теплоемкости сульфида олова, проведенных Б. К. Веселовским в интервале 79—300°, Брицке, Капустинский и др. [35] рекомендуют $S_{298} = 18,59 \pm 0,6$. Кубашевский и Эванс [289] рекомендуют $S_{298} = 18,4 \pm 0,2$.

Кинг и Тодд [306], исходя из найденных ими теплоемкостей, рассчитали $S_{298} = 18,4 \pm 0,2$.

Для газообразного SnS Келли [156] рекомендует $S_{298} = 57,9 \pm 0,3$.

Таблица 180
ЭНТРОПИЯ СЕРНИСТОГО ОЛОВА [140]
кал/моль·град

| T, °K | $S_T - S_{298}$ | S_T° |
|-------|-----------------|-------------|
| 400 | 3,52 | 22,11 |
| 500 | 6,33 | 24,92 |
| 600 | 8,73 | 27,32 |
| 700 | 10,90 | 29,49 |
| 800 | 12,93 | 31,52 |
| 900 | 14,80 | 33,39 |
| 1000 | 16,53 | 35,12 |

Таблица 181
ВЕЛИЧИНЫ ФУНКЦИИ Ф"
ДЛЯ СЕРНИСТОГО ОЛОВА

| T, °K | Ф" |
|-------|-------|
| 400 | 19,09 |
| 500 | 19,96 |
| 600 | 20,98 |
| 700 | 22,04 |
| 800 | 23,10 |
| 900 | 24,15 |
| 1000 | 25,16 |

Келли [140] рассчитал энтропии сернистого олова при различных температурах, исходя из своего уравнения для теплоемкости SnS (табл. 180).

Функция Ф". В табл. 181 приведены значения функции Ф" для сернистого олова, вычисленные из данных Келли [140] по энтальпии и энтропии SnS.

Теплота превращения и плавления, энтальпия
и энтропия газообразного SnS

Орр и Христенсен [305] обнаружили при 875° С превращение из низкотемпературной (α) в высокотемпературную (β) модификацию сернистого олова; превращение сопровождается тепловым эффектом, равным 160 ккал/моль.

Брицке, Капустинский и др. [35], по данным Веселовского, предлагают величину $4,46 \pm 0,5$ ккал/моль для теплоты плавления SnS. Келли [136] считает, что теплота плавления находится в пределах 3,6—5,6 ккал/моль. Орр и Христенсен [305] измерили теплоту плавления SnS равной 6,55 ккал/моль.

Принимая SnS при 298,16° К за идеальный газ с молекулярным весом 150,77, Келли [140] рекомендует следующие уравнения для зависимости теплоемкости и энтальпии от температуры (точность 0,5%; интервал температур 298—2000° К):

$$C_p = 8,83 + 0,08 \cdot 10^{-3} T - 0,55 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$H_T - H_{298,15} = 8,83 T + 0,04 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,55 \cdot 10^5 T^{-1} - 2821.$$

Полученные Келли по этим уравнениям величины представлены в табл. 182.

Таблица 182
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО SnS [140]

| Температура °K | $H_T - H_{298,16}$ кал/моль | $S_T - S_{298,16}$ кал/моль·град | Температура °K | $H_T - H_{298,16}$ кал/моль | $S_T - S_{298,16}$ кал/моль·град |
|----------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 400 | 855 | 2,47 | 1000 | 6105 | 10,46 |
| 500 | 1710 | 4,37 | 1200 | 7880 | 12,08 |
| 600 | 2580 | 5,96 | 1400 | 9660 | 13,45 |
| 700 | 3455 | 7,31 | 1600 | 11440 | 14,64 |
| 800 | 4335 | 8,48 | 1800 | 13225 | 15,62 |
| 900 | 5220 | 9,52 | 2000 | 15010 | 16,63 |

Теплота образования, давление диссоциации и изобарный потенциал образования SnS

Теплота образования SnS. Стандартные теплоты образования сернистого олова в современных справочниках следующие (в ккал/моль):

| | |
|---|------------|
| Бричке, Капустинский и др. [35] | 18,2 |
| Россини и др. [33] | 18,6 |
| Кубашевский и Эванс [289] | 25,1 ± 1,2 |

Из констант равновесия Ричардс [302] вычислил теплоту образования SnS при 25° С равной 24,34 ккал/моль.

Давление диссоциации SnS. В табл. 183 приведены данные по давлению диссоциации сернистого олова, полученные различными авторами при изучении восстановления SnS водородом.

Бричке и Капустинский [158] составили следующее уравнение, отвечающее удовлетворительно их опытным данным по восстановлению SnS:

$$\lg P_s = -\frac{15430}{T} + 8,10.$$

Графически температурная зависимость давления диссоциации SnS представлена в книге А. Н. Вольского [160].

Таблица 183
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ SnS

| Температура °К | Давление диссоциации | lg P _{at} | Литературный источник |
|----------------|------------------------|--------------------|-----------------------|
| 783 | 0,0 ₁₀ 1219 | -10,914 | 158 |
| 788,2 | 0,0 ₁₀ 174 | -10,76 | 157 |
| 882 | 0,0 ₀ 1706 | -9,368 | 159 |
| 903,2 | 0,0 ₀ 640 | -9,2 | 157 |
| 980 | 0,0 ₀ 2032 | -7,692 | 158 |
| 1096 | 0,0 ₀ 1137 | -5,944 | 158 |
| 1196 | 0,0 ₀ 159 | -4,534 | 158 |

Изобарный потенциал образования SnS. Вычисленный из давления диссоциации (по данным Бричке и Капустинского) изобарный потенциал образования SnS из жидкого олова и газообразной серы характеризуется следующими величинами:

| | | | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| t, °С | 510 | 609 | 707 | 823 | 923 |
| ΔZ, кал/моль | -78 100 | -75 560 | -68 900 | -59 520 | -49 540 |

М. Х. Карапетьянц [295] рассчитал стандартный изобарный потенциал образования ΔZ⁰₂₉₈ = -18 240 кал/моль. Ричардс [302] из констант равновесия при восстановлении SnS водородом рассчитал ΔZ⁰₂₉₈ = -24 190 ± 700 кал/мол.

Россини и др. [33] рекомендуют ΔZ⁰₂₉₈ = -19700 кал/моль.

§ 25. ДВУСЕРНИСТОЕ ОЛОВО SnS₂

Кристаллическая структура, плотность и теплоемкость

Молекулярный вес 182,83 [309]. Тип структуры [1, 299] С₆. Количество молекул в элементарной ячейке 1. Параметры решетки: a = 3,639 κХ; c = 5,868 κХ.

Плотность. Данные различных авторов [144, 145, 147], определявших плотность SnS₂, колеблются в пределах 4,42—4,60 г/см³. Рекомендованное значение плотности 4,51 г/см³[2].

Теплоемкость. По данным Реньо [154], средняя теплоемкость SnS₂ в пределах 12—85° С составляет 0,1193 кал/г·град, или 21,85 кал/моль·град.

Истинная теплоемкость SnS₂ при низких температурах приведена в табл. 184.

Таблица 184

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ SnS₂ [306]

| Температура °К | Теплоемкость | | Температура °К | Теплоемкость | |
|----------------|--------------|---------|----------------|--------------|---------|
| | удельная | мольная | | удельная | мольная |
| 52,75 | 0,0226 | 4,139 | 206,63 | 0,0812 | 14,87 |
| 74,92 | 0,0351 | 6,407 | 226,53 | 0,0839 | 15,38 |
| 105,07 | 0,0517 | 9,435 | 257,06 | 0,0876 | 16,02 |
| 124,72 | 0,0605 | 11,02 | 276,28 | 0,0895 | 16,39 |
| 155,79 | 0,0709 | 12,92 | 296,54 | 0,0915 | 16,76 |
| 176,14 | 0,0760 | 13,85 | | | |

Реньо [154] по своим данным составил уравнение зависимости теплоемкости двусернистого олова от температуры:

$$C_p = 20,5 + 4,00 \cdot 10^{-3} T \quad (273 - 873^\circ\text{К}).$$

Кубашевский и Эванс [289] рекомендуют уравнение

$$C_p = 15,51 + 4,20 \cdot 10^{-3} T \quad (2\%; 298 - 1000^\circ\text{К}).$$

Диссоциация, теплота и изобарный потенциал образования SnS₂. Энтальпия и энтропия SnS₂. Функции Ф' и Ф''

Диссоциация, теплота и изобарный потенциал образования SnS₂. По данным И. С. Волынского и Н. Н. Севрюкова [163], при диссоциации SnS₂ последовательно образуются Sn₂S₃ и SnS; при этом температуры начала диссоциаций следующие: для 2SnS₂ ⇌ Sn₂S₃ + 1/2 S₂ — 520° С, для Sn₂S₃ ⇌ 2SnS + 1/2 S₂ — 640° С.

Давление диссоциации высших сульфидов олова измерялось Я. И. Герасимовым, Е. В. Кругловой и Н. Д. Розенблюм [253]. Вычисленные ими из давлений диссоциации теплоты образования высших сульфидов из жидкого олова и паров двухатомной серы составляют:

$$Q_p = -\Delta H = 51500 \text{ кал/моль (SnS}_2\text{)},$$

$$Q_p = -\Delta H = 85500 \text{ кал/моль (Sn}_2\text{S}_3\text{)}.$$

Н. Н. Севрюков [310] измерил следующие давления паров S₂ при термической диссоциации SnS₂:

| | | | | |
|------------------------------------|---------|----------|---------|---------|
| t, °C | 350 | 400 | 450 | 500 |
| lg P _{S₂} (мм) | -14,024 | -11,9914 | -9,7424 | -8,1824 |

Эти данные описываются уравнением

$$\lg P_{S_2} \text{ (мм)} = -\frac{19280}{T} + 16,66.$$

Вычисленные Н. Н. Севрюковым [310] из давлений диссоциации стандартные изобарные потенциалы образования высших сульфидов составляют:

$$\Delta Z_{298}^\circ = -47552 \text{ кал/моль (SnS}_2\text{)},$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -64561 \text{ кал/моль (Sn}_2\text{S}_3\text{)}.$$

Кубашевский и Эванс [289] рекомендуют стандартную теплоту образования SnS₂:

$$\Delta H_{298}^\circ = -40,0 \pm 4,0 \text{ ккал/моль}.$$

Энтальпия и энтропия SnS₂. Опп и Христенсен [305] по своим данным составили уравнение энтальпии SnS₂:

$$H_T - H_{298} = 15,51 \cdot T - 2,10 \cdot 10^{-3} T^2 - 4800 \text{ (0,2\%; 298 — 1000°K)}.$$

Вычисленные по этому уравнению энтальпии, а также энтропии SnS₂ S₂₉₈ принимается равной 20,9 по Кингу и Тодду [306] приведены в табл. 185.

Таблица 185

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ SnS₂

| T, °K | H _T - H ₂₉₈ кал/моль | S _T - S ₂₉₈ кал/моль·град | S _T ^o кал/моль·град |
|-------|---|--|--|
| 400 | 1740 | 5,02 | 25,92 |
| 600 | 5250 | 12,12 | 33,02 |
| 800 | 8930 | 17,41 | 38,31 |
| 1000 | 12810 | 21,73 | 42,63 |

Таблица 186

ФУНКЦИЯ Ф" для SnS₂,
кал/моль·град

| T, °K | Ф" |
|-------|-------|
| 400 | 21,57 |
| 600 | 24,37 |
| 800 | 27,15 |
| 1000 | 29,82 |

Функция Ф" для двусернистого олова. Рассчитанные по данным табл. 185 значения функции Ф" представлены в табл. 186.

§ 26. ОКИСЬ ОЛОВА SnO

Кристаллическая структура, плотность, давление пара

Молекулярный вес 134,70 [309]. Тип структуры В₁₀, тетрагональная [164, 299]. Число молекул, приходящихся на ячейку, 2. Параметры решетки при 20° С: a = 3,796 кХ; c = 4,816 кХ.

Данные о плотности окиси олова [165—168] колеблются в пределах 5,959—6,60 г/см³. Рекомендуемое значение плотности SnO—6,446 г/см³ (по М. П. Славинскому [3]).

По данным Мотта [55], температура кипения SnO составляет 1000°. Графически зависимость давления насыщенного пара SnO от температуры дана в книге А. Н. Вольского [169]. В. К. Веселовский [208] методом Кнудсена измерил давление насыщенного пара SnO в смеси с SnO₂ и Sn (табл. 187) и описал его уравнением: lg P_(мм) = -15217 T⁻¹ - 1,91 lg T - 0,062 · 10⁻³ T + 0,16 · 10⁵ T⁻² + 17,63.

Бруер [170] для окиси олова в смеси с SnO₂ и Sn дает следующие значения давления насыщенного пара SnO:

| | | |
|-------|------------------|------|
| T, K | 1300 | 1800 |
| P, ат | 10 ⁻³ | 1 |

По данным Платтева и Мейера [311] давление паров SnO описывается уравнением

$$\lg P_{(мм)} = -13160 T^{-1} + 10,775.$$

Шпандау и Ульрих определили температуру кипения SnO равной 1425°С [312].

Теплоемкость, энтальпия и энтропия

Теплоемкость. Величины истинной теплоемкости SnO, по данным Миллара [171], представлены в табл. 188.

Для средней теплоемкости Келли [231] предложил следующее уравнение:

$$\bar{C}_p = 9,55 + 3,50 \cdot 10^{-3} T.$$

Это уравнение рассчитано на интервал 298—1273° К и рекомендуется в современных справочниках с точностью 5%.

10 Я. И. Герасимов и др.

Таблица 187
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА SnO
[208]

| Температура | | lg P _(мм) |
|-------------|--------|----------------------|
| °C | °K | |
| 721,7 | 994,8 | 4,708 |
| 747,3 | 1020,4 | 4,992 |
| 763,0 | 1036,1 | 3,273 |
| 795,1 | 1068,2 | 3,673 |
| 838,0 | 1111,1 | 2,154 |
| 854,0 | 1127,1 | 2,403 |
| 892,9 | 1166,0 | 2,745 |

Таблица 188

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ SnO [171]

| Температура °К | Теплоемкость кал/моль | Температура °К | Теплоемкость кал/моль | Температура, °К | Теплоемкость кал/моль |
|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|
| 69,6 | 4,067 | 140,8 | 7,594 | 230,2 | 9,917 |
| 73,0 | 4,300 | 156,9 | 8,145 | 251,3 | 10,17 |
| 81,7 | 4,910 | 181,7 | 8,856 | 268,3 | 10,24 |
| 93,3 | 5,432 | 193,5 | 9,172 | 284,3 | 10,51 |
| 108,1 | 6,251 | 209,7 | 9,536 | 292,5 | 10,52 |
| 125,0 | 6,975 | | | | |

Энтропия. Миллар [171] вычислил энтропию SnO путем графического интегрирования кривой теплоемкости и нашел $S_{298} = 13,86$ кал/град.

Келли [156], по данным Миллара, рекомендует $S_{298,16} = 13,5 \pm 0,3$ кал/град.; при этом $S_{63,1}^0 = 2,07$ кал/град.

Для газообразной SnO Россини и др. [33] и Келли [156] рекомендуют, соответственно, $S_{298}^0 = 54,98$ кал/моль·град и $S_{298}^0 = 55,46 \pm 0,1$ кал/моль·град.

Принимая SnO при 298,16° К за идеальный газ с молекулярным весом 134,70, Келли [140] рекомендует следующие уравнения для зависимости теплоемкости и энтальпии от температуры:

$$C_p = 8,42 + 0,32 \cdot 10^{-3} T - 0,84 \cdot 10^{-5} T^{-2},$$

$$H_T - H_{298} = 8,42 T + 0,16 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,84 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 2806.$$

(точность уравнения 0,5% в интервале 298—2000°).

Величины энтальпий и энтропий, полученные Келли по этим уравнениям, представлены в табл. 189.

Таблица 189

ЭНТРОПИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ ГАЗООБРАЗНОЙ SnO [140]

| Температура °К | $H_T - H_{298}$ кал/моль | $S_T - S_{298}$ кал/моль·град | Температура °К | $H_T - H_{298}$ кал/моль | $S_T - S_{298}$ кал/моль·град |
|-------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 400 | 790 | 2,28 | 1000 | 5875 | 9,99 |
| 500 | 1605 | 4,09 | 1200 | 7625 | 11,59 |
| 600 | 2435 | 5,61 | 1400 | 9390 | 12,95 |
| 700 | 3280 | 6,91 | 1600 | 11055 | 14,12 |
| 800 | 4140 | 8,06 | 1800 | 12930 | 15,17 |
| 900 | 5005 | 9,08 | 2000 | 14705 | 16,10 |

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования SnO

Теплота образования SnO. Данные различных авторов, определявших теплоту образования SnO, колеблются в пределах 60 700—70 700 кал/моль [161, 162, 172—174, 256]. По Коулину [313] для SnO $\Delta H_{298}^0 = -68 350 \pm 50$. У него даны значения ΔH до 1300° К. У Бруера и Мастика [239] дана таблица для теплоты образования от 298 до 2000° К. Рекомендованные значения для теплоты образования окиси олова (в ккал/моль):

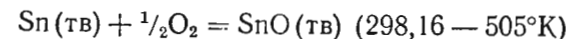
| | |
|---------------------------------|------------|
| Россини и др. [33] | 68,4 |
| Брицке, Капустинский и др. [35] | 67,9 |
| Кубашевский и Эванс [289] | 68,4 ± 0,3 |

Энтропия образования SnO. Приняв для энтропий Sn (β) и O₂ величины $S_{298} = 12,3$ и $S_{298} = 49,2$ (Льюис) и для энтропии SnO величину 13,5, получаем для энтропии образования $\Delta S = -23,4$.

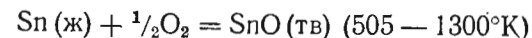
Изобарный потенциал образования SnO. Результаты вычислений у различных авторов колеблются в пределах минус 61 332—63 321 кал/моль [121, 174, 255, 313, 295]. По Хэмфри и О'Бриен [327] для SnO $\Delta Z_{298}^0 = -61 400 \pm 600$. Рекомендованные значения ΔZ^0 (в ккал/моль):

| | |
|--------------------|-------|
| Россини и др. [33] | -61,5 |
| Бруер [170] | -62,1 |

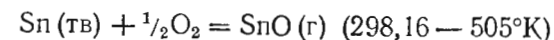
Коулин [313], используя величины теплот образования, полученные в работах других авторов, и результаты измерений равновесия, составил следующие уравнения для изобарного потенциала образования SnO:



$$\Delta Z_1^0 = -68600 - 3,57 T \lg T + 1,65 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,10 \cdot 10^5 T^{-1} + 32,59 T;$$



$$\Delta Z_2^0 = -69670 + 3,06 T \lg T - 1,50 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,10 \cdot 10^5 T^{-1} + 18,39 T;$$



$$\Delta Z_3^0 = -1000 - 0,97 T \lg T + 3,24 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,32 \cdot 10^5 T^{-1} - 17,41 T;$$



$$\Delta Z_4^0 = -2070 + 5,66 T \lg T + 0,09 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,32 \cdot 10^5 T^{-1} - 31,62 T.$$

Вычисленные по этим уравнениям величины ΔZ_T° приведены в табл. 190.

Таблица 190
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ SnO [313], кал

| Температура, °К | $-\Delta Z_1^\circ$ | $-\Delta Z_2^\circ$ | $-\Delta Z_3^\circ$ | $-\Delta Z_4^\circ$ | Температура, °К | $-\Delta Z_1^\circ$ | $-\Delta Z_2^\circ$ | $-\Delta Z_3^\circ$ | $-\Delta Z_4^\circ$ |
|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 298 | 61400 | — | 6500 | — | 1100 | — | 41050 | — | 17800 |
| 400 | 59050 | — | 8400 | — | 1200 | — | 38450 | — | 18900 |
| 500 | 56750 | — | 10100 | — | 1300 | — | 35900 | — | 20100 |
| 505 | 56600 | — | 10200 | — | 1400 | — | — | — | 21200 |
| 600 | — | 54100 | — | 11500 | 1500 | — | — | — | 22300 |
| 700 | — | 51450 | — | 12800 | 1600 | — | — | — | 23400 |
| 800 | — | 48800 | — | 14100 | 1700 | — | — | — | 24500 |
| 900 | — | 46200 | — | 15400 | 1800 | — | — | — | 25500 |
| 1000 | — | 43600 | — | 16600 | 1900 | — | — | — | 26600 |
| | | | | | 2000 | — | — | — | 27600 |

§ 27. ДВУОКИСЬ ОЛОВА SnO_2

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, давление паров, коэффициент расширения

Молекулярный вес SnO_2 равен 150,7 [309]. Тип структуры C_4 . На элементарную ячейку приходится 2 молекулы. Координационное число 11. Параметры решетки при 20° С: $a = 4,737 \text{ \AA}$, $c = 3,185 \text{ \AA}$.

Плотность. Величины плотности двуокиси олова различного происхождения, определенные многочисленными авторами при разных условиях [144, 175—195], колеблются в пределах 6,160—7,044 г/см³.

Для металлургических расчетов плотность двуокиси олова, полученной прокаливанием (аморфной) можно принимать равной 7,0096 г/см³, а плотность касситерита (кристаллического) — 6,95 г/см³ [3].

Температура плавления. Согласно данным Н. Н. Мурача [196], двуокись олова при нагревании в цирконовом тигле до 1750° еще не плавится, а лишь спекается. Н. Н. Мурач считает, что температура плавления SnO_2 составляет около 2000°. По данным Сильвермана и др. [315], касситерит плавится при температуре 1625°.

Давление насыщенного пара. Полученные Файзером [314] давления пара SnO_2 представлены графически на рис. 3.

Обработав данные Файзера, В. К. Веселовский [208] составил уравнение

$$\lg P_{(мм)} = -28800 T^{-1} + 16,5.$$

Коэффициент расширения SnO_2 . По М. А. Славинскому [3] коэффициент линейного расширения кристаллической двуокиси олова равен $\alpha = 4 \cdot 10^{-6}$.

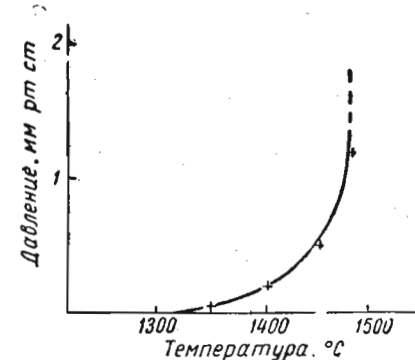


Рис. 3. Давление насыщенного пара SnO_2 по Файзеру [314]

Теплоемкость, теплота превращения и плавления, энтропия, энтальпия и функция Φ''

Теплоемкость. Истинная и средняя теплоемкости двуокиси олова приведены в табл. 191 и 192.

Таблица 191
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ SnO_2

| Температура, °К | Мольная теплоемкость | Год | Литературный источник |
|---|--|------|-----------------------|
| 1500 1000 | 18,45 17,40 | 1936 | [202] |
| 71,8 75,2 79,3 84,8 93,8 103,6 118,2 126,0 142,2 154,6 181,8 202,7 215,5 271,6 273,4 287,2 289,4 298,2 | 3,087 3,323 3,619 3,995 4,532 5,242 6,165 6,621 7,442 8,103 9,319 10,18 11,05 12,02 12,15 12,30 12,41 12,57 | 1929 | [171] |

Капустинский, Зильберман и Веселовский [202], основываясь на значениях $C_p = 12,75$ для 300° К (по Миллару), $C_p = 17,40$ для 1000° К и $C_p = 18,45$ для 1500° К (оба последних значения — из высокотемпературных измерений авторов),

Таблица 192
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ SnO_2

| Пределы температур, °С | Теплоемкость | | Год | Литературный источник |
|------------------------|--------------|---------|------|-----------------------|
| | удельная | мольная | | |
| 16—17 | 0,0894 | 13,47 | 1854 | [200] |
| 0—100 | 0,0931 | 14,03 | 1831 | [201] |
| 16—98 | 0,09326 | 14,06 | 1841 | [154] |

предложили следующее уравнение зависимости теплоемкости SnO₂ от температуры:

$$C_p = 17,874 + 1,929 \cdot 10^{-3} T - 4,649 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (2\%, \quad 273 - 1496^\circ\text{K}).$$

Келли [140], исходя из более поздних данных по высокотемпературным свойствам металлов и их соединений, предлагает уравнение

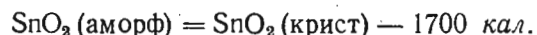
$$C_p = 17,66 + 2,40 \cdot 10^{-3} T - 5,16 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (3\%, \quad 298 - 1500^\circ\text{K}).$$

Это уравнение рекомендуют Кубашевский и Эванс [289].

Теплоты полиморфных превращений SnO₂. Лященко [206] указывает на полиморфные превращения двуокиси олова: первое — при 703° К, второе — при 813° К. Согласно этим данным Брицке, Капустинский и др. [35] рекомендуют следующие значения теплот превращений: для 703° К $\Delta H^0 = -0,45$ ккал/моль; для 813° К $\Delta H^0 = -0,30$ ккал/моль.

Россини и др. [33] указывают лишь на первое превращение, причем дают для него более низкую температуру 683° К. Вычисленные ими $\Delta H_{683}^0 = -0,45$ ккал/моль и $\Delta S_{683}^0 = -0,66$ ккал/моль.

Славинский [3] приводит тепловой эффект превращения двуокиси олова из аморфного состояния в кристаллическое:



Теплота плавления. Френкель и Снипишский [205] определили теплоту плавления двуокиси олова, равной 1660 ккал/моль. Это значение соответствует температуре плавления 1625° С. Поскольку, согласно новым данным, температура плавления SnO₂ более высокая, теплота плавления, видимо, должна иметь другое значение.

Энтальпия. Келли [140] предложил следующее уравнение для энтальпии SnO₂:

$$H_T - H_{298,16} = 17,66 T + 1,20 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,16 \cdot 10^5 T^{-1} - 7103.$$

Вычисленные Келли по этому уравнению значения энтальпии приведены в табл. 193.

Таблица 193
ЭНТАЛЬПИЯ SnO₂ [140],
кал/моль

| Т, °К | $H_T - H_{298}$ | Т, °К | $H_T - H_{298}$ |
|-------|-----------------|-------|-----------------|
| 400 | 1510 | 1000 | 12210 |
| 500 | 3100 | 1100 | 14190 |
| 600 | 4780 | 1200 | 16210 |
| 700 | 6550 | 1300 | 18260 |
| 800 | 8390 | 1400 | 20340 |
| 900 | 10280 | 1500 | 22440 |

Энтропия. На основании данных Миллара [171] по теплоемкости SnO₂ в интервале 71—290° К Келли [156] принимает величину стандартной энтропии двуокиси олова, равной $S_{298,16}^0 = 12,5 \pm 0,3$. При этом $S_{70,8}^0 = 1,38$. Эта величина рекомендуется современными справочниками (Брицке, Капустинский и др. [35], Россини и др. [33]).

Таблица 194
ЭНТРОПИЯ ДВУОКИСИ ОЛОВА [140]
кал/моль · град

| Т, °К | $S_T^0 - S_{298}^0$ | S_T^0 | Т, °К | $S_T^0 - S_{298}^0$ | S_T^0 |
|-------|---------------------|---------|-------|---------------------|---------|
| 400 | 4,34 | 16,84 | 1000 | 20,38 | 32,88 |
| 500 | 7,88 | 20,38 | 1100 | 22,27 | 34,77 |
| 600 | 10,95 | 23,45 | 1200 | 24,03 | 36,53 |
| 700 | 13,68 | 26,18 | 1300 | 25,67 | 38,17 |
| 800 | 16,13 | 28,63 | 1400 | 27,21 | 39,71 |
| 900 | 18,35 | 30,85 | 1500 | 28,66 | 41,16 |

Платтеев и Мейер [311] из равновесий рассчитали $S_{298}^0 = 11,6$ и из давления пара $S_{298}^0 = 11,1$.

Келли [140] рассчитал энтропию двуокиси олова при различных температурах, исходя из своего уравнения теплоемкости для SnO₂ (см. табл. 194). Эти данные хорошо сходятся с значениями энтропии SnO₂, рассчитанными В. К. Веселовским [208] по уравнению теплоемкости SnO₂, предложенному Капустинским, Зильберманом и Веселовским [202].

Функция Φ'' . Вычисленные нами значения функции Φ'' для двуокиси олова (по данным табл. 193 и 194) приведены в табл. 195.

Таблица 195
ФУНКЦИЯ Φ'' ДЛЯ SnO₂
кал/моль · град

| Т, °К | Φ'' | Т, °К | Φ'' | Т, °К | Φ'' | Т, °К | Φ'' |
|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|
| 400 | 13,07 | 700 | 16,80 | 1000 | 20,67 | 1300 | 24,12 |
| 500 | 14,18 | 800 | 18,58 | 1100 | 21,87 | 1400 | 25,16 |
| 600 | 15,50 | 900 | 19,45 | 1200 | 23,00 | 1500 | 26,16 |

Теплота образования SnO₂

Данные различных авторов по теплоте образования двуокиси олова колеблются в пределах 137 800—139 800 ккал/моль [161, 162, 171, 203, 258, 259]. По Коулину [313] для SnO₂ $\Delta H_{298}^0 =$

= -138 800 ± 150. У Коулина дана таблица ΔH_T⁰ до 2000° К. Для металлургических расчетов теплоту образования SnO₂ можно принимать равной 138,7 ккал/моль [289].

Приняв для теплоемкости Sn и SnO₂ уравнения Келли, для ΔH₂₉₈ число -138500 кал и для теплоты плавления олова величину 1720 кал/моль, Ланге [204] составил следующие уравнения для теплот образования:

Таблица 196

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ SnO₂ при различных температурах, кал

| Температура, °С | -Q _{P,1} | -Q _{P,2} |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| 25 | 138500 | 140220 |
| 100 | 138470 | 140270 |
| 200 | 138425 | 140170 |
| 400 | 138270 | 139790 |
| 600 | 138080 | 139260 |
| 800 | 137850 | 138410 |
| 1000 | 137590 | 137250 |

Энтропия и изобарный потенциал образования, давление диссоциации SnO₂

Энтропия образования SnO₂. Для реакции Sn(тв) + O₂ = SnO₂(тв) Ланге [204], исходя из стандартных энтропий металла, кислорода и двуокиси, принимает ΔS₂₉₈ = -49,06 кал/моль·град.

Изобарный потенциал образования SnO₂. Для реакции образования SnO₂ из твердого олова и газообразного кислорода при комнатной температуре изобарный потенциал вычислен Милларом и Майером. Из теплового эффекта и абсолютных энтропий (Миллар [171]) ΔZ₂₉₈ = -123 540 кал/моль. Из электродвижущих сил (Майер [174]) ΔZ₂₉₈ = -123 200 ± 400 кал/моль.

По формуле типа ΔZ₂₉₈⁰ ≈ AΔH₂₉₈⁰ + B (М. Х. Карапетьянц [295]) ΔZ₂₉₈⁰ = -125 560 кал/моль. Вычисленный из равновесий (Платтеев и Мейер [311]) ΔZ₂₉₈⁰ = -123 900 ± 100 кал/моль. По Хэмфри и О'Бриен [327] ΔZ₂₉₈⁰ = -124 250 ± 250.

Рекомендованные значения изобарного потенциала образования SnO₂: ΔZ₂₉₈ = -124,2 ккал/моль. (Россини и др. [33]), ΔZ₂₉₈ = -123,8 ккал/моль (Ланге [204]).

Ланге [204], исходя из выведенных им уравнений для теплот образования SnO₂ и данных по равновесию SnO₂ + 2CO и SnO₂ + 2H₂ (см. гл. VI), предложил следующие уравнения изо-

$$\begin{aligned} \text{Sn (тв)} + \text{O}_2 &= \text{SnO}_2 \text{ (тв)} \\ Q_{P,1} &= -138920 + 0,62 T + \\ &+ 0,30 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,64 \cdot 10^5 T^{-1}; \\ \text{Sn (ж)} + \text{O}_2 &= \text{SnO}_2 \text{ (ж)} \\ Q_{P,2} &= -140470 - 0,93 T + \\ &+ 2,70 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,64 \cdot 10^5 T^{-1}. \end{aligned}$$

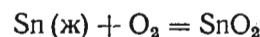
В табл. 196 представлены вычисленные по этим уравнениям значения для теплоты образования SnO₂.

барных потенциалов образования SnO₂ в зависимости от температуры:

$$\begin{aligned} \text{Sn (тв)} + \text{O}_2 &= \text{SnO}_2 \text{ (тв)} \\ \Delta Z_1^{\circ} &= 138920 - 1,43 T \lg T - 0,30 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,32 \cdot 10^5 T^{-1} - \\ &- 53,74 T; \\ \text{Sn (ж)} + \text{O}_2 &= \text{SnO}_2 \text{ (тв)} \\ \Delta Z_2^{\circ} &= -140470 + 2,14 T \lg T - 2,70 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ &+ 0,32 \cdot 10^5 T^{-1} + 48,36 T. \end{aligned}$$

В табл. 197 приведены вычисленные по этим уравнениям значения ΔZ_T⁰ для двуокиси олова. С ними хорошо сходятся величины ΔZ_T⁰, рассчитанные по уравнениям, выведенным Коулином [313].

Давление диссоциации SnO₂. Давление диссоциации может быть вычислено из изобарного потенциала образования SnO₂:



Ниже приведено давление диссоциации SnO₂, вычисленное из величин ΔZ, полученных по уравнению Ланге:

| | | | |
|---|--------|--------|--------|
| Температура, °С | 600 | 800 | 1000 |
| lg p _{O₂} (ат.) | -23,83 | -17,62 | -12,81 |

При комнатной температуре давление диссоциации SnO₂ с образованием твердого олова равно 3,24 · 10⁻⁹¹ ат (вычислено из изобарного потенциала образования SnO₂ Миллара и Майера).

По вычислениям из рекомендованных величин ΔZ₂₉₈ получаем следующие давления диссоциации SnO₂ при 298° К (в ат.):

| | |
|------------------------------|--------------------------|
| Россини и др. [33] | 6,61 · 10 ⁻⁹² |
| Ланге [204] | 1,32 · 10 ⁻⁹¹ |

А. Н. Вольский [160] на основе обобщения данных различных авторов составил график зависимости давления диссоциации SnO₂ от температуры.

Более поздние расчеты Капустинского и Грановской [207] дают меньшие значения давления диссоциации, а именно:

| | | | | |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Температура, °С | 600 | 800 | 1000 | 1200 |
| p _{O₂} (ат.) | 1,455 · 10 ⁻⁴⁰ | 1,026 · 10 ⁻⁴⁰ | 5,063 · 10 ⁻²⁷ | 6,606 · 10 ⁻¹⁵ |

Таблица 197
ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
ОБРАЗОВАНИЯ SnO₂
[204], кал/моль

| Температура, °С | -ΔZ ₁ ⁰ | -ΔZ ₂ ⁰ |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 25 | 123880 | 124620 |
| 100 | 120360 | 120360 |
| 200 | 116340 | 114530 |
| 400 | 105680 | 104990 |
| 600 | 95490 | 94880 |
| 800 | 86900 | 86540 |
| 1000 | 76580 | 74820 |

В. К. Веселовский [208] установил парциальные давления SnO, Sn и SnO₂ в реакции восстановления касситерита окисью углерода при высоких температурах (табл. 198).

Таблица 198
ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ SnO, Sn и SnO₂
[208]

| Температура °С | Давление, мм рт. ст. | | | Температура °С | Давление, мм рт. ст. | | |
|----------------|----------------------|--------------------|----------------------|----------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| | SnO | Sn | SnO ₂ | | SnO | Sn | SnO ₂ |
| 727 | 4·10 ⁻⁴ | — | — | 1227 | 22 | 2·10 ⁻² | 2·10 ⁻³ |
| 827 | 8·10 ⁻³ | — | — | 1327 | 81 | 0,095 | 3·10 ⁻² |
| 927 | 0,1 | 3·10 ⁻⁵ | — | 1427 | 253 | 0,39 | 0,46 |
| 1027 | 0,8 | 4·10 ⁻⁴ | 2,5·10 ⁻⁶ | 1527 | 710 | 1,4 | 2,9 |
| 1127 | 6,7 | 4·10 ⁻³ | 8·10 ⁻⁵ | 1535 | 760 | — | — |

§ 28. ДВУХЛОРИСТОЕ ОЛОВО SnCl₂

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, давление насыщенного пара

Молекулярный вес SnCl₂ равен 189,61 [309]. Количество молекул в элементарной ячейке 8. Параметры решетки при 20° С: $a=6,61 \text{ \AA}$, $b=9,34 \text{ \AA}$, $c=9,98 \text{ \AA}$ [164, 300].

Плотность. Данные различных авторов по плотности SnCl₂ приведены в табл. 199.

Таблица 199
ПЛОТНОСТЬ ДВУХЛОРИСТОГО ОЛОВА

| Плотность г/см ³ | t, °С | Год | Литературный источник | Плотность г/см ³ | t, °С | Год | Литературный источник |
|-----------------------------|-------|------|-----------------------|---|-------|------|-----------------------|
| <i>Твердое</i> | | | | <i>Газообразное (плотность по водороду)</i> | | | |
| 3,952 | 25 | 1923 | [209] | 8,76— | 639 | 1888 | [213] |
| 3,950 | 25 | 1926 | [210] | 8,34 | 790,2 | | |
| | | | | 8,57 | | | |
| | | | | 8,49 | | | |
| | | | | 8,26 | | | |
| | | | | 7,7 | | | |
| | | | | 7,08 | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| <i>Жидкое</i> | | | | | | | |
| 3,367 | 245 | 1917 | [212] | | | | |
| 3,310 | 290 | | | | | | |
| 3,241 | 345 | | | | | | |
| 3,174 | 398,7 | | | | | | |
| | | | | | | | |

Зависимость плотности жидкого двухлористого олова от температуры определена уравнениями, приведенными в табл. 200. Предпочтение следует отдать уравнению Клемма [210], охватывающему почти весь температурный интервал существования жидкого SnCl₂.

Таблица 200
УРАВНЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ SnCl₂ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Интервал температур °С | Уравнение | Год | Литературный источник |
|------------------------|---------------------------------|------|-----------------------|
| 278—556 | $d = 3,39 - 0,00120(t - 245)$ | 1926 | [210] |
| 307—480 | $d = 3,298 - 0,001253(t - 300)$ | 1917 | [212] |

Температура плавления. Данные различных авторов [214—220], определявших температуру плавления двухлористого олова, колеблются в пределах 239—250° С. Современные справочные издания [3, 33, 34] рекомендуют принимать температуру плавления SnCl₂, равной 247° С.

Давление насыщенного пара. Величины давления насыщенного пара SnCl₂, измеренные рядом исследователей, пользовавшихся различными методами, представлены в табл. 201. Сглаженные величины давления пара приведены в табл. 202.

Таблица 201
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА SnCl₂

| Температура °С | Давление пара мм рт. ст. | Метод | Год | Литературный источник |
|----------------|--------------------------|-------------|------|-----------------------|
| 371,4 | 7,6 | Статический | 1925 | [221] |
| 372,7 | 10,2 | | | |
| 427,1 | 25,0 | | | |
| 447,8 | 56,4 | | | |
| 478 | 80,2 | | | |
| 499,4 | 116,6 | | | |
| 518,0 | 153,4 | | | |
| 536,2 | 205,3 | | | |
| 554,6 | 275,5 | | | |
| 563,1 | 346,9 | | | |
| 579,1 | 422,2 | | | |
| 596,6 | 537,5 | | | |
| 601,2 | 570 | | | |
| 607,5 | 620,0 | | | |

Продолжение табл. 201

| Температура °C | Давление паров мм. рт. ст. | Метод | Год | Литературный источник |
|-------------------|----------------------------------|--|------|--------------------------|
| 617,5 | 706,3 | } Статический | 1925 | [221] |
| 622,8 | 760 | | | |
| 626,2 | 797,8 | | | |
| 633,9 | 882,0 | | | |
| 641 | 972,4 | | | |
| 603,2 | 760 | Точка кипения | 1895 | [222] |
| 606 | 760 | Точка кипения по воздушному термометру | 1892 | [223] |
| 606,2 | 760 | Точка кипения для препаратов — образцов | 1900 | [224] |
| 607,7 | 754 | } Точка кипения измерена воздушным термометром | 1888 | [213] |
| 604,5 | 762,5 | | | |

Таблица 202
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА SnCl₂
(по сводке Бруера [316])

| Температура °C | Давление ат |
|-------------------|------------------|
| 247 | 10 ⁻⁴ |
| 302 | 10 ⁻³ |
| 382 | 10 ⁻² |
| 652 | 1 |

Кубашевский и Эванс [34] рекомендуют для температурной зависимости давления насыщенного пара двуххлористого олова следующее уравнение:

$$\lg P \text{ (мм)} = -6350 T^{-1} - 5,03 \lg T + 24,68,$$

которое применимо в интервале температур от точки плавления до точки кипения. По этому уравнению температура кипения SnCl₂ составляет 652° С.

Теплоемкость, теплота и энтропия плавления и испарения, теплота и изобарный потенциал образования SnCl₂

Теплоемкость. По данным Реньо [154], средняя теплоемкость SnCl₂ в интервале 20—99° равна 0,1016 кал/г·град, или 19,26 кал/моль·град.

Реньо [154] предложил уравнение зависимости теплоемкости двуххлористого олова от температуры:

$$C_p = 16,2 + 9,26 \cdot 10^{-3} T,$$

которое описывает теплоемкости SnCl₂ в интервале 273—520° К. Это уравнение рекомендуется современными справочниками [34, 35] с точностью 5%.

По Келли [140] для SnCl₂ (тв)

$$C_p = 16,2 + 9,26 \cdot 10^{-3} T$$

(уравнение приближенное; 273—520° К),
для SnCl₂ (ж) $C_p = 24$

(оценка Фихте [230] по правилу Келли).

Теплота и энтропия плавления. Келли [136] из бинарных систем SnCl₂—CdCl₂, SnCl₂—NaCl, SnCl₂—CuCl₂ и SnCl₂—SbCl₃ рассчитал теплоту плавления двуххлористого олова $L_{пл} = 3050$ кал/моль. Энтропия плавления составляет (по Россини и др. [33]) $\Delta S = 5,8$ кал/моль·град.

Теплота испарения. Рекомендованные значения для теплоты испарения в точке кипения (в ккал/моль).

| | |
|---------------------------------|--|
| Брицке, Капустинский и др. [35] | 20,74 (623°С) |
| Россини и др. [33] | 21,0 (623°С) |
| Кубашевский и Эванс [34, 289] | 19,5 ± 2,0 (652°С); 25,8 ± 3 (25°С) |

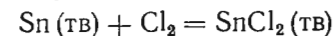
Энтропия испарения по Кубашевскому и Эвансу [34] составляет $\Delta S = 23$ кал/моль·град (при 652° С).

Энтропия SnCl₂. Энтропия SnCl₂ по расчетам Фихте [230] из энтропий реакций с SnCl₂ $S_{298}^0 = 31,44$. Кубашевский и Эванс [34] рекомендуют значение стандартной энтропии SnCl₂ $S_{298} = 32,5 \pm 2,0$ кал/моль·град.

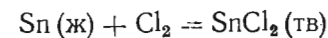
Теплота образования SnCl₂. Рекомендуемые значения стандартной теплоты образования (в ккал/моль):

| | |
|---------------------------------|------------------|
| Брицке, Капустинский и др. [35] | —81,1 (для 18°С) |
| Россини и др. [33] | —83,6 |
| Кубашевский и Эванс [34, 289] | —83,6 ± 1,5 |

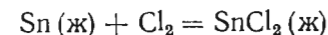
Фихте [230], используя уравнения Келли по теплоемкостям Sn (тв), Sn (ж) и SnCl₂, а также теплоту образования SnCl₂ по Томсону (80790 кал/моль), теплоты образования ионов Sn²⁺ и Cl⁻ по Д'Ансу и Лаксу [328] и данные Келли [136, 231] по ионным энтропиям и испарению, составил следующие уравнения для различных реакций образования SnCl₂:



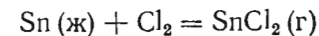
$$Q_p = -81820 + 2,87 T + 1,95 \cdot 10^{-3} T^2;$$



$$Q_p = -83370 + 1,32 T + 4,35 \cdot 10^{-3} T^2;$$



$$Q_p = -83120 + 9,12 T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2;$$

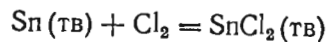


$$Q_p = -53420 - 0,88 T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2.$$

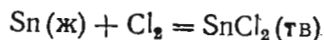
Изобарный потенциал образования SnCl_2 . Фихте [230] из своего уравнения температурной зависимости ΔZ для реакции $\text{Sn (тв)} + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_2 \text{ (тв)}$ (см. ниже) дает значение стандартного изобарного потенциала образования двухлористого олова $\Delta Z_{298}^0 = -70\,610 \text{ кал/моль}$. Он же из электродвижущих сил вычисляет величину $\Delta Z_{928}^0 = -71\,128 \text{ кал/моль}$.

М. Х. Карапетьянц [295] по своей формуле типа $\Delta Z_{298}^0 \approx A\Delta H_{298}^0 + B$ рассчитал $\Delta Z_{298}^0 = -73\,900 \text{ кал/моль}$.

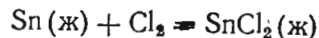
Основываясь на измерениях равновесия реакций $\text{Cd (ж)} + \text{SnCl}_2 \text{ (ж)} = \text{CdCl}_2 \text{ (ж)} + \text{Sn (ж)}$ и $\text{Pb (ж)} + \text{SnCl}_2 \text{ (ж)} = \text{PbCl}_2 \text{ (ж)} + \text{Sn (ж)}$, проведенных Кербером и Ольсеном [232], а также пользуясь данными по э. д. с. и теплотой испарения в точке кипения по Келли [136], Фихте [230] вывел следующие уравнения изобарного потенциала образования SnCl_2 в зависимости от температуры:



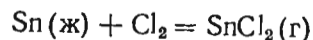
$$\Delta Z^0 = -81820 - 6,61 T \lg T - 1,95 \cdot 10^{-3} T^2 + 154,56 T;$$



$$\Delta Z^0 = -83370 - 3,04 T \lg T - 4,35 \cdot 10^{-3} T^2 + 49,19 T;$$



$$\Delta Z^0 = -83120 - 21,00 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 95,08 T;$$



$$\Delta Z^0 = -53420 + 2,00 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 - 5,98 T.$$

Кубашевский и Эванс [34] рекомендуют упрощенные уравнения зависимости изобарного потенциала образования SnCl_2 от температуры (табл. 203).

Таблица 203

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОБРАЗОВАНИЯ SnCl_2 [34, 289]

| Реакция образования SnCl_2 | Уравнение | Точность % | Температурный интервал, °С |
|--|--------------------------------|------------|----------------------------|
| $\text{Sn}_{\text{(тв)}} + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_{2\text{(тв)}}$ | $\Delta Z^0 = -83350 + 32,3 T$ | 3 | 238—520 |
| $\text{Sn}_{\text{(ж)}} + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_{2\text{(ж)}}$ | $\Delta Z^0 = -79600 + 25,1 T$ | 5 | 520—925 |
| $\text{Sn}_{\text{(ж)}} + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_{2\text{(г)}}$ | $\Delta Z^0 = -59100 + 2,9 T$ | 5 | 925—1200 |

§ 29. ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОЕ ОЛОВО SnCl_4

Плотность, температура плавления, давление насыщенного пара

Плотность. Данные различных авторов, определявших плотность SnCl_4 , приведены в табл. 204. Рекомендованное значение плотности при $20^\circ \text{ d} = 2,226 \text{ г/см}^3$ [2].

Таблица 204

ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО SnCl_4

| Плотность, г/см^3 | Температура, °С | Год | Литературный источник |
|---|-----------------|---------|-----------------------|
| <i>Твердое SnCl_4</i> | | | |
| 2,723 | -79 | 1931 | [233] |
| 2,857 | -195 | | |
| 2,90 | -273 | | |
| <i>Жидкое SnCl_4</i> | | | |
| 2,229 | 20/4 | 1867 | [234] |
| 2,2788 | 0/4 | 1876—80 | [235] |
| 2,2328 | 20/4 | | |
| 2,26 | — | 1907 | [236] |
| 2,279 | 16,2 | 1905 | [237] |

Юнг [238] определял плотность жидкого и парообразного четыреххлористого олова в интервале $0—270^\circ$ через каждые 10° ; по его данным плотность жидкого SnCl_4 изменяется от $2,27875 \text{ г/см}^3$ при 0° C до $1,4219 \text{ г/см}^3$ при 270° , а плотность парообразного SnCl_4 соответственно от $0,09$ до $0,182 \text{ г/см}^3$.

Температура плавления. В основных справочниках [33—35] рекомендуется температура плавления SnCl_4 равная минус 33° C .

Давление насыщенного пара. В табл. 205 приведены данные различных авторов по давлению насыщенного пара SnCl_4 .

Для выражения температурной зависимости давления насыщенного пара SnCl_4 существует ряд уравнений:

1) Юнг [238] подобрал коэффициенты в формуле Био. Вычисленные по его формуле значения отклоняются от опытных данных (его же) при малых температурах от 2 до 5%, при больших от 1 до 2%:

$$\lg P = 1,194840 + 4,813149 \alpha t - 2,848932 \beta t,$$

$$\lg \alpha = 0,0326212, \quad \lg \beta = 1,99631718.$$

Таблица 205

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА SnCl₄

| Температура, °C | Давление мм рт. ст. | Состояние | Метод | Год | Литературный источник |
|-----------------|---------------------|-------------------|---------------------------|-----------|-----------------------|
| -69,7 | 0,145 | Твердое | Статический | 1913 | [244] |
| -65,3 | 0,225 | | | | |
| -56,8 | 0,504 | | | | |
| -50,1 | 0,925 | | | | |
| -10 | 2,78 | Жидкое | Статический | 1910 | [238] |
| 0 | 5,53 | | | | |
| +10 | 10,33 | | | | |
| 20 | 18,58 | | | | |
| 22,5 | 26,50 | | | | |
| 40 | 50,82 | | | | |
| 54,7 | 107,15 | | | | |
| 60 | 122,2 | | | | |
| 75,5 | 230,35 | | | | |
| 80 | 256,7 | | | | |
| 100 | 496,0 | | | | |
| 108,5 | 652,25 | То же | Температура кипения | 1867 | [234] |
| 112,0 | 755 | | | | |
| 112,1 | 750 | » » | То же | 1926 | [242] |
| 113,9 | 760 | » » | » » | 1876—1880 | [235] |
| 113,9 | 760 | » » | Расчет по формуле авторов | 1951 | [317] |
| 114 | 765 | » » | Температура кипения | 1910 | [245] |
| 114 | 758 | » » | То же | 1923 | [241] |
| 120 | 895,4 | » » | Статический | 1910 | [238] |
| 130 | 1171 | | | | |
| 150 | 1895 | | | | |
| 209 | 5145 | | | | |
| 250 | 11514 | | | | |
| 280 | 17454 | | | | |
| 310 | 25079 | | | | |
| 318,7 | 28819 | Критическая точка | | | |
| 319,35 | 28079 | | | | |

2) Юлиусбергер [246] подобрал коэффициенты в формуле Дюпре—Ранкина; его формула применима до критической точки:

$$\lg P = 17,5792292 - \frac{2416,68}{T} - 3,2769 \lg T.$$

3) Кабеш и Нихольм [317] по своим опытным данным составили уравнение:

$$\lg P (\text{мм}) = 7,59676 - 1824,9 T^{-1} (273 - T_{\text{кип}}).$$

4) Кубашевский и Эванс [289] предлагают для давления насыщенного пара жидкого четыреххлористого олова уравнение

$$\lg P (\text{мм}) = 7,865 - 1925 T^{-1} (273 - 388^\circ\text{K}).$$

Теплоемкость, теплота и энтропия плавления и испарения жидкого SnCl₄

Теплоемкость. Данные о теплоемкости SnCl₄ приведены в табл. 206 и 207.

Таблица 206

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ SnCl₄ [247]

| Температура *K | Теплоемкость | |
|----------------|--------------|----------|
| | удельная | молярная |
| <i>Твердое</i> | | |
| 89,2 | 0,088 | 22,9 |
| 95,2 | — | 23,6 |
| 161,4 | 0,113 | 29,4 |
| 200,7 | — | 31,6 |
| 227,5 | 0,127 | 33,1 |
| <i>Жидкое</i> | | |
| 267,5 | 0,127 | 33,1 |
| 294,2 | 0,151 | 39,3 |

Таблица 207

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ SnCl₄

| Пределы температуры °C | Теплоемкость | | Литературный источник |
|------------------------|--------------|----------|-----------------------|
| | удельная | молярная | |
| 1—15 | 0,1402 | 36,52 | [248] |
| 14—98 | 0,1476 | 38,45 | [154] |

Для расчета теплоемкости SnCl₄ в зависимости от температуры существуют следующие уравнения:

1) уравнение, составленное Я. И. Герасимовым и А. Н. Крестовниковым [121] на основании данных Реньо и Латимера

$$C_p = 35,35 + 4,26 \cdot 10^{-2} t - 1,36 \cdot 10^{-4} t^2 \quad (\text{от } -182^\circ \text{ до } 98^\circ\text{C})$$

или

$$C_p = 13,585 + 11,68 \cdot 10^{-2} T - 1,36 \cdot 10^{-4} T^2;$$

2) по Реньо [154] теплоемкость жидкого SnCl₄ в интервале от 298° K до T_{кип} постоянна с точностью 5%.

$$C_p = 38,4;$$

3) уравнение, рекомендуемое Спенсером [318] для температурной зависимости теплоемкости газообразного SnCl₄ в интервале температур 273—573° K (точность определяется в 1%)

$$C_p = 25,12 + 0,92 \cdot 10^{-3} T - 1,63 \cdot 10^{-5} T^{-2};$$

4) уравнение, рекомендуемое Келли [140] для газообразного SnCl_4 в интервале температур 298—1000° К:

$$C_p = 25,57 + 0,20 \cdot 10^{-3} T - 1,87 \cdot 10^5 T^{-2};$$

5) по Кубашевскому и Эвансу [289] для жидкого SnCl_4 от 298° К до $T_{\text{кип}}$

$$C_p = 36,0;$$

6) уравнение, рекомендуемое Брицке, Капустинским и др. [35] в интервале 273—773° К (точность 1%) для газообразного SnCl_4 (на основе расчетов теплоемкости SnCl_4 , проведенных Германом [257]):

$$C_p = 25,25 + 0,72 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Теплота и энтропия плавления. Латимер [247] определил теплоту плавления SnCl_4 (при минус 33,2° С,) равной 2,19 ккал/моль. Кубашевский и Эванс [34, 289] рекомендуют для теплоты плавления SnCl_4 величину $L_{\text{пл}} = 2,2 \pm 0,4$ ккал/моль. Такую же величину рекомендуют Россини и др. [33], а также Брицке, Капустинский и др. [35].

Для энтропии плавления SnCl_4 , Келли [136] рекомендует $\Delta S_{\text{пл}} = 9,13$; Кубашевский и Эванс [34, 289] рекомендуют $\Delta S_{\text{пл}} = 9,2$ ккал/моль·град.

Теплота и энтропия испарения. Данные Эндрюса [249] и Юнга [238] приведены в табл. 208.

Таблица 208

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ SnCl_4

| Температура °С | Теплота испарения | | Год | Литературный источник |
|-------------------|-------------------|---------------------|------|--------------------------|
| | удельная кал/г | мольная кал/моль | | |
| 112,5 | 30,53 | 7960 | 1849 | [249] |
| 100 | 31,76 | 8300 | | |
| 110 | 31,17 | 8150 | | |
| 120 | 30,54 | 7980 | | |
| 200 | 24,57 | 6420 | | |
| 280 | 15,60 | 4080 | 1910 | [238] |
| 113,9 | 32,11 | 8350 | | |
| | | | 1951 | [317] |

Рекомендованные значения теплоты испарения по Кубашевскому и Эвансу [289]: $8,10 \pm 0,4$ ккал/моль при температуре кипения (115° С) и $9,30 \pm 0,3$ ккал/моль при 25°.

Для энтропии испарения SnCl_4 Келли [138] рекомендует (на основании данных по давлению насыщенного пара) $\Delta S_{298,1}^{\circ} = 25,1$ ккал/моль·град.

Энтропия жидкого SnCl_4 . Рекомендуются значения стандартной энтропии жидкого SnCl_4 , ккал/моль·град.

| | |
|---|----------------------------------|
| Кубашевский и Эванс [34, 289] | $S_{298}^{\circ} = 61,8 \pm 1,0$ |
| Келли [156] | $S_{298}^{\circ} = 62,2 \pm 1,5$ |
| Россини и др. [33] | $S_{298}^{\circ} = 61,8$ |

Энтропия, энтальпия и функция Φ'' для газообразного SnCl_4

Келли [156] рекомендует для газообразного SnCl_4 значение стандартной энтропии $S_{298}^{\circ} = 87,2 \pm 1,0$ ккал/моль·град.

Используя свое уравнение теплоемкости, Келли [140] вычислил по уравнению

$$H_T - H_{298,16} = 25,57 T + 0,10 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,87 \cdot 10^5 T^{-1} - 8260$$

энтальпию SnCl_4 (г) в интервале 400—1000° К (с точностью 1%), а также энтропию газообразного четыреххлористого олова (табл. 209).

Таблица 209

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО SnCl_4 [140]

| T, °К | $H_T - H_{298}$ кал/моль | $S_T - S_{298}$ кал/моль·град | S_T кал/моль·град |
|-------|-----------------------------|----------------------------------|------------------------|
| 400 | 2450 | 7,07 | 94,37 |
| 500 | 4925 | 12,59 | 99,89 |
| 600 | 7425 | 17,14 | 104,44 |
| 700 | 9955 | 21,04 | 108,34 |
| 800 | 12495 | 24,43 | 111,73 |
| 900 | 15045 | 27,43 | 114,73 |
| 1000 | 17600 | 30,13 | 117,43 |

Таблица 210
ФУНКЦИЯ Φ'' ДЛЯ
ГАЗООБРАЗНОГО SnCl_4
кал/моль·град

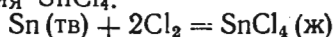
| T, °К | Φ'' |
|-------|----------|
| 400 | 88,24 |
| 500 | 90,04 |
| 600 | 92,07 |
| 700 | 94,10 |
| 800 | 96,10 |
| 900 | 98,00 |
| 1000 | 99,83 |

Вычисленные нами на основании этих данных значения функции Φ'' для SnCl_4 приведены в табл. 210.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования SnCl_4

Теплота образования SnCl_4 . Данные различных авторов [227, 250, 251, 316], определявших теплоту образования SnCl_4 из элементов, колеблются в пределах 127—129,8 ккал/моль. Россини и др. [33] рекомендуют $\Delta H^{\circ} = -130,3$ ккал/моль.

Фихте [230] предлагает следующие уравнения для различных реакций образования SnCl_4 :



$$Q_p = -131810 + 14,8 T;$$



$$Q_p = -118120 + 0,9 T;$$



$$Q_p = -119740 + 0,7 T.$$

Энтродия образования SnCl_4 . По рекомендованным значениям энтропий Cl_2 , $\text{Sn}(\beta)$ и SnCl_4 (соответственно 50; 12,3 и 62,2) получаем энтропию образования SnCl_4 $\Delta S_{298} = -50,1$ кал/моль·град.

По Фихте [230] $\Delta S_{298}^0 = -56,83$ кал/моль·град, а по Латимеру [247] $\Delta S_{298}^0 = -49,66$ кал/моль·град.

Изобарный потенциал образования SnCl_4 . Приняв теплоту образования SnCl_4 , равной 128010 кал, Латимер [247] нашел

$$\Delta Z_{298} = \Delta H - T\Delta S = -128010 + 298 \cdot 49,66 = -113210 \text{ кал.}$$

М. Х. Карапетьянц [295] по своей формуле рассчитал $\Delta Z_{298}^0 = -113,37$ ккал.

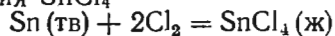
Россини и др. [33] рекомендуют $\Delta Z_{298}^0 = -113,3$ ккал/моль.

Для определения изобарного потенциала образования SnCl_4 в зависимости от температуры по реакциям $\text{Sn (ж)} + 2\text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4 (\text{ж})$ и $\text{Sn (ж)} + 2\text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4 (\text{г})$ Кубашевский и Эванс [34, 289] рекомендуют уравнения (соответственно)

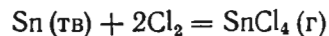
$$\Delta Z^0 = -118700 - 1,16 T \lg T + 38,54 T (3\%; 505 - 1200^\circ\text{K}).$$

$$\Delta Z^0 = -122500 + 36 T (2,5\%; 500 - 1200^\circ\text{K}).$$

Фихте [230] вывел следующие уравнения ΔZ^0 для различных реакций образования SnCl_4



$$\Delta Z^0 = -131810 - 34,1 T \lg T + 155,99 T;$$



$$\Delta Z^0 = -118120 - 2,1 T \lg T + 37,77 T;$$



$$\Delta Z^0 = -119740 - 1,6 T \lg T + 39,63 T.$$

Глава VI

ТЕРМОДИНАМИКА ОЛОВА. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

§ 30. РЕАКЦИИ С ОКИСЛАМИ ОЛОВА

Восстановление SnO_2 водородом

Мюллер [260] отметил начало реакции $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$ при 170° . Кларк и Пфаф [261] наблюдали восстановление касситерита (природный минерал SnO_2) в кислородно-водородном пламени.

Финк и Мантель [262] отметили начало восстановления SnO_2 (прокаленного при 800°) водородом при 250° ; восстановление идет до металла при температуре выше 390° и в две стадии — ниже этой температуры. Скорость восстановления зависит от температуры по уравнению: $\lg T + \lg M = 30,8$ (M — время восстановления, мин.).

Равновесие изучали Велер и Бальц [263], Истмен и Робинзон [258] и Эммет и Шульц [264]. В первой работе изучалось равновесие при восстановлении до SnO : $\text{SnO}_2 + \text{H}_2 = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$. Возможность устойчивого равновесия в этом случае сомнительна, так как SnO выше $250-350^\circ$, по наблюдению ряда авторов, неустойчива и распадается на SnO_2 и Sn . Тем не менее Велер и Бальц получили довольно постоянные величины для $K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$

(см. табл. 211).

Равновесие при полном восстановлении SnO_2 до жидкого металла Истмен и Робинзон [258] измерили двумя методами: динамическим (пропускание над SnO_2 водорода, насыщенного

Таблица 211

КОНСТАНТЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ SnO_2 ВОДОРОДОМ [263]

| Реакция | Константа реакции | |
|---|-------------------|-----------------|
| | при 700° | при 800° |
| $\text{SnO}_2 + \text{H}_2 = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ | 13,6 | 17,3 |
| $\text{SnO} + \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + \text{H}_2$ | 13,2 | 18,7 |
| Средняя величина | 13,55 | 18,0 |

водяным паром при различных температурах) и статическим методом Девилля (измерение давления в эвакуированном объеме и сообщаемом с жидким оловом и водой).

Оба метода дают величины, совпадающие при низких температурах; при высоких температурах расхождение достигает 9% (табл. 212).

Таблица 212
КОНСТАНТЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
SnO₂ [258]

| Динамический метод | | Статический метод | |
|--------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| температура °C | $K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ | температура °C | $K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ |
| 655 | 2,32 | — | — |
| — | — | 658 | 2,65 |
| — | — | 698 | 2,71 |
| 703 | 3,00 | — | — |
| — | — | 771 | 4,17 |
| — | — | 773 | 4,17 |
| 809 | 5,24 | — | — |
| — | — | 826 | 4,93 |
| — | — | 826 | 5,18 |
| — | — | 896 | 6,52 |

бора. Та же ошибка может оказаться и в динамическом методе при малых скоростях газа и большом сечении реакционной трубки. Улучшив методику, Эммет и Шульц получили иные константы для реакции SnO₂ + H₂ (K₁). Для смеси CO₂ + CO влияние термической диффузии не так велико. Эммет и Шульц вычислили константы реакции SnO₂ + H₂ из констант реакции образования водяного газа и констант реакции SnO₂ + CO Истмена и Робинсона (K₂) и Мейера и Шеффера (K₃) [265]. Последние данные, по-видимому, содержат большую ошибку, чем первые. Внеся в них поправку на диффузию (см. Иббс и Кру [266]), получаем величины (K₄) близкие к K₂ и K₁ (табл. 213).

Данные Велера и Бальца совершенно отличны от величин Истмена и Робинсона.

Сравнивать следует не константы Велера и Бальца, относящиеся к восстановлению SnO₂ до SnO, а средние геометрические константы для реакции SnO + H₂.

Значения ΔZ при некоторых температурах даются в табл. 214.

Эммет и Шульц [264] показали, что статический метод Девилля приводит обычно к неверным результатам вследствие термической диффузии легкого газа (H₂) в горячие части при-

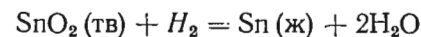
Таблица 213
КОНСТАНТЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
SnO, ВОДОРОДОМ ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

| Температура °C | K ₁ | K ₂ | K ₃ | K ₄ |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 650 | 1,66 | 1,59 | 1,73 | 1,64 |
| 700 | 2,22 | 2,12 | 2,30 | 2,17 |
| 750 | 2,84 | 2,81 | 2,95 | 2,79 |
| 800 | 3,53 | 3,57 | 3,70 | 3,50 |

Таблица 214
ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ SnO, ВОДОРОДОМ, КАЛ/МОЛЬ

| Температура °C | ΔZ° [258] | ΔZ° [264] | Температура °C | ΔZ° [258] | ΔZ° [264] |
|-------------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|
| 25 | +12520 | +12150 | —800 | —6590 | —5315 |
| 600 | —1660 | —814 | —900 | —9054 | —7577 |
| 700 | —4120 | —3068 | —1000 | —11522 | —9832 |

Ланге [204], обобщая данные исследований Истмена и Робинсона [258] и Эммета и Шульца [264], рекомендуют следующее уравнение для определения изобарного потенциала восстановления двуокиси олова водородом в зависимости от температуры:



$$\Delta Z_1^\circ = 27\,550 + 15,18 T \lg T + 0,86 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 1,26 \cdot 10^5 T^{-1} - 78,72 T.$$

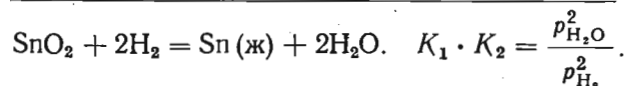
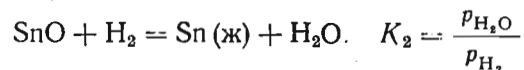
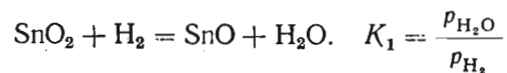
Восстановление SnO водородом

Равновесие реакции SnO + H₂ = Sn(ж) + H₂O изучали Велер и Бальц [263] при 700 и 800°. Величины констант, определенные для реакций окисления и восстановления, при 700° хорошо совпадают, а при 800° значительно хуже (см. табл. 215).

Таблица 215
КОНСТАНТЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ SnO ВОДОРОДОМ [263]

| Реакция | Константа реакции | |
|---|-------------------|----------|
| | при 700° | при 800° |
| Sn(ж) + H ₂ O = SnO + H ₂ | 7,85 | 9,9 |
| SnO + H ₂ = Sn(ж) + H ₂ O | 7,95 | 10,6 |
| Средние величины | 7,90 | 10,25 |

Из констант Велера и Бальца для ступенчатого восстановления SnO_2 можно вычислить и константу равновесия прямого восстановления SnO_2 до металла. Сложим уравнения двух ступеней:



Для суммарной реакции: $K = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = 10,34$ (при

700°) и 13,7 (при 800°) из данных Велера и Бальца. Обе величины в три раза больше констант Истмена и Робинсона. Последние более достоверны, так как вычисляемые из них давления диссоциации SnO_2 приблизительно совпадают с давлениями вычисленными из равновесия $\text{SnO}_2 + \text{CO}$; данные же для последнего довольно близки у трех авторов.

Восстановление SnO_2 окисью углерода

При изучении реакции $\text{SnO}_2 + 2\text{CO} = \text{Sn (ж)} + 2\text{CO}$ Шлагденхауфен и Пажель [267] не наблюдали восстановления SnO_2 при температуре ниже 300° . Штаммер [268] отмечает восстановление через SnO , Гмелин [269] непосредственное восстановление. Лепле и Лоран [270] восстановили SnO_2 смесью $\text{CO} + \text{CO}_2$, полученной из щавелевой кислоты.

Равновесие изучалось рядом авторов. Так, Френкель и Снипишский [135] выдерживали CO или CO_2 в соприкосновении со смесью $\text{SnO}_2 + \text{Sn (ж)}$. При этом равновесие достигается в различные сроки: при 500° — недели, 600° — дни, 670° — часы, 755° — полчаса. Приводимые величины интерполированы по кривой, проходящей через область опытных точек, сильно разбросанных.

Изутому Маеда [271] нашел динамическим методом ряд констант, дающих простую зависимость от температуры.

Истмен и Робинзон [258] методом, описанным при реакции $\text{SnO}_2 + \text{H}_2$, нашли значения констант, укладывающихся на прямую $\lg K = f(1/T)$ и лежащих между данными Маеда и Френкель.

Мейер и Шеффер [265] получили величины, близкие к данным Истмена и Робинсона, и дали простое уравнение для интерполяции.

Эммет и Шульц [264] вычислили из данных работ [267] и [268] константы равновесия $\text{SnO}_2 + \text{H}_2$ и, сравнив их со своими результатами, нашли, что данные Истмена и Робинсона [258] не содержат заметных ошибок, связанных с термической диффузией, величины же Мейера и Шеффера [265] требуют введения заметной поправки (см. выше о реакции $\text{SnO}_2 + \text{H}_2$). Клэрдинг [272] получил равновесные концентрации газовых смесей, из которых определил константу.

Константы равновесия рассматриваемой реакции по данным указанных авторов приведены в табл. 216.

Таблица 216
КОНСТАНТЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ SnO_2 ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

| Температура °C | $K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$ | Температура °C | $K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$ | Температура °C | $K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$ |
|-----------------------------|---|-------------------------|---|--|---|
| Френкель и Снипишский [135] | | 900 | 2,783 | Капустинский и Зильберман-Грановская [273] | |
| | | 967 | 3,682 | | |
| 600 | 3,6 | Истмен и Робинзон [258] | | 600 | 1,96 |
| 610 | 3,7 | | | 800 | 6,30 |
| 700 | 3,7 | 645 | 3,08 | 1000 | 12,66 |
| 750 | 3,9 | 666 | 3,21 | 1200 | 20,20 |
| 800 | 4,0 | 681 | 3,21 | Мейер и Шеффер [265]* | |
| 850 | 4,3 | 704 | 3,39 | 533 | 0,464 (0,467) |
| 900 | 4,5 | 772 | 3,71 | 541 | 0,472 (0,472) |
| 950 | 5,5 | 815 | 3,92 | 602 | 0,525 (0,508) |
| 1000 | 7,7 | Клэрдинг [272] | | 605 | 0,525 (0,510) |
| 1050 | 11,1 | 400 | 2,55 | 609 | 0,496 (0,512) |
| 1100 | 14,0 | 500 | 2,75 | 614 | 0,510 (0,514) |
| 1150 | 17,0 | 600 | 3,18 | 686 | 0,546 (0,550) |
| 1200 | 20,0 | 700 | 3,48 | 715 | 0,549 (0,563) |
| Изутому Маеда [271] | | 800 | 3,78 | 784 | 0,584 (0,591) |
| 699 | 2,679 | 850 | 4,18 | 788 | 0,602 (0,508) |
| 816 | 3,075 | 900 | 5,66 | 803 | 0,606 (0,593) |
| 838 | 3,222 | 1000 | 11,5 | 810 | 0,601 (0,600) |
| 889 | 3,461 | 1100 | 17,5 | | |
| | | 1200 | 24,0 | | |

* Приведены опытные величины $\lg K$; в скобках указаны вычисленные величины $\lg K$.

Ниже приведены уравнения для $\lg K_p$:

$$\lg K_p = -\frac{641,2}{T} + 1,085 \quad (\text{Маеда [271]});$$

$$\lg K_p = -\frac{420}{T} + 0,988 \quad (\text{Мейер и Шеффер [265]});$$

$$\lg K_p = -\frac{614,2}{T} + 1,15803 \quad (\text{Герасимов и$$

Крестовников [121] по данным Истмена и Робинсона [258]):

$$\lg K_p = -\frac{606,4}{T} + 1,1576 \text{ (Капустинский и}$$

Зильберман-Грановская [273]).

В. К. Веселовский [291] по данным различных авторов, исследовавших равновесие [264, 273, 319, 320], и по своим собственным данным рассчитал константы восстановления SnO₂ окисью углерода (см. табл. 217) для реакции, проходящей в две стадии:

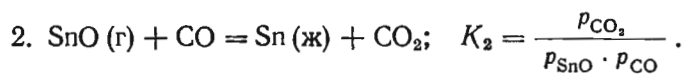
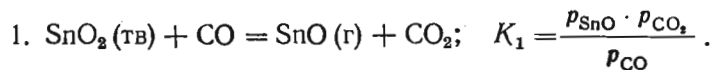


Таблица 217
КОНСТАНТЫ РЕАКЦИЙ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ SnO₂
ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА [29]

| Температура °К | K ₁ | K ₂ |
|----------------|----------------|-------------------------|
| 1500 | 1,62 | 5,5 · 10 ⁻³ |
| 1600 | 6,3 | 1,95 · 10 ⁻² |
| 1700 | 21,8 | 5,76 · 10 ⁻² |
| 1800 | 63 | 1,55 · 10 ⁻¹ |

Таблица 218
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
SnO₂ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА [121]

| Температура °С | - ΔZ | | | | - ΔZ среднее |
|----------------|-------------------------|-------------|------------------------------|----------------------|--------------|
| | Истмен и Робинзон [258] | Маэда [271] | Френкель и Сип-лишский [135] | Мейер и Шеффер [265] | |
| 600 | 3627 | 2784 | 4412 | 4046 | 3717 |
| 700 | 4686 | 3996 | 5058 | 4948 | 4672 |
| 800 | 5744 | 4766 | 5898 | 5892 | 5573 |
| 900 | 6804 | 5751 | 7052 | 6756 | 6591 |
| 1000 | 7862 | 6748 | 10290 | 7658 | 7423 |

Платтеев и Мейер [311] получили опытные данные, хорошо сходящиеся с данными Мейера и Шеффера [265].

Восстановление двуокиси олова окисью углерода изучалось также Кейселитцем, Кальмайером, Шпандау и Ульрихом [312, 322—324], подтвердившими течение реакции в две стадии.

Ланге [325] построил по своим данным диаграмму равновесия (рис. 4). Левое семейство кривых на диаграмме соответствует восстановлению до газообразного SnO (1 стадия), правое семейство — восстановлению до жидкого олова (2 стадия). Точки пересечения кривых отвечают сосуществованию трех фаз — твердой SnO₂, жидкого олова и газообразной смеси SnO, CO₂ и CO.

Величины изобарного потенциала реакции восстановления SnO₂ окисью углерода приведены в табл. 218.

Несмотря на значительные относительные расхождения величин, полученных различными авторами, изобарные потенциалы и давления диссоциации SnO₂ (вычисляемые отсюда) близки, так как расхождения в пределах 1000 кал имеют малое значение при больших величинах изобарных потенциалов (последние для образования SnO₂ составляют около 100 000 кал).

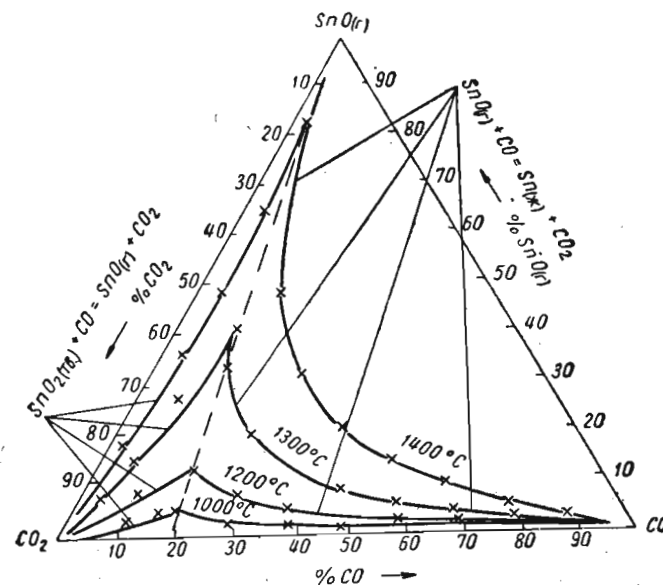


Рис. 4. Диаграмма равновесия при восстановлении SnO₂ окисью углерода [325]

Ланге [204] на основе обработки данных Истмена и Робинсона [258] рекомендует следующее уравнение для температурной зависимости ΔZ:

$$\Delta Z = 4510 + 0,30 T \lg T - 1,28 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,04 \cdot 10^5 T^{-1} - 9,94 T.$$

Изобарные потенциалы, вычисленные по этому уравнению, соответствуют значениям ΔZ по Истмену и Робинзону.

Восстановление SnO₂ и SnO углеродом

По Гмелину [269] температура восстановления SnO₂ и SnO равна 800—810°. Дёльц [276] также отметил начало реакции при 810°. Тамман и Зворыкин [277] отметили начало реакции при 565°, при 800° термический анализ не обнаружил заметного теп-

лового эффекта. Восстановление SnO_2 и SnO битуминозным углем идет заметно — выше 600° , быстро — выше 850° ; обожженным углем SnO_2 восстанавливается с большим трудом [275].

Клердинг [272] также изучал процесс восстановления SnO_2 различными твердыми углеродистыми восстановителями. Процесс идет в две стадии: а) до $800\text{--}900^\circ$ с одновременным образованием окиси углерода и углекислоты; б) выше этой температуры одновременно с восстановлением SnO_2 начинается реакция $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$.

Окисление SnO воздухом

При пропускании сухого воздуха над SnO окисление начинается при $235\text{--}240^\circ$; во влажном воздухе при этой же температуре SnO очень быстро окисляется (Финк, Мантель [278]).

§ 31. РЕАКЦИИ С ХЛОРИДАМИ ОЛОВА

Начало восстановления SnCl_2 водородом лежит при 350° , с повышением температуры реакция идет быстрее, но не доходит до конца, вследствие летучести SnCl_2 . SnCl_4 начинает восстанавливаться водородом при 200° до SnCl_2 при 1000° восстановление полное (Мейер, Керштейн [279]).

§ 32. РЕАКЦИИ С СУЛЬФИДОМ ОЛОВА

Восстановление SnS водородом по реакции $\text{SnS} + \text{H}_2 = \text{Sn} (\text{ж}) + \text{H}_2\text{S}$ отмечено еще Розе [280]. Позднее Дитт [149] нашел, что водород, прошедший над SnS при красном калении, содержит от 1,8 до 2,0% H_2S (при белом калении — 4,7% H_2S). Более систематические исследования реакции произведены Еллинеком и Цаковским [157] и Бричке и Капустинским [281] — оба исследования проведены динамическим методом. Результаты (послужившие для вычисления давления диссоциации SnS) приведены в табл. 219. В этой же таблице помещены величины, полученные Судо [321] по методике Китченера и Игнатовича. Ричардс [302], используя аналогичную методику, получил величины K_p , охватываемые уравнением

$$\lg K_p = -\frac{3960}{T} + 1,939.$$

в интервале температур от 770 до 950°K . Рассчитанные по этому уравнению константы хорошо совпадают с величинами Судо [321].

Таблица 219
КОНСТАНТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ SnS ВОДОРОДОМ

| Температура, $^\circ\text{C}$ | $K = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$ | Автор | Литературный источник |
|-------------------------------|---|--|-----------------------|
| 510 | $0,8 \cdot 10^{-2}$ | Бричке и Капустинский Еллинек и Цаковский Судо | [281] |
| 515 | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | | [157] |
| 533 | $1,05 \cdot 10^{-3}$ | | [321] |
| 582 | $1,611 \cdot 10^{-3}$ | Бричке и Капустинский Еллинек и Цаковский Судо | [281] |
| 600 | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | | [157] |
| 630 | $7,3 \cdot 10^{-2}$ | | [321] |
| 631 | $2,761 \cdot 10^{-3}$ | Бричке и Капустинский | [281] |
| 707 | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | | [281] |
| 823 | $5,0 \cdot 10^{-2}$ | | [281] |
| 823 | $13,2 \cdot 10^{-2}$ | Судо | [321] |
| 779 | $4,624 \cdot 10^{-3}$ | | [321] |

В табл. 220 приведены теплоты реакции восстановления SnS водородом, вычисленные по уравнению изохоры из данных Еллинека и Цаковского [157] и Бричке и Капустинского [281].

Таблица 220
ТЕПЛОТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ SnS ВОДОРОДОМ, кал

| t , $^\circ\text{C}$ | $-Q_p$ | Автор | Литературный источник |
|------------------------|--------|-----------------------|-----------------------|
| 511—630 | 20000 | Еллинек и Цаковский | [157] |
| 510—609 | 6450 | | |
| 609—707 | 12820 | Бричке и Капустинский | [281] |
| 707—823 | 15780 | | |
| 693—923 | 20980 | | |

Данные, полученные динамическим методом, по-видимому, ненадежны.

Ричардс [302], по данным своих измерений равновесия, рассчитал стандартные теплоту, энтропию и изобарный потенциал реакции восстановления SnS водородом:

$$\Delta H_{298}^0 = -19,54 \pm 1,1 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0 = -10,79 \pm 1,0 \text{ э.е.};$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -16,32 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}.$$

Судо [321] из своих данных рассчитал $\Delta Z^{\circ}_{298} = -16,69$ ккал/моль.

Реакции сульфида олова с окисью и двуокисью олова изучались Д. Н. Клушиным, О. В. Надинской, К. Г. Богаткиной [326].

Для реакции $2\text{SnO} (\text{тв}) + \text{SnS} (\text{тв}) = 3\text{Sn} (\text{ж}) + \text{SO}_2 (\text{г})$ по уравнению

$$\Delta Z^{\circ} = 85416 + 10 T \lg T - 3,6 \cdot 10^{-3} T^2 - 71 T$$

рассчитаны следующие изобарные потенциалы:

| | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t, ^{\circ}\text{C}$ | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| $\Delta Z^{\circ}, \text{ кал/моль}$ | 59355 | 55035 | 50708 | 46364 | 41999 | 37606 | 33183 | 28723 |

Эксперименты (в полном соответствии с расчетами) показали отсутствие взаимодействия между SnS и SnO в интервале температур от 600 до 1000°C.

Для реакции $\text{SnO}_2 (\text{тв}) + \text{SnS} (\text{тв}) = 2\text{Sn} (\text{ж}) + \text{SO}_2 (\text{г})$ по уравнению

$$\Delta Z = 89781 + 18,6 T \lg T - 3,6 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,87 \cdot 10^5 T^{-1} - 102 T$$

рассчитаны изобарные потенциалы реакции:

| | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t, ^{\circ}\text{C}$ | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| $\Delta Z^{\circ}, \text{ кал/моль}$ | 59229 | 54627 | 50133 | 45530 | 40946 | 35600 | 31884 | 27406 |

Результаты опытов также подтвердили отсутствие взаимодействия между SnS и SnO₂ в интервале температур от 750 до 1100°.

Глава VII

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРА И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 33. СЕРЕБРО МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ

Кристаллическая структура, плотность, термическое расширение и температура плавления

Металлическое серебро ($M = 107,88$) имеет кубическую гра-
нецентрированную решетку. Параметр решетки при 25° по последним данным [2, 4] $a = 4,0778$ кХ.

Таблица 221

ПЛОТНОСТЬ СЕРЕБРА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

| Плотность г/см ³ | Температура °С | Литературный источник |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------|
| Твердое | | |
| 9,890 | 700 | [10] |
| 9,80 | 800 | [10] |
| 9,72 | 900 | [10] |
| Жидкое | | |
| 9,32 | 970 | [11] |
| 9,30 | 990 | [11] |
| 9,27 | 1000 | [10] |
| 9,6530 | 1000 | [8] |
| 9,25 | 1040 | [11] |
| 9,6330 | 1050 | [8] |
| 9,17 | 1100 | [10] |
| 9,00 | 1302 | [11] |

Плотность. Значения плотности твердого серебра, полученные различными авторами [1—2, 6—8], колеблются в пределах 10,49—10,54 г/см³.

Из значений плотности жидкого серебра, приведенных в табл. 221, данные Зауервальда [10] и Жуньо [11], по-видимому, следует считать более надежными.

Таблица 222
СРЕДНИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ЛИНЕЙНОГО
И ОБЪЕМНОГО РАСШИРЕНИЯ СЕРЕБРА

| Пределы температуры, °С | | $\bar{\beta} \cdot 10^4$ | $\bar{\alpha} \cdot 10^4$ | Литературный источник |
|-------------------------|---------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|
| нижний | верхний | | | |
| -186,0 | -132,0 | 15,53 | 46,59 | [25] |
| -191,0 | +16,0 | 17,04 | 51,12 | [30] |
| -132,0 | -73,0 | 17,13 | 51,39 | [30] |
| -190 | 0 | 17,00 | 51,00 | [29] |
| -73,0 | -22,0 | 18,09 | 54,27 | [25] |
| -22,0 | 0 | 18,78 | 56,34 | [25] |
| 0 | +24,5 | 19,1714 | 57,51 | [25] |

Точки, соответствующие плотности твердого серебра, хорошо ложатся на прямую, для которой можно дать уравнение:

$$d_t = 10,483 - 8,5 \cdot 10^{-4}t \quad (700 - 900^\circ\text{C}).$$

Термическое расширение. Значения средних коэффициентов линейного и объемного расширения серебра, рассчитанные по данным различных авторов, приведены в табл. 222. Расчет производился по формулам

$$\bar{\beta} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta t}; \quad \bar{\alpha} = 3\bar{\beta},$$

где $\bar{\beta}$ — средний коэффициент линейного расширения;
 $\bar{\alpha}$ — средний коэффициент объемного расширения;
 l_0 — длина образца при 0°С;
 Δl — изменение длины образца;
 Δt — изменение температуры.

Значения истинного коэффициента линейного расширения, определенные различными авторами из рентгенографических измерений, а также рассчитанные из этих данных величины коэффициента объемного расширения приведены в табл. 223.

Таблица 223
 ИСТИННЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ
 ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ СЕРЕБРА

| $\beta \cdot 10^4$ | $\alpha \cdot 10^4$ | Температура °С | Автор | Год | Литературный источник |
|--------------------|---------------------|----------------|---------|------|-----------------------|
| 18,7 | 56,1 | 25,0 | Вегорер | 1955 | [31] |
| 19,7 | 59,1 | 44,58 | То же | 1955 | [31] |
| 19,0 | 57,0 | 18,0 | Сайни | 1933 | [33] |
| 18,9 | 56,7 | — | Шмарц | 1954 | [34] |

$$l_t = l_0(1 + 19,494 \cdot 10^{-6}t + 1,0379 \cdot 10^{-9}t^2 + 2,375 \cdot 10^{-12}t^3),$$

Из последнего уравнения можно получить

$$\beta = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dt} = 19,494 \cdot 10^{-6} + 2,0758 \cdot 10^{-9}t + 7,125 \cdot 10^{-12}t^2,$$

$$\alpha = 5,848 \cdot 10^{-5} + 6,2274 \cdot 10^{-9}t + 2,1375 \cdot 10^{-11}t^2.$$

Температура плавления. В литературе имеется много данных по температуре плавления серебра. Цифры различных авторов колеблются в пределах 954—968°С. Для металлургических расчетов следует принимать температуру плавления серебра, равной 961°С.

Давление насыщенного пара

Величины давления насыщенного пара серебра, по данным различных авторов, приведены в табл. 224.

Таблица 224

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СЕРЕБРА

| Температура °С | Давление мм рт. ст. | Литературный источник | Температура °С | Давление мм рт. ст. | Литературный источник | Температура °С | Давление мм рт. ст. | Литературный источник |
|----------------|------------------------|-----------------------|----------------|---------------------|-----------------------|----------------|---------------------|-----------------------|
| 721 | $3,32 \cdot 10^{-6}$ | [37] | | 0,222** | [39] | 1780 | 263 | [45] |
| 729 | $2,0 \cdot 10^{-4}$ | [49] | 1316 | 0,820 | [40] | 1836 | 100 | [42] |
| 760 | $1,05 \cdot 10^{-5}$ | [37] | 1367 | 0,525* | [39] | 1867 | 300 | [43] |
| 771 | $1,53 \cdot 10^{-5}$ | [37] | | 0,525** | | 1940 | 744 | [43] |
| 829 | $8,84 \cdot 10^{-5}$ | [37] | 1466 | 3,9 | [40] | 1944 | 199 | [42] |
| 861 | $2,08 \cdot 10^{-4}$ | [37] | 1466 | 0,952* | | 1944 | 760 | [46] |
| 911 | $8,28 \cdot 10^{-4}$ | [37] | | 1,45** | [39] | 1950 | 760 | [43] |
| 913 | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | [49] | 1500 | 26,35 | [49] | 1950 | 760 | [47] |
| 931 | $1,21 \cdot 10^{-3}$ | [37] | 1550 | 8,5 | [42] | 1955 | 760 | [44] |
| 956 | $2,32 \cdot 10^{-3}$ | [37] | 1567 | 3,63* | | 1971 | 200 | [42] |
| 1037 | $2,1 \cdot 10^{-3}$ * | | | 4,68* | [39] | 1977,3 | 548 | [49] |
| | $2,2 \cdot 10^{-3}$ ** | [39] | 1616 | 19 | [42] | 2025 | 390 | [36] |
| 1064 | $3,2 \cdot 10^{-3}$ * | | 1660 | 102 | [43] | 2040 | 760 | [49] |
| | $5,0 \cdot 10^{-3}$ ** | [39] | 1660 | 103 | [44] | 2100 | 760 | [40] |
| 1178 | 0,144 | [40] | 1660 | 103 | [45] | 2152 | 760 | [42] |
| 1277 | 0,105* | | 1680 | 116 | [43] | 2313 | 760 | [45] |
| | 0,076** | [39] | 1742 | 55 | [42] | 2747 | 6080*** | [48] |
| 1292 | 0,126* | | 1758 | 200 | [43] | 3288 | 38000*** | [48] |
| | 0,127** | [39] | 1780 | 263 | [44] | 3958 | 123120*** | [48] |

* Из экспериментальных данных по убыли веса (метод Кнудсена).
 ** Из экспериментальных данных по убыли активности препарата, помеченного Ag¹¹⁰ (метод Кнудсена).
 *** Вычислено.

Сглаженные величины давления пара серебра [41]:

| | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T, °К | 1630 | 1773 | 1848 | 1931 | 2016 | 2068 | 2244 | 2363 | 2485 |
| P, мм рт. ст. | 1,0 | 5,0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 200 | 400 | 760 |

Сопоставление данных, приведенных в табл. 224, показывает, что основная часть этих данных хорошо согласуется друг с другом. Данные Ричардса [49] хорошо ложатся на прямую в координатах $\lg P - 1/T$, так же как и данные Любимова и Грановской [39]. Однако и те и другие отклоняются от зависимости, охватывающей большую часть литературных данных 12 Я. И. Герасимов и др.

(Ричардс дает завышенные давления насыщенных паров, а Любимов и Грановская — заниженные).

Ниже приводятся эмпирические уравнения зависимости давления насыщенных паров серебра от температуры:

1) по Эйкену [35] для жидкого серебра

$$\lg P_{am} = -\frac{14\,550}{T} - 0,27 \lg T - 0,17 \cdot 10^{-3}T + 10,13;$$

2) по Шейдлу и Бирченаллу [36] для твердого серебра

$$\lg P_{am} = 8,887 - \frac{1,402 \cdot 10^4}{T},$$

для жидкого серебра

$$\lg P_{am} = 8,342 - \frac{1,334 \cdot 10^4}{T};$$

3) По Корневу и Винтайкину [37]

$$\lg P_{am} = 9,465 - \frac{68\,100}{2,303 RT} \quad (994 - 1\,229^\circ\text{K для } 99,99\% \text{ Ag});$$

4) По Несмеянову, Смехтину и Лебедеву [38]

$$\lg P_{am} = 8,855 - \frac{14\,058}{T} \quad (1033 - 1233^\circ\text{K}).$$

Теплоемкость, теплота плавления и испарения

Теплоемкость. Истинная теплоемкость серебра приведена в табл. 225. Ряд авторов вычислил истинные теплоемкости, пользуясь своими опытными величинами средних теплоемкостей. Величины теплоемкости серебра, полученные Умино [69], лежат несколько выше средних данных, полученных другими авторами; по-видимому, в измерения этого автора вкралась какая-то ошибка.

В табл. 226 приведены данные Мидса, Форсайта и Джанквы [77] по истинной теплоемкости серебра. Их измерения проведены на образце электролитического серебра (99,99% Ag), расплавленном и охлажденном в течение 5 суток в атмосфере азота. Теплоемкость при постоянном объеме C_V вычислялась авторами [77] по формуле

$$C_p - C_V = 2,18 \cdot 10^{-5} T C_p^2.$$

Таблица 225

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЕРЕБРА

| Температура °C | Теплоемкость | | Литературный источник | Температура °C | Теплоемкость | | Литературный источник |
|-------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------|------------------------|----------------------------|--------------------------|
| | удельная кал/г·град | атомная кал/г·атом·град | | | удельная кал/г·град | атомная кал/г·атом·град | |
| -271,81 | 0,235 · 10 ⁻⁵ | 0,254 · 10 ⁻³ | [54] | -200 | 0,0348 | 3,76 | [55] |
| -271,16 | 0,580 · 10 ⁻⁵ | 0,626 · 10 ⁻³ | [54] | -198,6 | 0,03769 | 4,066 | [68] |
| -270,16 | 0,146 · 10 ⁻⁴ | 0,157 · 10 ⁻² | [54] | -196,16 | 0,03775 | 4,07 | [55] |
| -269,16 | 0,281 · 10 ⁻⁴ | 0,303 · 10 ⁻² | [54] | -189 | 0,0410 | 4,42 | [55] |
| -267,76 | 0,588 · 10 ⁻⁴ | 0,634 · 10 ⁻² | [54] | -188 | 0,0511 | 5,51 | [55] |
| -267,16 | 0,826 · 10 ⁻⁴ | 0,891 · 10 ⁻² | [54] | -173 | 0,0448 | 4,83 | [57] |
| -265,16 | 0,219 · 10 ⁻³ | 0,236 · 10 ⁻¹ | [54] | -173,16 | 0,0450 | 4,86 | [55] |
| -263,16 | 0,440 · 10 ⁻³ | 0,475 · 10 ⁻¹ | [54] | -150 | 0,0479 | 5,17 | [55] |
| -261,16 | 0,769 · 10 ⁻³ | 0,830 · 10 ⁻¹ | [54] | -149 | 0,04788 | 5,165 | [68] |
| -259,16 | 0,1238 · 10 ⁻² | 0,1336 | [54] | -73 | 0,0540 | 5,83 | [57] |
| -255,16 | 0,2686 · 10 ⁻² | 0,2898 | [54] | -73 | 0,0530 | 5,78 | [55] |
| -253,16 | 0,3703 · 10 ⁻² | 0,3995 | [54] | -67,86 | 0,05334 | 5,754 | [68] |
| -253 | 0,36 · 10 ⁻² | 0,389 | [55] | -53,5 | 0,0496 | 5,35 | [58] |
| -253 | 0,369 · 10 ⁻² | 0,398 | [68] | -50 | 0,0543 | 5,86 | [55] |
| -250 | 0,56 · 10 ⁻² | 0,604 | [56] | -40 | 0,0546 | 5,89 | [55] |
| -244,6 | 0,953 · 10 ⁻² | 1,028 | [68] | -31,5 | 0,0550 | 5,93 | [59] |
| -240 | 0,0133 | 1,43 | [54] | -22,16 | 0,0552 | 5,96 | [65] |
| -238,16 | 0,0146 | 1,58 | [55] | -9,5 | 0,05535 | 5,97 | [60] |
| -238 | 0,0146 | 1,58 | [57] | 0 | 0,0556 | 6,00 | [55] |
| -234,10 | 0,0176 | 1,90 | [55] | 0 | 0,0560 | 6,04 | [70] |
| -230,30 | 0,0209 | 2,26 | [55] | 0 | 0,0556 | 6,00 | [61,64] |
| -230 | 0,0208 | 2,24 | [57] | 0 | 0,05540 | 5,977 | [71] |
| -229,68 | 0,02163 | 2,333 | [68] | 0 | 0,0557 | 6,00 | [62] |
| -227,7 | 0,0229 | 2,47 | [55] | 42,84 | 0,0562 | 6,07 | [65] |
| -221,8 | 0,0260 | 2,81 | [55] | 49 | 0,0560 | 6,04 | [70] |
| -220 | 0,0326 | 3,52 | [56] | 58 | 0,0557 | 6,01 | [55] |
| -219 | 0,0269 | 2,90 | [55] | 59 | 0,0560 | 6,04 | [63] |
| -217,28 | 0,02965 | 3,199 | [68] | 97 | 0,05737 | 6,19 | [64] |
| -213 | 0,0308 | 3,32 | [57] | 100 | 0,05682 | 6,130 | [71] |
| -210 | 0,0326 | 3,52 | [55] | 100 | 0,0572 | 6,17 | [65] |
| -209 | 0,0336 | 3,11 | [55] | 100 | 0,0564 | 6,08 | [70] |

Продолжение табл. 225

| Температура °C | Теплоемкость | | Литературный источник | Температура °C | Теплоемкость | | Литературный источник |
|-------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | удельная кал/г-град | атомная кал/г-атом-град | | | удельная кал/г-град | атомная кал/г-атом-град | |
| 100 | 0,0580 | 6,26 | [69] | 500 | 0,0660 | 7,12 | [69] |
| 124,84 | 0,0575 | 6,20 | [65] | 520,84 | 0,0629 | 6,79 | [65] |
| 200 | 0,0528 | 5,70 | [66] | 600 | 0,0642 | 6,93 | [65] |
| 200 | 0,0571 | 6,16 | [70] | 600 | 0,06347 | 6,847 | [71] |
| 200 | 0,05822 | 6,281 | [71] | 600 | 0,0655 | 6,70 | [70] |
| 200 | 0,0601 | 6,48 | [69] | 600 | 0,0680 | 7,33 | [69] |
| 501 | 0,0590 | 6,36 | [65] | 700 | 0,0590 | 6,36 | [66] |
| 262 | 0,0599 | 6,46 | [55] | 700 | 0,06469 | 6,979 | [71] |
| 300 | 0,0601 | 6,48 | [65] | 700 | 0,0701 | 7,56 | [69] |
| 300 | 0,05958 | 6,427 | [71] | 800 | 0,0717 | 7,73 | [69] |
| 300 | 0,0616 | 6,64 | [69] | 900 | 0,0685 | 7,39 | [65] |
| 316 | 0,0616 | 6,64 | [55] | 900 | 0,0676 | 7,30 | [67] |
| 357,84 | 0,0607 | 6,55 | [65] | 900 | 0,0741 | 7,99 | [69] |
| 400 | 0,0592 | 6,38 | [70] | 961 | 0,0730 | 7,88 | [70] |
| 400 | 0,06091 | 6,571 | [71] | 1000 | 0,0692 | 7,46 | [69] |
| 400 | 0,0651 | 7,02 | [69] | 1100 | 0,0692 | 7,46 | [69] |
| 500 | 0,0642 | 6,93 | [67] | 1200 | 0,0692 | 7,46 | [69] |
| 500 | 0,06220 | 6,712 | [71] | 1300 | 0,0692 | 7,46 | [69] |

Таблица 226

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЕРЕБРА (99,99% Ag [77])

| Температура °K | Теплоемкость | | Температура °K | Теплоемкость | | Температура °K | Теплоемкость | |
|-------------------|--------------|-------|-------------------|--------------|-------|-------------------|--------------|-------|
| | C_p | C_v | | C_p | C_v | | C_p | C_v |
| 15 | 0,160 | 0,160 | 100 | 4,820 | 4,769 | 210 | 5,837 | 5,681 |
| 20 | 0,410 | 0,410 | 110 | 5,010 | 4,950 | 220 | 5,873 | 5,708 |
| 25 | 0,747 | 0,747 | 120 | 5,162 | 5,092 | 230 | 5,911 | 5,736 |
| 30 | 1,141 | 1,140 | 130 | 5,282 | 5,210 | 240 | 5,950 | 5,765 |
| 35 | 1,580 | 1,578 | 140 | 5,399 | 5,310 | 250 | 5,989 | 5,793 |
| 40 | 2,005 | 2,001 | 150 | 5,490 | 5,391 | 260 | 6,025 | 5,819 |
| 45 | 2,399 | 2,393 | 160 | 5,569 | 5,461 | 270 | 6,050 | 5,835 |
| 50 | 2,784 | 2,776 | 170 | 5,644 | 5,526 | 280 | 6,068 | 5,843 |
| 60 | 3,420 | 3,405 | 180 | 5,712 | 5,584 | 290 | 6,080 | 5,846 |
| 70 | 3,904 | 3,881 | 190 | 5,757 | 5,620 | 298 | 6,092 | 5,851 |
| 80 | 4,277 | 4,245 | 200 | 5,800 | 5,653 | 300 | 6,095 | 5,852 |
| 90 | 4,573 | 4,532 | | | | | | |

Работы ряда авторов последних лет [72—76] были посвящены измерению теплоемкости серебра вблизи температуры абсолютного нуля.

Опытные величины средних теплоемкостей приведены в табл. 227.

Таблица 227
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЕРЕБРА

| Пределы температур, °C | | Теплоемкость | | Литературный источник | Пределы температур, °C | | Теплоемкость | | Литературный источник |
|------------------------|---------|------------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------|---------|------------------------|----------------------------|-----------------------|
| нижний | верхний | удельная кал/г-град | атомная кал/г-атом-град | | нижний | верхний | удельная кал/г-град | атомная кал/г-атом-град | |
| -253 | -196 | 0,0242 | 2,62 | [78] | 15 | 350 | 0,0576 | 6,21 | [66] |
| -186 | -79 | 0,0496 | 5,35 | [79] | 20 | 400 | 0,0600 | 6,47 | [69] |
| -189 | -74 | 0,0492 | 5,31 | [80] | 15 | 435 | 0,0581 | 6,27 | [59] |
| -188 | 20 | 0,0511 | 5,51 | [81] | 16 | 496,64 | 0,058930 | 6,357 | [84] |
| -182 | 15 | 0,0519 | 5,60 | [59] | 20 | 500 | 0,0619 | 6,68 | [69] |
| -100 | 0 | 0,057 | 6,15 | [82] | 16 | 585,90 | 0,059670 | 6,437 | [84] |
| -78 | 15 | 0,055 | 5,99 | [66] | 18 | 600 | 0,0595 | 6,42 | [63] |
| 0 | 19 | 0,05535 | 6,00 | [60] | 20 | 600 | 0,0631 | 6,81 | [69] |
| 0 | 20 | 0,0544 | 5,97 | [60] | 20 | 700 | 0,0640 | 6,90 | [69] |
| 0 | 100 | 0,05684 | 6,13 | [83] | 20 | 800 | 0,0648 | 6,99 | [69] |
| 15 | 100 | 0,0558 | 6,02 | [59] | 20 | 900 | 0,0656 | 7,08 | [69] |
| 20 | 100 | 0,0575 | 6,20 | [69] | 260 | 600 | 0,075 | 8,1 | [92] |
| 15 | 185 | 0,0561 | 6,05 | [59] | 20 | 1000 | 0,0911 | 9,83 | [69] |
| 20 | 200 | 0,0589 | 6,35 | [69] | 20 | 1100 | 0,0890 | 9,60 | [69] |
| 0 | 260 | 0,0565 | 6,10 | [92] | 20 | 1200 | 0,0880 | 9,49 | [69] |
| 18 | 300 | 0,0568 | 6,13 | [63] | 20 | 1300 | 0,0860 | 9,28 | [69] |
| 20 | 300 | 0,0598 | 6,45 | [69] | 660 | 900 | 0,076 | 8,2 | [92] |
| 16 | 344,77 | 0,057617 | 6,216 | [84] | 907 | 1100 | 0,0748 | 8,07 | [19] |

Эмпирические уравнения зависимости атомной теплоемкости серебра от температуры:

1) по Истмену, Вильямсу и Юнгу [65]

$$C_p = 6,02 + 1,5 \cdot 10^{-3}t \quad (100 - 900^\circ\text{C});$$

2) по Эйкену и Дуннёллю [85]

$$C_p = 5,98 + 1,56 \cdot 10^{-3}t;$$

3) Келли рекомендует [53]

$$C_p = 5,60 + 1,50 \cdot 10^{-3}T \quad (1\%, 273 - 1234^\circ\text{K}),$$

$$C_p = 8,2 \quad (3\%, 1234 - 1573^\circ\text{K});$$

4) Брицке, Капустинский и др. [86], обобщив данные Егера, Розенбома и Ботемы [87] для высоких температур и данные Бронсона и Вильсона [88] и Бронсона, Ньюсона и Вильсона [89] для средних и низких температур, вывели эмпирическое уравнение

$$C_p = 5,73 + 1,263 \cdot 10^{-3}T + 0,06 \cdot 10^5 T^{-2} \times \\ \times (0,5\%, 273 - 1234^\circ\text{K}).$$

Теплота плавления. В табл. 228 приведены данные по теплоте плавления серебра, полученные различными методами. Для металлургических расчетов теплоту плавления серебра можно принимать равной 2700 ккал/г-атом.

Таблица 228

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ СЕРЕБРА

| Теплота плавления | | Год | Автор | Литературный источник |
|---------------------|-----------------|------|------------|-----------------------|
| атомная ккал/г-атом | удельная ккал/г | | | |
| 2280 | 21,07 | 1849 | Пирсон | [18] |
| 2700 | 24,7 | 1887 | Пьоншон | [19] |
| 2810 | 26,01 | 1919 | Вист и др. | [20] |
| 2125 | 19,7 | 1914 | Людвик | [21] |
| 2244 | 20,8 | — | Гульдбе | [22] |
| 2490 | 23,08 | 1926 | Умино | [23] |
| 2690 ± 100 | 24,93 | 1939 | Бейтс | [24] |

Теплота испарения. Как видно из табл. 229, данные различных авторов колеблются в пределах 54 600—67 000 ккал/г-атом.

Таблица 229

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ СЕРЕБРА

| Теплота испарения | | Температура °С | Год | Автор | Литературный источник |
|---------------------|-----------------|----------------|------|-------------------|-----------------------|
| атомная ккал/г-атом | удельная ккал/г | | | | |
| 54600 | 506 | 1178—1316 | 1913 | Вартенберг | [40] |
| 67000 | 622 | 1316—1435 | | | |
| 59700 | 536,7 | 1435—2100 | | | |
| 55800* | 517* | При 1 атм | 1911 | Гринвуд | [3] |
| 60200 | 558 | — | 1920 | Ван Лимпт | [46] |
| 56000* | 519* | При 1 атм | 1934 | Бауэр, Бруннер | [52] |
| 65300* | 605* | 1060 | 1934 | Фишер | [42] |
| 60000* | 556* | 2277 | 1936 | Эйкен | [35] |
| 61000* ± 200 | 565* | 750—1050 | 1950 | Шадель, Бирхеналь | [36] |

* Из давления пара.

Зависимость теплоты испарения серебра от температуры по Келли [53] выражается уравнением

$$L_{\text{исп}} = 68,74 - 3,23 \cdot 10^{-3} T \text{ ккал/г-атом.}$$

Тот же автор [13] теплоту испарения серебра при 298° К принимает равной 67781 ккал/г-атом, а при температуре кипения (2485° К) — 60 717 ккал/г-атом.

Брюэр [51] дает для теплоты испарения серебра при температуре кипения величину 62 ккал/г-атом.

Для зависимости изобарного потенциала испарения от температуры Келли [13] дает следующее уравнение:

$$\Delta Z_T^0 = 68\,744 + 7,44 T \lg T - 52,92 T.$$

Энтальпия, энтропия и функции Φ' и Φ''

Приведенные в табл. 230 величины энтальпии, энтропии и функций Φ' и Φ'' заимствованы для температур 15—300° К из работы Мидса, Форсайта, Джанкви [77] и для интервала 300—3000° К из справочника Стелла и Синке [91]. Стандартная энтропия S_{298}^0 принята равной 10,21 [77].

Из приведенного выше уравнения теплоемкости серебра, данного Брицке и Капустинским [86], и принимая $S_{298}^0 = 10,21$, получаем уравнение температурной зависимости энтропии серебра:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p d \ln T = -22,79 + 1,26 \cdot 10^{-3} T + \\ + 13,196 \lg T - \frac{3000}{T^2},$$

справедливое в интервале 273—1234° К.

Принимая для теплоемкости жидкого серебра цифру, данную Келли [53] $C_p = 8,2$, и беря из таблицы $S_{1300}^0 = 22,14$, для жидкого серебра получаем:

$$S_T^0 = 8,2 \lg T - 3,39.$$

Таблица 230

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ФУНКЦИИ Φ' И Φ'' ДЛЯ СЕРЕБРА [77 И 91]

| Температура °К | $H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом | S_T° кал/г-атом·моль | Φ' | Φ'' |
|-------------------|---------------------------------------|--------------------------------|-----------------|----------|
| | | | кал/г-атом·моль | |
| <i>Твердое</i> | | | | |
| 15 | 0,600 | 0,054 | 0,014 | 91,547 |
| 20 | 1,940 | 0,131 | 0,034 | 68,68 |
| 25 | 4,800 | 0,256 | 0,064 | 54,98 |
| 30 | 9,510 | 0,427 | 0,110 | 45,88 |
| 35 | 16,275 | 0,635 | 0,170 | 39,40 |
| 40 | 25,280 | 0,874 | 0,242 | 34,56 |
| 45 | 36,315 | 1,134 | 0,327 | 30,84 |
| 50 | 49,250 | 1,407 | 0,422 | 27,88 |
| 60 | 80,460 | 1,973 | 0,632 | 23,52 |
| 70 | 117,180 | 2,539 | 0,865 | 20,48 |
| 80 | 158,160 | 3,086 | 1,109 | 18,27 |
| 90 | 202,500 | 3,608 | 1,358 | 16,61 |
| 100 | 249,50 | 4,103 | 1,608 | 15,34 |
| 110 | 298,65 | 4,570 | 1,855 | 14,34 |
| 120 | 349,56 | 5,013 | 2,100 | 13,54 |
| 130 | 401,83 | 5,431 | 2,340 | 12,89 |
| 140 | 455,28 | 5,828 | 2,576 | 12,38 |
| 150 | 509,70 | 6,203 | 2,805 | 11,96 |
| 160 | 564,96 | 6,559 | 3,028 | 11,61 |
| 170 | 621,01 | 6,899 | 3,246 | 11,32 |
| 180 | 677,88 | 7,224 | 3,458 | 11,08 |
| 190 | 735,11 | 7,553 | 3,664 | 10,89 |
| 200 | 793,00 | 7,830 | 3,865 | 10,73 |
| 210 | 851,13 | 8,114 | 4,061 | 10,50 |
| 220 | 909,70 | 8,387 | 4,252 | 10,49 |
| 230 | 968,53 | 8,648 | 4,437 | 10,41 |
| 240 | 1027,92 | 8,901 | 4,618 | 10,34 |
| 250 | 1087,75 | 9,144 | 4,793 | 10,29 |
| 260 | 1147,64 | 9,380 | 4,966 | 10,25 |
| 270 | 1207,98 | 9,607 | 5,133 | 10,22 |
| 280 | 1268,68 | 9,828 | 5,297 | 10,20 |
| 290 | 1329,36 | 10,042 | 5,458 | 10,19 |
| 298,2 | 1372,29 | 10,210 | 5,586 | 10,21 |
| 300 | 1390,20 | 10,248 | 5,63 | 10,21 |
| 400 | 2004,2 | 12,01 | 7,02 | 10,45 |
| 500 | 2629,2 | 13,40 | 8,15 | 10,90 |
| 600 | 3269,2 | 14,57 | 9,13 | 11,42 |
| 700 | 3929,2 | 15,58 | 9,98 | 11,94 |
| 800 | 4599,2 | 16,48 | 10,70 | 12,46 |
| 900 | 5289,2 | 17,29 | 11,42 | 12,95 |
| 1000 | 5989,2 | 18,03 | 12,05 | 13,42 |
| 1100 | 6709,2 | 18,72 | 12,63 | 13,88 |
| 1200 | 7439,2 | 19,35 | 13,16 | 14,30 |

Продолжение табл. 230

| Температура °К | $H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом | S_T° кал/г-атом·моль | Φ' | Φ'' |
|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------|-----------------|----------|
| | | | кал/г-атом·моль | |
| <i>Жидкое</i> | | | | |
| 1300 | 10889,2 | 22,14 | 13,77 | 14,83 |
| 1400 | 11639,2 | 22,70 | 14,40 | 15,38 |
| 1500 | 12389,2 | 23,21 | 14,96 | 15,87 |
| 1600 | 13139,2 | 23,70 | 15,49 | 16,35 |
| 1700 | 13889 | 24,15 | 16,00 | 16,80 |
| 1800 | 14639 | 24,58 | 16,46 | 17,22 |
| 1900 | 15389 | 24,99 | 16,85 | 17,62 |
| 2000 | 16139 | 25,37 | 17,30 | 17,99 |
| 2100 | 16889 | 25,74 | 17,71 | 18,36 |
| 2200 | 17639 | 26,09 | 18,07 | 18,70 |
| 2300 | 18389 | 26,42 | 18,43 | 19,03 |
| 2400 | 19139 | 26,74 | 18,76 | 19,34 |
| <i>Газообразное</i> | | | | |
| 2500 | 80720 | 51,89 | 19,61 | 20,16 |
| 2600 | 81220 | 52,08 | 20,85 | 21,38 |
| 2700 | 81710 | 52,27 | 22,01 | 22,52 |
| 2800 | 81710 | 52,45 | 23,10 | 23,59 |
| 2900 | 82710 | 52,62 | 24,14 | 24,58 |
| 3000 | 83200 | 52,79 | 25,06 | 25,52 |

На основании приведенных выше уравнений температурной зависимости энтропии и энтальпии можно получить

$$\Phi' = -28,54 + 0,63 \cdot 10^{-3} T + 13,196 \lg T + \frac{378}{T} - \frac{3000}{T^2} \quad (273 - 1234^\circ\text{K});$$

$$\Phi' = -11,59 + 8,2 \lg T - \frac{229}{T} \quad (\text{для жидкого Ag});$$

$$\Phi'' = -28,54 + 0,63 \cdot 10^{-3} T + 13,196 \lg T + \frac{1751}{T} - \frac{3000}{T^2} \quad (273 - 1234^\circ\text{K});$$

$$\Phi'' = -11,59 + 8,2 \lg T + \frac{1144}{T} \quad (\text{для жидкого Ag}).$$

Термодинамические функции серебра в состоянии идеального одноатомного газа приведены в табл. 231.

Таблица 231
 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ СЕРЕБРА В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО
 ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [91]

($C_p=4,97$ кал/г-атом · град; $H_{298}^{\circ}-H_0^{\circ}=1481$ кал/г-атом)

| T, °K | $H_T^{\circ}-H_{298}^{\circ}$ кал/г-атом | S_T° кал/г-атом · град | Φ° кал/г-атом · град | Образование из стандартного состояния | | |
|-------|---|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| | | | | ΔH° кал/г-атом | ΔZ° кал/г-атом | lg K _p |
| 298 | 0 | 41,32 | 41,32 | 68400 | 59122 | -43,339 |
| 300 | 9 | 41,35 | 41,32 | 68398 | 59065 | -43,032 |
| 400 | 506 | 42,78 | 41,52 | 68281 | 55973 | -30,584 |
| 500 | 1003 | 43,89 | 41,89 | 68153 | 52908 | -23,127 |
| 600 | 1500 | 44,80 | 42,30 | 68010 | 49872 | -18,167 |
| 700 | 1996 | 45,56 | 42,71 | 67846 | 46860 | -14,631 |
| 800 | 2493 | 46,23 | 43,12 | 67673 | 43873 | -11,986 |
| 900 | 2990 | 46,81 | 43,49 | 67480 | 40912 | -9,935 |
| 1000 | 3487 | 47,33 | 43,85 | 67277 | 37977 | -8,300 |
| 1100 | 3984 | 47,81 | 44,19 | 67054 | 35055 | -6,965 |
| 1200 | 4480 | 48,24 | 44,51 | 66820 | 32152 | -5,856 |
| 1300 | 4977 | 48,64 | 44,52 | 63867 | 29417 | -4,945 |
| 1400 | 5474 | 49,01 | 45,10 | 63614 | 26780 | -4,180 |
| 1500 | 5971 | 49,35 | 45,37 | 63361 | 24151 | -3,519 |
| 1600 | 6468 | 49,67 | 45,63 | 63108 | 21556 | -2,944 |
| 1700 | 6964 | 49,97 | 45,88 | 62854 | 18960 | -2,437 |
| 1800 | 7461 | 50,25 | 46,11 | 62601 | 16395 | -1,990 |
| 1900 | 7958 | 50,52 | 46,34 | 62348 | 13841 | -1,591 |
| 2000 | 8455 | 50,78 | 46,56 | 62095 | 11275 | -1,232 |
| 2100 | 8952 | 51,02 | 46,76 | 61842 | 8754 | -0,911 |
| 2200 | 9448 | 51,25 | 46,96 | 61588 | 6236 | -0,619 |
| 2300 | 9945 | 51,47 | 47,15 | 61335 | 3720 | -0,353 |
| 2400 | 10442 | 51,68 | 47,33 | 61082 | 1226 | -0,111 |
| 2500 | 10939 | 51,89 | 47,52 | 0 | 0 | 0 |
| 2600 | 11436 | 52,08 | 47,64 | 0 | 0 | 0 |
| 2700 | 11932 | 52,27 | 47,86 | 0 | 0 | 0 |
| 2800 | 12429 | 52,45 | 48,02 | 0 | 0 | 0 |
| 2900 | 12926 | 52,62 | 48,17 | 0 | 0 | 0 |
| 3000 | 13423 | 52,79 | 48,32 | 0 | 0 | 0 |

§ 34. СЕРНИСТОЕ СЕРЕБРО Ag₂S

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Модификация сернистого серебра ($M=247, 825$), устойчивая между 180 и 625°, имеет объемноцентрированную кубическую решетку. Различные авторы [93—98] приводят значения постоян-

ной решетки a в пределах 4,84—4,90 Å. Низкотемпературная модификация сернистого серебра — моноклинная с параметрами решетки $a=9,49$ Å, $b=6,93$ Å, $c=8,30$ Å, $\beta=124^{\circ}$ [96,99].

Температуры фазовых превращений приведены в табл. 232.

Таблица 232
 ТЕМПЕРАТУРА ФАЗОВЫХ
 ПРЕВРАЩЕНИЙ Ag₂S

| Температура превращения, °C | Литературный источник |
|---|------------------------------|
| Ag ₂ S (α) ⇌ Ag ₂ S (β) | |
| 175 | 104, 105, 106, 109, 110, 113 |
| 178 | 107 |
| 179 | 108, 111, 115 |
| 180 | 94 |
| 176,3±0,5 | 114 |
| Ag ₂ S (β) ⇌ Ag ₂ S (высокотемпературная модификация) | |
| 576 | 110 |
| 586±3 | 114 |
| 591,5 | 116 |

Таблица 233
 ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ Ag₂S

| Температура плавления, °C | Год | Автор | Литературный источник |
|---------------------------|------|----------------|-----------------------|
| 845 | 1903 | Пелабон | [117] |
| 836 | 1912 | Сандонини | [107] |
| 835 | 1912 | Камби | [118] |
| 834 | 1912 | Трути | [109] |
| 842 | 1912 | Егер, Кло-стер | [108] |
| 815 | 1914 | Биссет | [119] |
| 842 | 1915 | Пеллини | [120] |
| 842 | 1915 | Уразов | [110] |
| 838±2 | 1946 | Краецек | [114] |
| 837 | 1947 | Иенсен | [116] |

Из данных по теплоемкости Келли [112] рассчитал эмпирические уравнения температурной зависимости теплоты и изобарного потенциала для превращения Ag₂S (α) ⇌ Ag₂S (β):

$$\Delta H_T = -300 + 3,0T; \quad \Delta H_{298} = 590 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta Z_T = -300 - 6,9T \lg T + 18,96T;$$

$$\Delta Z_{298} = 260 \text{ кал/моль}.$$

Плотность. Для металлургических расчетов плотность Ag₂S может быть принята равной 7,3 г/см³.

Температура плавления. Данные различных авторов приведены в табл. 233. Для металлургических расчетов температуру плавления Ag₂S можно принимать равной 838° С.

Давление диссоциации

Воеводский и Гольберт [146] из своих данных по равновесию Ag₂S с водородом вычислили давление диссоциации Ag₂S. Эти данные приведены в табл. 234.

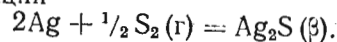
Таблица 234
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ Ag₂S [146]

| t, °C | lg P _{S₂} | P _{S₂} , ат |
|-------|-------------------------------|---------------------------------|
| 558 | -7,242 | 0,0573 |
| 602 | -6,740 | 0,08182 |
| 607 | -6,6734 | 0,08212 |
| 658 | -6,1542 | 0,08701 |
| 706 | -5,6494 | 0,08224 |
| 708 | -5,6572 | 0,08220 |
| 760 | -5,2754 | 0,08530 |
| 834 | -4,4922 | 0,08322 |
| 863 | -4,5492 | 0,08282 |
| 923 | -4,1866 | 0,08651 |
| 985 | -3,6818 | 0,08208 |
| 1010 | -3,5136 | 0,08306 |

Таблица 235
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ Ag₂S
(вычисление)

| t, °C | lg P _{S₂} | SP ₂ , ат |
|-------|-------------------------------|----------------------|
| 175 | -16,9500 | 0,016112 |
| 200 | -16,7348 | 0,016184 |
| 300 | -12,3666 | 0,012430 |
| 400 | -9,9679 | 0,0108 |
| 500 | -8,2175 | 0,08606 |
| 600 | -6,8733 | 0,08134 |
| 700 | -5,8381 | 0,08145 |
| 800 | -5,0264 | 0,08941 |
| 900 | -4,2940 | 0,08508 |

Из данных Розенквиста [124] по равновесию Ag₂S с водородом нами рассчитано уравнение изобарного потенциала образования Ag₂S по реакции



Вычисленные из этого уравнения давления диссоциации приведены в табл. 235.

Теплоемкость

Приведенные в табл. 236 данные получены расчетом по уравнению, рекомендуемому Брикке и Капустинским [86] в качестве наиболее надежного в интервале температур (273—448°K).

Таблица 236
ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ag₂S

| Температура °C | Теплоемкость | |
|-------------------|------------------------|---------------------------|
| | удельная кал/г·град | молярная кал/моль·град |
| 0 | 0,0718 | 17,79 |
| 50 | 0,0752 | 18,64 |
| 100 | 0,0786 | 19,48 |
| 150 | 0,0819 | 20,32 |
| 175 | 0,0837 | 20,74 |

Из приведенных в табл. 237 данных особенно интересны последние по времени измерения средней теплоемкости, проведенные Капустинским и Веселовским [113]. Этими авторами отмечен скачок теплоемкости, соответствующий переходу Ag₂S(α) ⇌ Ag₂S(β).

Беллати и Луссана [104] дали следующее эмпирическое уравнение температурной зависимости теплоемкости Ag₂S(α), которое хорошо описывает имеющиеся эксперимен-

тальные данные и принимается в известных справочных изданиях (Келли, Брикке, Капустинский и др.):

Таблица 237

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ag₂S

| Пределы температур, °C | | Теплоемкость | | Автор | Литературный источник |
|------------------------|---------|------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| нижний | верхний | удельная кал/г·град | молярная кал/моль·град | | |
| -191,2 | -79,7 | 0,0548 | 13,55 | Ролла | [125] |
| -190,6 | -78,6 | 0,0549 | 13,60 | » | [125] |
| -182 | 15 | 0,0568 | 14,08 | Тильден | [59] |
| -78,0 | 0 | 0,0684 | 16,94 | Ролла | [125] |
| -78,0 | 0 | 0,0686 | 16,99 | » | [125] |
| 0 | 18 | 0,0727 | 18,01 | » | [125] |
| 0 | 25 | 0,0755 | 18,72 | » | [125] |
| 10 | 100 | 0,0746 | 18,49 | Селла | [126] |
| 15 | 100 | 0,0737 | 18,26 | Тильден | [127] |
| 15 | 100 | 0,0804 | 19,22 | Стрентц | [128] |
| 25 | 100 | 0,0846 | 20,96 | Капустинский, Веселовский | [113] |
| 25 | 179 | 0,1189 | 29,46 | То же | [113] |
| 25 | 179 | 0,1584 | 39,26 | » » | [113] |
| 25 | 200 | 0,1603 | 39,73 | » » | [113] |
| 75 | 220 | 0,0891* | 22,05 | Беллати | [104] |
| 25 | 300 | 0,1656 | 41,04 | Капустинский, Веселовский | [113] |
| 15 | 324 | 0,0903* | 22,38 | Тильден | [127] |
| 25 | 400 | 0,1684 | 41,74 | Капустинский, Веселовский | [113] |
| 25 | 500 | 0,1708 | 42,17 | То же | [113] |
| 25 | 570 | 0,1710 | 42,38 | » » | [113] |

* Данные вызывают сомнение: средняя теплоемкость должна быть выше вследствие перехода Ag₂S(α) ⇌ Ag₂S(β) при 175°С.

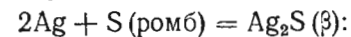
$$C_p = 13,20 + 16,82 \cdot 10^{-3}T \quad (2\%, \quad 273 - 448^\circ\text{K}).$$

Брикке, Капустинский и др. [86] теплоемкость Ag₂S(ж) принимают равной 30,2 кал/моль·град.

Келли [112] рассчитал эмпирические уравнения изменения теплоемкости



$$\Delta C_p = 4,02 - 9,24 \cdot 10^{-3}T;$$



$$\Delta C_p = 7,02 - 9,24 \cdot 10^{-3}T.$$

Энтальпия, энтропия, функции Φ' и Φ''

Капустинский и Веселовский [113] определили энтальпию Ag_2S в интервале температур 25—570°С. Их данные представлены в табл. 238.

Таблица 238
ЭНТАЛЬПИЯ Ag_2S [113]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\begin{matrix} \circ \\ H_T - H_{298} \\ \text{кал/моль} \end{matrix}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $\begin{matrix} \circ \\ H_T - H_{298} \\ \text{кал/моль} \end{matrix}$ |
|---------------------|---|---------------------|---|
| 25 | 0 | 300 | 6670 |
| 100 | 1415 | 400 | 8870 |
| 179 | 3005 | 500 | 11070 |
| 179 | 4005 | 570 | 12610 |
| 200 | 4470 | | |

Таблица 239
ЭНТАЛЬПИЯ Ag_2S
(вычисленная), кал/моль

| $T, ^\circ\text{K}$ | $\begin{matrix} \circ \\ H_T - H_{298} \\ \text{кал/моль} \end{matrix}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | $\begin{matrix} \circ \\ H_T - H_{298} \\ \text{кал/моль} \end{matrix}$ |
|---------------------|---|---------------------|---|
| 298 | 0 | 380 | 1546 |
| 300 | 32 | 400 | 1942 |
| 320 | 401 | 420 | 2344 |
| 340 | 776 | 440 | 2752 |
| 360 | 1158 | 448 | 2918 |
| 373 | 1413 | 452 | 3000 |

Из приведенного выше уравнения для теплоемкости Ag_2S (α) Беллати и Луссана [104] получаем

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 13,2T + 8,41 \cdot 10^{-3}T^2 - 4684 \text{ кал/моль.}$$

В табл. 239 приведены значения энтальпии, рассчитанные по этому уравнению (они хорошо совпадают с найденными Капустинским и Веселовским).

Из данных по равновесию сульфида серебра с водородом Кимура [135] определил значение энтропии $34,5 \pm 2$. Воеводский и Гольберг [146] получили $S_{298}^\circ = 37,83$. Для металлургических расчетов энтропию Ag_2S можно принимать равной 35,0 э. е.

Из данных по теплоемкости Беллати и Луссана [104] получаем:

$$S_T^\circ - S_{298}^\circ = 30,40 \lg T + 16,82 \cdot 10^{-3}T - 80,24.$$

Рассчитанные по этому уравнению энтропия, а также значения функций Φ'' приведены в табл. 240.

Таблица 240
ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИИ Φ'' , кал/моль · град
(вычисленные)

| $T, ^\circ\text{K}$ | S_T° | Φ'' | $T, ^\circ\text{K}$ | S_T° | Φ'' | $T, ^\circ\text{K}$ | S_T° | Φ'' |
|---------------------|-------------|----------|---------------------|-------------|----------|---------------------|-------------|----------|
| 298,16 | 35,0 | 35,00 | 340 | 37,44 | 35,16 | 400 | 40,58 | 35,72 |
| 300 | 35,10 | 35,00 | 360 | 38,53 | 35,31 | 420 | 41,56 | 35,98 |
| 320 | 36,30 | 35,05 | 380 | 39,57 | 35,51 | 440 | 42,52 | 36,27 |
| | | | | | | 448 | 42,90 | 36,39 |

Теплота, изобарный потенциал и энтропия образования Ag_2S

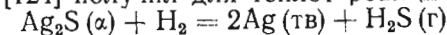
Теплота образования Ag_2S . В табл. 241 приведены теплоты образования Ag_2S , полученные различными методами.

Таблица 241
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Ag_2S ПО РЕАКЦИИ
 $2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{S}(\text{ромб}) = \text{Ag}_2\text{S}$, кал

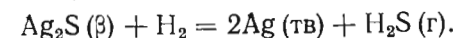
| $-\Delta H_{298}^\circ$ | Метод определения | Год | Автор | Литературный источник |
|------------------------------|---------------------------|-----------|------------------------|-----------------------|
| 3000 | Калориметрически | 1874 | Бертло | [129] |
| 5340 | » | 1879 | Томсен | [130] |
| 3330 | » | 1905 | Томсен | [131] |
| 5018 | — | 1914 | Фелсинг | [133] |
| 7562 | Э. д. с. | 1920 | Нейес, Фрид | [149] |
| 5137 | Равновесие с H_2 | 1929 | Ватанабе | [132] |
| 7730 | — | 1932 | Капустинский | [134] |
| 7730 | Равновесие с H_2 | 1933 | Ватанабе | [111] |
| 7512 | Э. д. с. | 1934—1935 | Кимура | [135] |
| 7603 | То же | 1934—1935 | Кимура | [135] |
| 6600 ± 200 (293,16°K) | Калориметрически | 1935 | Цеймер, Рот | [136] |
| 7486 | Равновесие с H_2 | 1936 | Сано | [137] |
| 6312 | То же | 1937 | Воеводский, Гольберг | [146] |
| 7550 | Э. д. с. | 1939 | Капустинский, Маколкин | [138] |
| 7560 | Калориметрически | 1940 | Капустинский, Коршунов | [139] |
| 7500 | Э. д. с. | 1940—1942 | Маколкин | [140] |
| 7493 | Равновесие с H_2 | 1949 | Розенквист | [124] |
| 6200 | То же | 1952 | Кордес, Раков | [141] |
| 7930 | Э. д. с. | 1953 | Гоатес и др. | [142] |

Справочные данные многих авторов [144, 145, 148, 12, 86] находятся в пределах 7500—7720 кал/моль.

Розенквист [124] получил для теплот реакций:

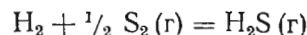


$$\Delta H = +4370 - 6,683T + 3,526 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,101 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,159 \cdot 10^{-9}T^4;$$



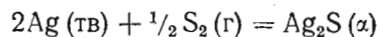
$$\Delta H = 4720 - 9,683T + 3,526 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,101 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,159 \cdot 10^{-9}T^4.$$

Комбинируя эти выражения с теплотой образования сероводорода (см. т. I, стр. 122):



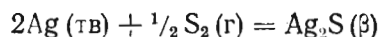
$$\Delta H = -19\,405 - 3,345T + 1,0325 \cdot 10^{-3}T^2,$$

получаем:



$$\Delta H = -23\,775 + 3,338T - 2,4935 \cdot 10^{-3}T^2 -$$

$$-0,101 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,159 \cdot 10^{-9}T^4,$$



$$\Delta H = -24\,125 + 6,338T - 2,4935 \cdot 10^{-3}T^2 -$$

$$-0,101 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,159 \cdot 10^{-9}T^4.$$

В табл. 242 приведены значения теплоты образования, рассчитанные по последним двум уравнениям.

Таблица 242

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Ag_2S
(вычисленная)

| $t, ^\circ\text{C}$ | $-\Delta H$ кал/моль | $t, ^\circ\text{C}$ | $-\Delta H$ кал/моль | $t, ^\circ\text{C}$ | $-\Delta H$ кал/моль |
|---|-------------------------|--|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| $2\text{Ag}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{г}) = \text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$ | | $2\text{Ag}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{г}) = \text{Ag}_2\text{S}(\beta)$ | | | |
| 25 | 23004 | 175 | 21784 | 600 | 20486 |
| 100 | 22881 | 200 | 21688 | 700 | 20258 |
| 150 | 22817 | 300 | 21312 | 800 | 20107 |
| 175 | 22788 | 400 | 20989 | 900 | 19978 |
| | | 500 | 20702 | | |

Изобарный потенциал образования Ag_2S . В табл. 243 приведены стандартные величины ΔZ , по данным различных исследователей.

Воеводский и Гольберт [146] из своих экспериментальных данных по равновесию восстановления Ag_2S водородом рассчитывают для реакции $2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{г}) = \text{Ag}_2\text{S}(\beta)$ следующее уравнение:

$$\Delta Z_I^0 = -19\,200 + 0,94T \ln T + 0,00165T^2 -$$

$$-0,37 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,67T \quad (831 - 1\,283^\circ\text{K}).$$

Таблица 243
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ Ag_2S ПО РЕАКЦИИ
 $2\text{Ag} + \text{S}(\text{ромб}) = \text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$

| $-\Delta Z_{298,16}$ | Метод | Год | Автор | Литературный источник |
|----------------------|-----------------------------|-----------|----------------------|-----------------------|
| 9528 | Э. д. с. | 1920 | Нойес, Фрид | [149] |
| 8160 | Растворимость | 1922 | Еллинек, Червинский | [150] |
| 9096 | Восстановление H_2 | 1929 | Ватанабе | [132] |
| 9766 | » | 1933 | Ватанабе | [111] |
| 9542 | Э. д. с. | 1933—1935 | Кимура | [135] |
| 9560 | Э. д. с. | 1933—1935 | Кимура | [135] |
| 9770 | Восстановление H_2 | 1937 | Воеводский, Гольберт | [146] |
| 9557* | » | 1949 | Розенквист | [124] |

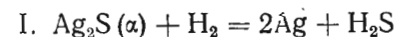
* Эту величину авторы справочника рекомендуют для металлургических расчетов.

Маколкин [140] изучил реакцию восстановления Ag_2S электрохимически. Из своих экспериментальных данных он рассчитывает для реакции $2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{г}) = \text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$ уравнение

$$\Delta Z_I^0 = -23\,050 - 3,179T \ln T + 1,520 \cdot 10^{-3}T^2 +$$

$$+ 32\,524T^{-2} + 33,84T.$$

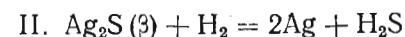
Обработка данных Розенквиста [124] по восстановлению Ag_2S водородом, которые, по-видимому, следует считать наиболее достоверными, приводит к уравнениям температурной зависимости изобарного потенциала образования обеих модификаций Ag_2S . Розенквист нашел для реакции



$$\Delta Z_I^0 = 4\,370 + 15,39T \lg T - 3,526 \cdot 10^{-3}T^2 -$$

$$-0,051 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,053 \cdot 10^{-9}T^4 - 46,01T$$

и для реакции

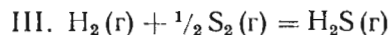


$$\Delta Z_{II}^0 = 4\,720 + 22,29T \lg T - 3,526 \cdot 10^{-3}T^2 -$$

$$-0,051 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,053 \cdot 10^{-9}T^4 - 65,11T.$$

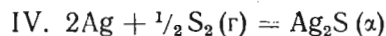
13 Я. И. Герасимов и др.

Используя известные данные для реакции образования сероводорода (см. том I, стр. 122)



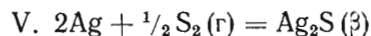
$$\Delta Z_{\text{III}}^{\circ} = -19\,405 + 7,705 T \lg T - 1,0325 \cdot 10^{-3} T^2 - 12,51 T.$$

Комбинируя реакции I и III, получаем для реакции



$$\Delta Z_{\text{IV}}^{\circ} = -\Delta Z_{\text{I}}^{\circ} + \Delta Z_{\text{III}}^{\circ} = -23\,775 - 7,685 T \lg T + 2,4935 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,051 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,053 \cdot 10^{-9} T^4 + 33,50 T.$$

Комбинируя реакции II и III, получаем для реакции



$$\Delta Z_{\text{V}}^{\circ} = -\Delta Z_{\text{II}}^{\circ} + \Delta Z_{\text{III}}^{\circ} = -24\,125 - 14,585 T \lg T + 2,4935 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,051 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,053 \cdot 10^{-9} T^4 + 52,60 T.$$

Данные расчета по последним двум уравнениям приведены в табл. 244.

Таблица 244

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ Ag_2S
(вычисленная), кал/моль

| Температура, °C | $-\Delta Z_T^{\circ}$ | Температура, °C | $-\Delta Z_T^{\circ}$ | Температура, °C | $-\Delta Z_T^{\circ}$ |
|--|-----------------------|---|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| $2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{r}) = \text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$ | | $2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{r}) = \text{Ag}_2\text{S}(\beta)$ | | | |
| 25 | 19235 | 175 | 17380 | 600 | 13729 |
| 100 | 18302 | 200 | 17137 | 700 | 12997 |
| 150 | 17691 | 300 | 16213 | 800 | 12342 |
| 175 | 17391 | 400 | 15349 | 900 | 11526 |
| | | 500 | 14534 | | |

Энтропия образования Ag_2S . Маколкин [140] приводит сводку энтропий образования Ag_2S , полученных различными авторами (табл. 245).

Эти величины представляются недостаточно точными. Из данных Розенквиста [124] по равновесию Ag_2S с водородом можно рассчитать энтропию образования Ag_2S ; при 25° C она равна 6,9 кал/моль·град.

Таблица 245

ЭНТРОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Ag_2S , кал/моль·град

| ΔS_{298} | Метод определения | Год | Автор | Литературный источник |
|------------------|---------------------------|-----------|----------------------|-----------------------|
| 6,545 | Э. д. с. | 1920 | Нойес, Фрид | [149] |
| 6,504 | То же | 1933—1935 | Кимвра | [135] |
| 7,547 | Равновесие с H_2 | 1936 | Сано | [137] |
| 9,922 | То же | 1937 | Воеводский, Гольберт | [146] |
| 9,764 | Э. д. с. | 1937 | Маколкин | [140] |

Из энтропий серебра $S_{298}^{\circ} = 10,21$, серы ромбической $S_{298}^{\circ} = 7,64$ (т. I, стр. 122) и сульфида серебра $S_{298}^{\circ} = 35,0$ находим для реакции $2\text{Ag} + \text{S}(\text{ромб}) = \text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$ $\Delta S_{298}^{\circ} = 6,94$ кал/моль·град.

§ 35. ОКИСЬ СЕРЕБРА Ag_2O

Кристаллическая структура, плотность

По данным Ниггли [151] Ag_2O ($M = 231,76$) имеет кубическую решетку типа Cu_2O с параметром $a = 4,723 \text{ \AA}$.

Значения плотности Ag_2O , по данным различных авторов [151—156], колеблются в пределах 7,143—8,2558 г/см³. В справочнике «Handbook of chemistry and Physics» [103] рекомендуется величина $d = 7,143 \text{ г/см}^3$ (при 16,6° C).

Теплоемкость

Приведенные в табл. 246 данные по теплоемкости Ag_2O взяты из работы Питцера и Смита [166]. В интервале температур 20—50° K авторы наблюдали аномальный ход теплоемкости с температурой; для вычисления термодинамических функций кривая теплоемкости была сглажена (для интервала температуры, где наблюдается аномалия).

Кобаяши [165] определил теплоемкость Ag_2O в интервале температур 317—500° K. По данным автора выведено уравнение

$$C_p = 10,02 + 2,393 \cdot 10^{-2} T - 1,33 \cdot 10^{-5} T^2.$$

Кривая температурной зависимости истинной теплоемкости Ag_2O показывает, что данные Кобаяши довольно хорошо продолжают кривую, полученную Питцером и Смитом.

Таблица 246

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ag₂O [166]

| Температура, °К | Теплоемкость кал/моль | | Температура, °К | Теплоемкость кал/моль | | Температура, °К | Теплоемкость кал/моль | |
|-----------------|-----------------------|------------------------|-----------------|-----------------------|------------------------|-----------------|-----------------------|------------------------|
| | опытные данные | по стгла-женной кривой | | опытные данные | по стгла-женной кривой | | опытные данные | по стгла-женной кривой |
| 12,90 | 1,81 | 1,81 | 36,72 | 7,92 | 6,94 | 124,11 | 11,59 | |
| 14,65 | 2,40 | 2,33 | 38,91 | 7,83 | 7,24 | 130,56 | 11,82 | |
| 17,63 | 3,18 | 3,17 | 39,85 | 8,06 | 7,36 | 137,32 | 12,06 | |
| 17,90 | 3,37 | 3,24 | 41,39 | 8,00 | 7,54 | 144,66 | 12,27 | |
| 20,69 | 3,94 | 3,94 | 43,78 | 7,91 | 7,82 | 151,53 | 12,51 | |
| 20,71 | 4,12 | 3,97 | 44,03 | 7,95 | 7,85 | 158,75 | 12,76 | |
| 23,64 | 4,86 | 4,63 | 49,11 | 8,37 | 8,36 | 166,26 | 13,01 | |
| 24,61 | 5,02 | 4,83 | 54,01 | 8,77 | | 174,32 | 13,25 | |
| 25,59 | 5,22 | 5,05 | 59,50 | 9,05 | | 182,29 | 13,51 | |
| 26,90 | 5,73 | 5,31 | 65,35 | 9,40 | | 200,67 | 14,01 | |
| 28,04 | 5,88 | 5,54 | 71,73 | 9,67 | | 208,78 | 14,14 | |
| 28,45 | 6,08 | 5,62 | 78,40 | 9,95 | | 216,90 | 14,34 | |
| 29,98 | 6,41 | 5,89 | 84,74 | 10,19 | | 225,12 | 14,41 | |
| 30,35 | 6,87 | 5,96 | 91,33 | 10,47 | | 234,97 | 14,65 | |
| 31,52 | 6,84 | 6,16 | 98,26 | 10,67 | | 244,30 | 14,98 | |
| 32,76 | 7,11 | 6,36 | 106,11 | 10,99 | | 253,43 | 15,05 | |
| 34,08 | 7,46 | 6,56 | 111,86 | 11,23 | | 263,80 | 15,24 | |
| 34,31 | 7,73 | 6,60 | 117,91 | 11,43 | | 274,77 | 15,39 | |
| | | | | | | 285,30 | 15,50 | |

Энтальпия, энтропия и функция Ф''

Энтальпия. Кобаяши [165] на основе своих экспериментальных данных составил эмпирическое уравнение:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = 10,02T + 1,196 \cdot 10^{-2}T^2 - 0,442 \cdot 10^{-5}T^3 - 3933.$$

Величины энтальпии, соответствующие этому уравнению, приведены в табл. 247.

Энтропия. Имеющиеся в литературе [86, 143, 166, 177, 182] данные по энтропии Ag₂O в стандартных условиях колеблются в пределах 27,5—29,7. В металлургических расчетах можно принять S₂₉₈⁰ = 29,09.

Кобаяши [165] для энтропии Ag₂O при температурах до 500° К дает уравнение:

$$S_T^0 - S_{298}^0 = 23,072 \lg T + 2,393 \cdot 10^{-2}T - 0,663 \cdot 10^{-5}T^2 - 63,63.$$

Рассчитанные по этому уравнению величины энтропии приведены в табл. 247.

Таблица 247
ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ Ф'' ДЛЯ Ag₂O [165]

| T, °К | H _T ⁰ - H ₂₉₈ ⁰ кал/моль | S _T ⁰ | Ф'' | T, °К | H _T ⁰ - H ₂₉₈ ⁰ кал/моль | S _T ⁰ | Ф'' |
|-------|---|-----------------------------|-------|-------|---|-----------------------------|-------|
| | | | | | | | |
| 300 | 30 | 29,19 | 29,09 | 700 | 7425 | 44,61 | 34,00 |
| 350 | 849 | 31,73 | 29,31 | 750 | 8446 | 46,00 | 34,74 |
| 400 | 1707 | 34,00 | 29,74 | 800 | 9474 | 47,34 | 35,50 |
| 450 | 2596 | 36,09 | 30,33 | 850 | 10511 | 48,59 | 36,23 |
| 500 | 3515 | 38,03 | 31,00 | 900 | 11551 | 49,79 | 36,96 |
| 550 | 4461 | 39,94 | 31,83 | 950 | 12590 | 50,91 | 37,28 |
| 600 | 5431 | 41,54 | 32,49 | 1000 | 13627 | 51,98 | 38,36 |
| 650 | 6419 | 43,11 | 33,29 | | | | |

Функция Ф''. Используя уравнение температурной зависимости теплоемкости Ag₂O, полученное Кобаяши [165], и принимая S₂₉₈⁰ = 29,09, имеем:

$$\Phi'' = -44,56 + 1,197 \cdot 10^{-2}T - 0,221 \cdot 10^{-5}T^2 + 23,072 \lg T + \frac{3933}{T}.$$

Значения функции Ф'' для разных температур, рассчитанные по последнему уравнению, приведены в табл. 247.

Давление диссоциации

Экспериментально диссоциация Ag₂O изучалась в работах Льюиса [158], Кейса и Хара [160], Бентона и Дрейка [162]. Данные их работ приведены в табл. 248.

Экспериментальные данные по давлению диссоциации Ag₂O, изображенные в координатах lgP — 1/T, довольно хорошо располагаются около прямой, уравнение которой рассчитано нами по методу наименьших квадратов:

$$\lg P_{ат} = 6,384 - \frac{2942,2}{T} (446,16 - 1073^\circ\text{К}).$$

Точка, соответствующая давлению диссоциации при температуре 25° С, найденная Льюисом путем экстраполяции, несколько отклоняется от этой прямой.

Таблица 248

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИИ Ag₂O

| Температура, °С | Давление диссоциации, ат | Автор | Литературный источник | Температура, °С | Давление диссоциации, ат | Автор | Литературный источник |
|-----------------|--------------------------|---------------|-----------------------|-----------------|--------------------------|------------|-----------------------|
| 25 | 5,10 ⁻⁴ | Льюис | [158] | 400 | 109,2 | Кейс, Хара | [160] |
| 173 | 0,555 | Бентон, Дрейк | [162] | 403 | 114,5 | То же | [160] |
| 178 | 0,620 | То же | [162] | 445 | 207,0 | Льюис | [158] |
| 183 | 0,796 | » » | [162] | 452 | 213,5 | Кейс, Хара | [160] |
| 188,1 | 0,943 | » » | [162] | 467 | 257,8 | То же | [160] |
| 191,1 | 1,039 | » » | [162] | 484 | 323,5 | » » | [160] |
| 200 | 1,75 | Кейс, Хара | [160] | 500 | 388,3 | » » | [160] |
| 302 | 20,5 | Льюис | [158] | 600 | 1026,0 | » » | [160] |
| 325 | 32,0 | » | [158] | 800 | 4179,0 | » » | [160] |
| 374 | 74,3 | Кейс, Хара | [160] | | | | |

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования Ag₂O.

Теплота образования Ag₂O. Данные ряда авторов, определявших теплоту образования Ag₂O различными методами, приведены в табл. 249.

Таблица 249

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Ag₂O

| -ΔH ₂₉₈ | Метод | Год | Автор | Литературный источник |
|--------------------|---|------|---------------|-----------------------|
| 7000 | — | 1897 | Бертло | [157] |
| 5900 | — | 1905 | Томсен | [131] |
| 6340 | Из давления диссоциации | 1906 | Льюис | [158] |
| 5400 | — | 1911 | Микстер | [159] |
| 9800 | Из давления пара Ag и Ag ₂ O | 1913 | Вартенберг | [40] |
| 6320 | Из давления диссоциации | 1922 | Кейс, Хара | [160] |
| 7000±200 | Из давления диссоциации (при 182°) | 1932 | Бентон, Дрейк | [162] |
| 6800 | То же (при 170°) | 1934 | Бентон, Дрейк | [163] |
| 7306 | Расчетная | 1937 | Питцер, Смит | [166] |
| 6580 | Из э. д. с. ячейки Pt (H ₂) Ba(OH) ₂ Ag ₂ O Ag | 1942 | Маколкин | [164] |
| 7290 | Из теплоемкости и данных по э. д. с. | 1951 | Кобаяши | [165] |

Коулин [167] для теплоты образования Ag₂O при разных температурах рекомендует величины, приведенные в табл. 250.

Для металлургических расчетов можно принимать ΔH₂₉₈ = -7200 кал/моль.

Ланге, принимая для теплоемкости серебра уравнение, рекомендуемое Келли [53]

$$C_p = 5,60 + 1,50 \cdot 10^{-3}T,$$

и оценивая по аналогии с реакцией 2Cu + 1/2O₂ = Cu₂O изменение теплоемкости в реакции 2Ag + 1/2O₂ = Ag₂O

$$\Delta C_p = 1,0 + 3,0 \cdot 10^{-3}T,$$

получает для температурной зависимости теплоты образования Ag₂O следующее уравнение (считая ΔH₂₉₈ = -6950):

$$\Delta H = -7380 + 1,0T + 1,5 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Используя уравнение для теплоемкости Ag₂O Кобаяши (см. стр. 195), уравнение для теплоемкости Ag, рекомендуемое Брицке и Капустинским (см. стр. 182) и уравнение для O₂, приведенное в первом томе настоящего издания (стр. 119), получаем следующее уравнение температурной зависимости теплоты образования Ag₂O (считая ΔH₂₉₈ = -7200):

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T (C_p^{Ag_2O} - 2C_p^{Ag} - \frac{1}{2}C_p^{O_2}) dT =$$

$$= -6092 - 5,57T + 10,64 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,4433 \cdot 10^{-5}T^3 - \frac{82000}{T}$$

Энтропия образования Ag₂O. В табл. 251 и 252 приведена энтропия образования Ag₂O по различным источникам и рассчитанная нами по данным Коулина [167].

Таблица 251

СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Ag₂O
кал/моль·град

| -ΔS ₂₉₈ | Метод | Год | Автор | Литературный источник |
|--------------------|-------------------------|------|----------------|-----------------------|
| 17,3 | — | 1923 | Льюис, Рендалл | [173] |
| 15,82 | Диссоциация | 1937 | Питцер, Смит | [166] |
| 13,39 | Э. д. с. | 1942 | Маколкин | [164] |
| 15,83 | Теплоемкость и э. д. с. | 1951 | Кобаяши | [165] |

Таблица 252

ЭНТРОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Ag₂O [167]
кал/моль·град

| T, °K | -ΔS | T, °K | -ΔS |
|--------|--------|-------|-------|
| 298,16 | 15,763 | 700 | 14,29 |
| 400 | 15,25 | 800 | 14,00 |
| 500 | 14,90 | 900 | 13,78 |
| 600 | 14,50 | 1000 | 13,65 |

Таблица 250
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Ag₂O [167]

| Температура, °K | -ΔH кал/моль | Температура, °K | -ΔH кал/моль |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 298 | 7200±250 | 700 | 6500 |
| 400 | 7000 | 800 | 6300 |
| 500 | 6850 | 900 | 6100 |
| 600 | 6650 | 1000 | 5950 |

Изобарный потенциал образования Ag_2O . В табл. 253 приведены значения изобарного потенциала образования Ag_2O по данным различных авторов.

Таблица 253

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ Ag_2O

| $-\Delta Z_{298}^0$ кал/моль | Метод | Год | Автор | Литератур- ный источник |
|---------------------------------|--|------|----------------------|----------------------------|
| 2473 | Э. д. с. | 1908 | Лютер, Покорни | [175] |
| 2205 | По предложенному уравнению | 1923 | Льюис, Рендалл | [173] |
| 2779 | — | 1930 | Рендалл, Хальфорд | [176] |
| 2585 | Из теплоемкостей и данных по диссоциации [158, 160, 162] | 1937 | Питцер, Смит | [166] |
| 2600 | Э. д. с. | 1942 | Маколкин | [164] |
| 2430 | По предложенному уравнению | 1949 | Ланге | [168] |
| 2570 | Из теплоемкостей и данным по диссоциации [158, 160, 162] | 1951 | Кобаяши | [165] |
| 2500+350 | По литературным данным | 1954 | Коулин | [167] |
| 2723 | Э. д. с. | 1957 | Грейг | [177] |
| 2654 | По э. д. с. с использованием теплоемкостей [166] | 1957 | Грейг | [177] |
| 2679 | Э. д. с. [179, 180] | 1957 | Грейг | [177] |

Авторы настоящего справочника рекомендуют применять $\Delta Z_{298}^0 = -2540$ кал/моль.

Ланге [168], используя данные по диссоциации Бентона и Дрейка [162] и оценочное уравнение ΔC_p , выводит уравнение для реакции $2\text{Ag}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{O}(\text{тв})$:

$$\Delta Z^0 = -7380 - 2,30 T \lg T - 1,5 \cdot 10^{-3} T^2 + 22, T.$$

Приняв для теплоемкости серебра уравнение, рекомендуемое Брицке и Капустинским [86],

$$C_p = 5,73 + 1,263 \cdot 10^{-3} T + 0,06 \cdot 10^5 T^{-2},$$

для теплоемкости Ag_2O уравнение, полученное Кобаяши [165]

$$C_p = 10,02 + 2,393 \cdot 10^{-2} T - 1,33 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (317 - 500^\circ\text{K})$$

и для теплоемкости O_2 уравнение, рекомендуемое Карапетьянцем [178],

$$C_p = 8,643 + 0,202 \cdot 10^{-3} T - 1,030 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (298 - 1500^\circ\text{K}),$$

мы получили следующее уравнение (считая $\Delta H_{298} = -7200$):

$$\Delta Z^0 = -6525 + 13,2687 T \lg T - 10,652 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,222 \cdot 10^{-5} T^3 - 0,318 \cdot 10^5 T^{-2} - 16,82 T.$$

§ 36. ХЛОРИСТОЕ СЕРЕБРО AgCl Кристаллическая структура,
плотность, температура плавления

Хлористое серебро AgCl ($M = 143,337$) имеет кристаллическую структуру типа NaCl с параметром решетки $a = 5,54 \text{ \AA}$ [183]. Энергия решетки, рассчитанная Майером теоретически и из спектроскопических данных, составляет соответственно 203 ккал/моль и 205,7 ккал/моль [184]. Вилли [185] отмечает существование хлористого серебра в модификациях: V_1 (тип NaCl), V_2 (тип CsCl), V_3 (тип кубического ZnS) и V_4 (тип ZnO). Энергии решетки, рассчитанные для этих модификаций, соответственно равны 205, 199, 194 и 194 ккал/моль. При увеличении температуры направление перехода следующее: $V_2 \rightarrow V_1 \rightarrow V_4 \rightarrow V_3$. Увеличение давления дает другой ряд: V_3 или $V_4 \rightarrow V_1 \rightarrow V_2$.

По Шмарцу [186] коэффициент теплового расширения AgCl $\alpha = 32,9 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$.

Таблица 255
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ AgCl

| Температура плавления, °C | Год | Автор | Литератур- ный источник |
|------------------------------|------|----------------------|----------------------------|
| 450 | 1882 | Родвелл | [191] |
| 452 | 1908 | Менкемейер | [192] |
| 455 | 1912 | Сандоними | [193] |
| 455 | 1914 | Тубант, Лоренц | [194] |
| 455 | 1920 | Тубант, Эггерт | [195] |
| 449 | 1922 | Вартенберг, Боссе | [196] |
| 455,5* | 1950 | Кобаяши | [197] |

* Авторы справочника считают эту величину, заслуживающей наибольшего внимания.

Таблица 254
ПЛОТНОСТЬ $\text{AgCl}_{[\text{тв}]}$

| Плотность г/см 3 | Год | Автор | Литератур- ный источник |
|------------------------|------|-------------------|----------------------------|
| 5,5170—5,5940 | 1859 | Шредер | [187] |
| 5,561—5,570 | 1859 | Ричардс, Сталл | [188] |
| 5,56 | 1926 | Бильтц | [189] |

Плотность AgCl по данным различных авторов приведена в табл. 254. Лоренц и Гохберг [190] дают уравнение:

$$d_t = 5,267 - 0,0,92t \quad (628 - 783^\circ\text{C}).$$

Как видно из табл. 255 данные по температуре плавления AgCl колеблются в довольно узких пределах.

Давление насыщенного пара

Давление насыщенного пара AgCl для различных температур приведено в табл. 256.

Таблица 256

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ AgCl

| <i>t</i> , °C | <i>P</i> , мм рт. ст. | Автор | Литературный источник |
|---------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| 854,3 | 3,00 | Майер | [198] |
| 882 | 3,7 | Тарасенков, Кожмяков | [199] |
| 883 | 3,9 | То же | [199] |
| 933,9 | 12,4 | Майер | [198] |
| 942 | 9,4 | Тарасенков, Кожмяков | [199] |
| 962 | 10,6 | То же | [199] |
| 1035,6 | 16,7 | Майер | [198] |
| 1050 | 26,0 | Тарасенков, Кожмяков | [199] |
| 1056 | 33,1 | То же | [199] |
| 1056 | 10,1 | Еллинек, Вебербауер | [201] |
| 1077,2 | 30,3 | Майер | [198] |
| 1108,3 | 40,7 | Майер | [198] |
| 1120 | 50,9 | Тарасенков, Кожмяков | [199] |
| 1136 | 52,5 | Майер | [198] |
| 1154 | 27,9 | Еллинек, Вебербауер | [201] |
| 1155,9 | 70,7 | Майер | [198] |
| 1233 | 57,6 | Еллинек, Вебербауер | [201] |
| 1268 | 78,8 | Вартенберг, Боссе | [196] |
| 1268 | 78,9 | Еллинек, Вебербауер | [201] |
| 1308 | 113,4 | Вартенберг, Боссе | [196] |
| 1378 | 203,2 | То же | [196] |
| 1442 | 336,8 | » » | [196] |
| 1564 | 760 | » » | [196] |

Келли [13] для давления насыщенного пара дает следующие уравнения для твердого и жидкого AgCl:

$$\lg P_{am} = -\frac{11830}{T} - 0,30 \lg T - 1,02 \cdot 10^{-3} T + 12,39 (298 - 728^\circ K),$$

$$\lg P_{am} = -\frac{11320}{T} - 2,55 \lg T + 17,34 (728 - 1837^\circ K).$$

Теплоемкость

Истинная теплоемкость AgCl при низких температурах по данным различных авторов приведена в табл. 257.

Таблица 257

ТЕПЛОЕМКОСТЬ AgCl

| Температура | | Теплоемкость | | Автор | Литературный источник |
|-------------|--------|----------------|-------------------|-----------------|-----------------------|
| °C | °K | удельная кал/г | молярная кал/моль | | |
| -262,66 | 10,50 | 0,00311 | 0,446 | Клузиус, Хартек | [202] |
| -262,43 | 10,73 | 0,00361 | 0,518 | | |
| -261,35 | 11,83 | 0,00450 | 0,646 | | |
| -261,12 | 12,04 | 0,00443 | 0,678 | Клузиус, Хартек | [202] |
| -260,52 | 12,64 | 0,00566 | 0,798 | | |
| -259,76 | 13,40 | 0,00682 | 0,978 | | |
| -259,12 | 14,04 | 0,0079 | 1,006 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -256,48 | 14,68 | 0,00782 | 1,122 | | |
| -258,16 | 15,00 | 0,00782 | 1,122 | | |
| -258,06 | 15,10 | 0,00819 | 1,174 | Клузиус, Хартек | [202] |
| -256,89 | 16,27 | 0,00970 | 1,390 | | |
| -256,67 | 16,49 | 0,0104 | 1,492 | | |
| -256,26 | 16,90 | 0,0104 | 1,488 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -255,07 | 18,09 | 0,0123 | 1,767 | | |
| -255,03 | 18,13 | 0,0118 | 1,698 | | |
| -254,84 | 18,32 | 0,0122 | 1,756 | Клузиус, Хартек | [202] |
| -253,94 | 19,22 | 0,0130 | 1,858 | | |
| -253,51 | 19,65 | 0,0134 | 1,926 | | |
| -252,91 | 20,25 | 0,0146 | 2,088 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -261,09 | 21,07 | 0,0158 | 2,259 | | |
| -251,86 | 21,30 | 0,0156 | 2,230 | | |
| -250,96 | 22,20 | 0,0170 | 2,434 | Клузиус, Хартек | [202] |
| -250,56 | 22,60 | 0,0194 | 2,78 | | |
| -250,46 | 22,70 | 0,0194 | 2,78 | | |
| -249,56 | 23,60 | 0,0188 | 2,700 | Клузиус, Хартек | [202] |
| -249,46 | 23,7 | 0,0208 | 2,98 | | |
| -249,16 | 24,00 | 0,0193 | 2,772 | | |
| -248,45 | 24,71 | 0,0200 | 2,878 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -247,26 | 25,90 | 0,0217 | 3,110 | | |
| -244,66 | 28,5 | 0,0246 | 3,538 | | |
| -241,46 | 31,4 | 0,0278 | 3,978 | Клузиус, Хартек | [202] |
| -240,56 | 32,60 | 0,0298 | 4,273 | | |
| -240,16 | 33,0 | 0,0334 | 4,790 | | |
| -235,79 | 37,37 | 0,0344 | 4,941 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -235,66 | 37,5 | 0,0348 | 4,990 | | |
| -230,12 | 43,04 | 0,0400 | 5,735 | | |
| -227,40 | 45,876 | 0,0506 | 7,25 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -226,86 | 46,3 | 0,0430 | 6,172 | | |
| -224,83 | 48,33 | 0,0446 | 6,405 | | |

Продолжение табл. 257

| Температура | | Теплоемкость | | Автор | Литературный источник |
|-------------|---------|----------------|-------------------|-----------------|-----------------------|
| °C | °K | удельная кал/г | молярная кал/моль | | |
| -219,51 | 53,65 | 0,0483 | 6,926 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -214,34 | 58,82 | 0,0516 | 7,390 | | |
| -210,74 | 62,42 | 0,0543 | 7,788 | | |
| -209,86 | 63,3 | 0,0559 | 7,982 | Клузиус, Хартек | [202] |
| -197,99 | 75,17 | 0,0612 | 8,779 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -193,77 | 79,39 | 0,0629 | 9,019 | | |
| -187,70 | 85,46 | 0,0683 | 9,79 | Нернст | [56] |
| -184,60 | 88,56 | 0,0618 | 9,501 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -181,7 | 91,46 | 0,0685 | 9,82 | Нернст, Шверс | [204] |
| -175,87 | 97,29 | 0,0688 | 9,865 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -170,06 | 103,1 | 0,0698 | 10,012 | Клузиус, Хартек | [202] |
| -167,25 | 105,91 | 0,0714 | 10,230 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -159,16 | 114,0 | 0,0718 | 10,296 | Клузиус, Хартек | [202] |
| -159,00 | 114,16 | 0,0732 | 10,493 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -157,0 | 116,216 | 0,0721 | 10,33 | Эйкен | [205] |
| -150,50 | 122,66 | 0,0745 | 10,682 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -147,56 | 125,6 | 0,0740 | 10,600 | Клузиус, Хартек | [202] |
| -136,00 | 137,16 | 0,0756 | 10,83 | Эвальд | [206] |
| -134,71 | 138,45 | 0,0766 | 10,988 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -132,51 | 140,65 | 0,0769 | 11,021 | | |
| -124,03 | 149,13 | 0,0782 | 11,203 | | |
| -115,26 | 157,90 | 0,0795 | 11,401 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -107,09 | 166,07 | 0,0806 | 11,548 | | |
| -98,88 | 174,28 | 0,0808 | 11,582 | | |
| -90,03 | 183,13 | 0,0812 | 11,640 | Эйкен | [205] |
| -81,15 | 191,01 | 0,0820 | 11,760 | | |
| -70,76 | 200,24 | 0,0828 | 11,876 | | |
| -65,50 | 207,66 | 0,0824 | 11,81 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -63,36 | 209,80 | 0,0836 | 11,993 | | |
| -62,62 | 210,54 | 0,0839 | 12,030 | | |
| -52,34 | 220,82 | 0,0840 | 12,048 | Эвальд | [206] |
| -42,43 | 230,73 | 0,0842 | 12,083 | | |
| -38,00 | 235,16 | 0,0857 | 12,31 | | |
| -32,76 | 240,40 | 0,0841 | 12,061 | Истмен, Мильнер | [203] |
| -22,80 | 250,36 | 0,0850 | 12,182 | | |
| -12,62 | 260,54 | 0,0846 | 12,137 | | |
| -2,73 | 270,43 | 0,0840 | 12,050 | Эвальд | [206] |
| 11,81 | 284,97 | 0,0846 | 12,135 | | |
| 18,96 | 292,12 | 0,0842 | 12,080 | | |
| 28,0 | 301,16 | 0,0875 | 12,29 | | |

Для истинной теплоемкости AgCl при более высоких температурах Келли [53], использовав данные Эрхарда [207], Гудвина и Кальмуса [208] и Магнуса [209] по средним теплоемкостям, рекомендует:

$$C_p = 9,60 + 9,29 \cdot 10^{-3}T \text{ кал/моль (273—728°K);}$$

$$C_p = 14,05 \text{ кал/моль (728—806°K).}$$

Кобаяши [197] измерял теплоемкость AgCl в интервале температур 300—773°K. Из своих данных автор дает уравнение для истинной теплоемкости AgCl:

$$C_p = 11,21 + 6,57 \cdot 10^{-3}T - 3,2 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (300—460°K).}$$

В табл. 258 помещены для сравнения несколько значений теплоемкостей, рассчитанных по уравнениям Келли и Кобаяши. Средняя теплоемкость AgCl по данным различных авторов приведена в табл. 259.

Таблица 258

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ AgCl. РАССЧИТАННАЯ ПО УРАВНЕНИЯМ КЕЛЛИ [53] И КОБАЯШИ [197]

| Температура, °K | C _p , кал/моль | |
|-----------------|---------------------------|-------|
| | [53] | [197] |
| 298 | 12,37 | 12,89 |
| 300 | 12,38 | 12,89 |
| 350 | 12,85 | 13,12 |
| 400 | 13,32 | 13,33 |
| 450 | 13,78 | 13,53 |
| 500 | 14,20 | 13,69 |

Таблица 259

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ AgCl

| Пределы температур °C | Теплоемкость | | Автор | Литературный источник |
|-----------------------|----------------|-------------------|-----------------|-----------------------|
| | удельная кал/г | молярная кал/моль | | |
| 0—19 | 0,08775 | 12,66 | Бренстед | [60] |
| 0—20 | 0,0877 | 12,58 | » | [60] |
| 15—98 | 0,0911 | 14,45 | Реньо | [210] |
| 15—100 | 0,0907 | 13,01±0,06 | Магнус | [209] |
| 16—250 | — | 13,60±0,01 | » | [209] |
| 16—300 | 0,0957 | 13,72±0,02 | » | [209] |
| 160—380 | 0,0948 | 14,00 | Эрхард | [207] |
| 455—533 | 0,129 | 18,5 | Гудвин, Кальмус | [208] |

Теплоты плавления, испарения и возгонки

Келли [13] рекомендует для теплоты плавления AgCl при 728°K $L_{пл} = 3155$ кал/моль.

Используя данные Вартенберга и Боссэ [196] для давления насыщенного пара AgCl, Келли [13] рекомендует для теплоты испарения AgCl:

$$L_{исп} = 51\,800 - 5,05T \text{ кал/моль.}$$

Отсюда при температуре кипения (1837°) $L_{исп} = 42\,520$ кал/моль, а при комнатной температуре (298°) $L_{исп} = 50\,295$ кал/моль.

Из тех же данных, а также из данных Тарасенкова и Кожмякова [199] для давления насыщенного пара AgCl Россини [148] получил для теплоты испарения AgCl при температуре кипения (1837°) $L_{исп} = 43\,700$ кал/моль.

Келли [13] рекомендует для теплоты возгонки AgCl:

$$L_{возг} = 54\,180 - 0,60T - 4,64 \cdot 10^{-3}T^2,$$

отсюда при 298°K

$$L_{возг} = 53\,589 \text{ кал/моль.}$$

Фишер [213] получил для теплоты возгонки при 1700°K $L_{возг} = 47\,000$ кал/моль.

Энтальпия, энтропия и функция Φ''

Из приведенного на стр. 205 уравнения зависимости теплоемкости AgCl от температуры по Кобаяши [197] могут быть получены следующие уравнения для энтальпии, энтропии и функции Φ'' :

$$H_T^0 - H_{298}^0 = -3606 + 11,21T + 3,285 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,066 \cdot 10^{-6}T^3,$$

$$S_T^0 - S_{298}^0 = -65,71 + 25,82 \lg T + 6,57 \cdot 10^{-3}T - 1,6 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$\Phi'' = -53,92 + 3,285 \cdot 10^{-3}T - 0,534 \cdot 10^{-6}T^2 + 25,82 \lg T + 3606/T.$$

Рассчитанные по этим уравнениям величины приведены в табл. 260.

Таблица 260

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ Φ'' ДЛЯ AgCl
(вычисленные по уравнениям)

| Температура, °K | $H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль | S_T Φ'' | | Температура, °K | $H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль | S_T Φ'' | |
|-----------------|---------------------------------|----------------|-------|-----------------|---------------------------------|----------------|-------|
| | | кал/моль·град | | | | кал/моль·град | |
| 298 | 0 | 23,00 | 23,00 | 520 | 2961 | 30,40 | 24,71 |
| 300 | 25 | 23,08 | 23,00 | 540 | 3237 | 30,92 | 24,93 |
| 320 | 282 | 23,91 | 23,03 | 560 | 3515 | 31,41 | 25,13 |
| 340 | 543 | 24,70 | 23,10 | 580 | 3793 | 31,91 | 25,37 |
| 360 | 806 | 25,45 | 23,21 | 600 | 4072 | 32,38 | 25,60 |
| 380 | 1070 | 26,17 | 23,35 | 620 | 4352 | 32,84 | 25,82 |
| 400 | 1336 | 26,83 | 23,49 | 640 | 4635 | 33,29 | 26,05 |
| 420 | 1602 | 27,50 | 23,69 | 660 | 4917 | 33,73 | 26,28 |
| 440 | 1872 | 28,13 | 23,88 | 680 | 5200 | 34,15 | 26,51 |
| 460 | 2141 | 28,72 | 24,07 | 700 | 5485 | 34,57 | 26,73 |
| 480 | 2412 | 29,30 | 24,28 | 720 | 5770 | 34,97 | 26,96 |
| 500 | 2687 | 29,85 | 24,48 | 728 | 5884 | 35,13 | 27,05 |

Значения стандартной энтропии AgCl, по данным различных авторов, приведены в табл. 261.

Таблица 261

ЭНТРОПИЯ AgCl, кал/моль·град

| S_{298}^0 | Год | Автор | Литературный источник |
|---------------------|------|-----------------|-----------------------|
| <i>Твердое</i> | | | |
| 22,5 | 1913 | Рубенс | [214] |
| 24,3 | 1932 | Шибята, Такета | [215] |
| 22,97 | 1933 | Истмен, Мильнер | [203] |
| 23,00 ± 0,1 | 1935 | Келли | [13] |
| <i>Газообразное</i> | | | |
| 58,5 ± 0,5 | 1940 | Стивенсон | [216] |

Келли [143] рекомендует для энтропии твердого AgCl $S_{298} = 23,00 \pm 0,1$; Бричке, Капустинский [86] $S_{298} = 23,01 \pm 1,0$; Россини [148] $S_{298} = 22,97$.

Для энтропии газообразного AgCl Келли [143] и Россини [148] рекомендуют $S_{298} = 58,5 \pm 0,5$.

Теплота, изобарный потенциал и энтропия образования AgCl

Теплота образования AgCl. По данным различных авторов теплота образования твердого и жидкого AgCl приведена в табл. 262. Для металлургических расчетов можно принять $\Delta H_{298} = -30\ 300$ кал/моль.

Таблица 262

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ AgCl, кал

| $-\Delta H_{298}$ | Метод | Год | Автор | Литературный источник |
|---|-------------------|-----------|--------------------------|-----------------------|
| $\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (тв)}$ | | | | |
| 29000—29200 | — | 1897 | Бертло | [157] |
| 29400 | Из э. д. с. | 1899 | Чепинский | [217] |
| 29380 | — | 1905 | Томсен | [131] |
| 29939 | Из э. д. с. | 1906 | Бренстед | [218] |
| 29939 | Из э. д. с. | 1908 | Халла | [219] |
| 29940 | — | 1912 | Фишер | [220] |
| 30610 | Из э. д. с. | 1914 | Вольф | [221] |
| 30410 | — | 1914 | Брауне, Кореп | [222] |
| 30320* | — | 1930—1933 | Ишикава, Ватанабе | [223—224] |
| 30320—30410 | — | 1931 | Эйкен, Клузиус, Войтинек | [68] |
| 31200 | — | 1931 | Рот, Рихтер | [225] |
| 30300±40 | Из э. д. с. | 1932 | Россини | [226] |
| 29850 | — | 1932 | Шибата, Такета | [215] |
| 30320* | Калориметрический | 1936 | Рот, Бертрам | [227] |
| 30130±50 | То же | 1937 | Рот, Бертрам | [228] |
| 30150±50 | » » | 1939 | Рот | [229] |
| $\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (ж)}$ | | | | |
| 25980** | Из э. д. с. | 1934 | Зальстром | [230] |
| 28820** | Из э. д. с. | 1934 | Грубе, Рау | [233] |
| 29130** | Из э. д. с. | 1936 | Зальстром, Кью, Повелл | [231] |
| 30040** | Из э. д. с. | 1936 | Еллинек, Ян, Хельд | [232] |

* При 291° К.
** При 873° К.

Для зависимости теплоты образования AgCl от температуры Фихте [234] вывел следующие уравнения:
для реакции $\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{AgCl (тв)}$

$$\Delta H = -30\ 590 - 0,14T + 3,76 \cdot 10^{-3}T^2;$$

для реакции $\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{AgCl (ж)}$

$$\Delta H = -28\ 210 + 4,31T - 0,89 \cdot 10^{-3}T^2;$$

Таблица 263

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ AgCl
(вычисленная по уравнениям Фихте), кал

| T, °K | $-\Delta H$ | T, °K | $-\Delta H$ | T, °K | $-\Delta H$ |
|---|-------------|---|-------------|---|-------------|
| Ag (тв) + 1/2 Cl ₂ = AgCl (тв) | | Ag (ж) + 1/2 Cl ₂ = AgCl (ж) | | Ag (ж) + 1/2 Cl ₂ = AgCl (г) | |
| 298 | 30300 | 728 | 25545 | 1837 | 16352 |
| 300 | 30294 | 750 | 25478 | 1850 | 16302 |
| 350 | 30179 | 800 | 25332 | 1900 | 16109 |
| 400 | 30044 | 850 | 25189 | 1950 | 15915 |
| 450 | 29842 | 900 | 25052 | 2000 | 15720 |
| 500 | 29720 | 950 | 24919 | | |
| 550 | 29530 | 1000 | 24890 | | |
| 600 | 29320 | 1050 | 24665 | | |
| 650 | 29093 | 1100 | 24446 | | |
| 700 | 28846 | 1150 | 24431 | | |
| 728 | 28700 | 1200 | 24320 | | |
| | | 1234 | 24247 | | |

для реакции $\text{Ag (ж)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{(г)} = \text{AgCl (ж)}$

$$\Delta H = -28840 + 1,71T - 0,14 \cdot 10^{-3}T^2;$$

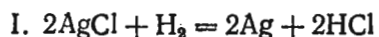
для реакции $\text{Ag (ж)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{(г)} = \text{AgCl (г)}$

$$\Delta H = 22960 - 3,34T - 0,14 \cdot 10^{-3}T^2.$$

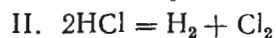
В табл. 263 приведены значения теплоты образования AgCl , вычисленные по этим уравнениям.

Давление диссоциации AgCl

Косвенное вычисление давления диссоциации AgCl в пределах от 651 до 983°K возможно с помощью данных Еллинека и Улота [235] и Ишикавы и Ватанабе [224] для реакции $2\text{AgCl} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + 2\text{HCl}$. Сопоставляем уравнения для констант равновесия двух реакций:



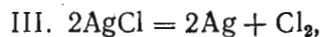
$$K_p^{\text{I}} = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}};$$



$$K_p^{\text{II}} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}^2};$$

$$\lg K_p^{\text{II}} = -\frac{9536,7}{T} + 0,756 \lg T - 3,496 \cdot 10^{-6} T - 3,2167 [234].$$

Для диссоциации AgCl имеем:



$$K_p^{\text{III}} = p_{\text{Cl}_2} = K_p^{\text{I}} \cdot K_p^{\text{II}},$$

откуда

$$\lg K_p^{\text{III}} = \lg K_p^{\text{I}} + \lg K_p^{\text{II}}.$$

В табл. 264 приведены значения $\lg K_p^{\text{III}}$ и p_{Cl_2} , рассчитанные по последнему уравнению с использованием данных Еллинека и Улота [235] и Ишикавы и Ватанабе [224]. В последних двух столбцах этой таблицы даны значения $\lg K_p^{\text{III}}$ и p_{Cl_2} , рассчитанные из уравнений, предложенных Фихте [234] для изобарного потенциала образования AgCl (см. ниже) по реакциям $\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{(г)} = \text{AgCl}$ и $\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{(г)} = \text{AgCl (ж)}$.

Таблица 264

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ AgCl

| T, °K | Из данных [235] | | Из данных [224] | | Из ΔZ° образования AgCl | |
|-------|------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------|
| | $\lg K_p^{\text{III}}$ | $p_{\text{Cl}_2}, \text{ ат}$ | $\lg K_p^{\text{III}}$ | $p_{\text{Cl}_2}, \text{ ат}$ | $\lg K_p^{\text{III}}$ | $p_{\text{Cl}_2}, \text{ ат}$ |
| 651 | — | — | -14,6660 | 0,0 ₁₄ 216 | -14,6356 | 0,0 ₁₄ 231 |
| 671 | — | — | -14,2045 | 0,0 ₁₄ 624 | -14,0550 | 0,0 ₁₄ 881 |
| 690 | — | — | -13,6604 | 0,0 ₁₃ 218 | -13,5388 | 0,0 ₁₃ 289 |
| 729 | — | — | -12,6194 | 0,0 ₁₂ 240 | -12,5647 | 0,0 ₁₂ 272 |
| 770 | — | — | -11,8421 | 0,0 ₁₁ 144 | -11,7522 | 0,0 ₁₁ 181 |
| 813 | -11,0570 | 0,0 ₁₁ 877 | — | — | -10,9916 | 0,0 ₁₀ 102 |
| 829 | — | — | -10,8191 | 0,0 ₁₀ 152 | -10,7289 | 0,0 ₁₀ 186 |
| 882 | — | — | -10,0198 | 0,0 ₁₀ 795 | -9,9322 | 0,0 ₉ 117 |
| 911 | — | — | -9,6568 | 0,0 ₉ 220 | -9,5364 | 0,0 ₉ 291 |
| 913 | -9,4714 | 0,0 ₉ 338 | — | — | -9,5108 | 0,0 ₉ 308 |
| 915 | — | — | -9,5745 | 0,0 ₉ 266 | -9,4842 | 0,0 ₉ 328 |
| 983 | — | — | -8,7386 | 0,0 ₈ 182 | -8,6616 | 0,0 ₈ 218 |
| 1000 | — | — | — | — | -8,4746 | -0,0 ₈ 335 |
| 1050 | — | — | — | — | -7,9600 | -0,0 ₇ 110 |
| 1100 | — | — | — | — | -7,4944 | 0,0 ₇ 320 |
| 1150 | — | — | — | — | -7,0716 | 0,0 ₇ 848 |
| 1200 | — | — | — | — | -6,6856 | 0,0 ₆ 260 |
| 1234 | — | — | — | — | -6,4422 | 0,0 ₆ 361 |

Изобарный потенциал образования AgCl . Данные различных авторов приведены в табл. 265.

Таблица 265

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ AgCl , кал/моль

| ΔZ_{298} | Метод | Год | Автор | Литературный источник |
|------------------|--------------------------------------|------|-------------------|-----------------------|
| 26211±9 | Из э. д. с. | 1930 | Россини | [226] |
| 26190 | То же | 1932 | Шибата, Такега | [215] |
| 26170 | Из данных по растворимости | 1932 | » » | [215] |
| 26220±5 | — | 1932 | Рендалл, Хальфорд | [176] |
| 26205 | Рассчитано из нормальных потенциалов | 1953 | Фихте | [234] |
| 26205 | Рассчитано из э. д. с. | 1953 | Фихте | [234] |

Фихте [234] выводит для изобарного потенциала образования AgCl по реакции $\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (тв)}$:

$$\Delta Z^\circ = -30\,590 + 0,32 T \lg T - 3,76 \cdot 10^{-3} T^2 + 15,04T; \quad (1)$$

по реакции $\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (ж)}$:

$$\Delta Z^\circ = 28\,210 - 9,93 T \lg T + 0,89 \cdot 10^{-3} T^2 + 37,72T; \quad (2)$$

по реакции $\text{Ag (ж)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (ж)}$:

$$\Delta Z^\circ = -28\,840 - 3,94 T \lg T + 0,14 \cdot 10^{-3} T^2 + 14,66T; \quad (3)$$

по реакции $\text{Ag (ж)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (г)}$:

$$\Delta Z^\circ = +22\,960 + 7,69 T \lg T + 0,14 \cdot 10^{-3} T^2 - 51,50T. \quad (4)$$

В табл. 266 приведены значения изобарного потенциала образования AgCl , рассчитанные по этим уравнениям.

Таблица 266

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
(по уравнениям Фихте [234])

| $T, ^\circ\text{K}$ | $-\Delta Z^\circ$ по уравнению (1) | $T, ^\circ\text{K}$ | $-\Delta Z^\circ$ по уравнению (2) | $T, ^\circ\text{K}$ | $-\Delta Z^\circ$ по уравнению (3) | $T, ^\circ\text{K}$ | $-\Delta Z^\circ$ по уравнению (4) |
|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|--|
| 298 | 26205 | 728 | 20968 | 1234 | 25564 | 1837 | 25064 |
| 300 | 26178 | 750 | 20832 | 1250 | 25549 | 1850 | 25355 |
| 350 | 25501 | 800 | 20528 | 1300 | 25495 | 1900 | 26479 |
| 400 | 24843 | 850 | 20231 | 1350 | 25444 | 1950 | 27598 |
| 450 | 24201 | 900 | 19943 | 1400 | 25394 | 2000 | 28710 |
| 500 | 23628 | 950 | 19653 | 1450 | 25350 | | |
| 550 | 22973 | 1000 | 19390 | 1500 | 25305 | | |
| 600 | 22387 | 1050 | 19123 | 1550 | 25264 | | |
| 650 | 21816 | 1110 | 18862 | 1600 | 25222 | | |
| 700 | 21267 | 1150 | 18607 | 1650 | 25184 | | |
| 728 | 20966 | 1200 | 18356 | 1700 | 25152 | | |
| | | 1234 | 18189 | 1750 | 25117 | | |
| | | | | 1800 | 25086 | | |
| | | | | 1837 | 25062 | | |

Энтропия образования AgCl . Принимая для твердого серебра $S_{298} = 10,20 \pm 0,05$, для твердого хлористого серебра $S_{298} = 23,0 \pm 0,1$ и для газообразного хлорида $S_{298} = 26,655 \pm 0,005$, получаем для реакции $\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{AgCl (тв)}$ $\Delta S_{298} = -13,86 \pm 0,16$.

Принимая для этой реакции $\Delta Z_{298} = -26205 \text{ кал/моль}$, $\Delta H_{298} = -30\,300 \text{ кал/моль}$, получаем $\Delta S_{298} = -13,73 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

§ 37. СЕРНОКИСЛОЕ СЕРЕБРО Ag_2SO_4

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

При комнатной температуре Ag_2SO_4 ($M = 311,826$), имеет ромбическую решетку с параметрами (кХ): $a = 5,82$, $b = 12,65$; $c = 10,25$ [183]. Существует также высокотемпературная модификация Ag_2SO_4 . Температура превращения по данным различных авторов приведена в табл. 267.

Таблица 267

ТЕМПЕРАТУРА ПРЕВРАЩЕНИЯ Ag_2SO_4

| Температура превращения, $^\circ\text{C}$ | Год | Автор | Литературный источник |
|---|------|-----------------|-----------------------|
| 412 | 1907 | Накен | [245] |
| 410 | 1912 | Фридрих | [246] |
| 417 | 1912 | Гофман, Ванюков | [247] |
| 435 | 1955 | Юхансон | [248] |

Плотность Ag_2SO_4 при комнатной температуре может быть принята равной $5,46 \text{ г/см}^3$ [239].

По данным Хюльсмана и Бильтца [241] коэффициент объемного расширения Ag_2SO_4 для интервала температур $(-195) - (-78)^\circ \text{C}$ равен $2,5 \cdot 10^{-5}$, а для интервала $(-78) - (15)^\circ \text{C}$ он равен $6,0 \cdot 10^{-5}$.

Данные ряда авторов [242—247, 255], определявших температуру плавления Ag_2SO_4 , колеблются в пределах $651 - 676^\circ \text{C}$. Для металлургических расчетов температуру плавления Ag_2SO_4 следует принимать равной 660° .

Теплота и энтропия плавления и превращения

Теплота плавления Ag_2SO_4 по Келли [122] составляет 4280 кал/моль , а по Россини [148] 4000 кал/моль . Отсюда и энтропия плавления соответственно равна $4280 : 933 = 4,6 \text{ э. е.}$ и $4000 : 933 = 4,3 \text{ э. е.}$

Для теплоты превращения Ag_2SO_4 рекомендуется величина 1900 кал/моль [53, 148].

Теплоемкость

Данные по истинной теплоемкости Ag_2SO_4 при низких температурах, полученные Латимером, Хиксом и Шутцем [249], приведены в табл. 268.

Таблица 268

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ag_2SO_4
[249]

| Температура | | C_p кал/моль·град. | Температура | | C_p кал/моль·град. | Температура | | C_p кал/моль·град. |
|-------------|-------|-------------------------|-------------|--------|-------------------------|-------------|--------|-------------------------|
| °C | °K | | °C | °K | | °C | °K | |
| -258,56 | 14,60 | 2,12 | -194,42 | 78,74 | 17,43 | -112,27 | 160,89 | 24,49 |
| -256,98 | 16,18 | 2,22 | -190,27 | 82,89 | 17,96 | -106,90 | 166,26 | 24,81 |
| -254,55 | 18,61 | 3,44 | -185,98 | 87,18 | 18,45 | -101,44 | 171,72 | 25,18 |
| -251,40 | 21,76 | 4,64 | -181,72 | 91,44 | 18,92 | -95,21 | 177,95 | 25,77 |
| -247,84 | 25,32 | 5,73 | -177,20 | 95,96 | 19,38 | -88,71 | 184,45 | 26,01 |
| -244,70 | 28,46 | 6,61 | -172,27 | 100,89 | 19,92 | -81,84 | 191,52 | 26,41 |
| -240,85 | 32,31 | 7,76 | -167,39 | 105,77 | 20,33 | -74,20 | 198,96 | 26,84 |
| -236,39 | 36,77 | 9,15 | -162,87 | 110,29 | 20,87 | -66,54 | 206,62 | 27,34 |
| -232,26 | 40,90 | 10,42 | -158,19 | 114,97 | 21,06 | -59,35 | 213,81 | 27,57 |
| -228,38 | 44,78 | 11,49 | -153,36 | 119,80 | 21,52 | -52,22 | 220,94 | 27,88 |
| -224,05 | 49,11 | 12,52 | -148,78 | 124,38 | 21,87 | -44,14 | 229,02 | 28,23 |
| -219,54 | 53,62 | 13,28 | -144,78 | 128,87 | 22,19 | -36,28 | 236,88 | 28,52 |
| -215,75 | 57,41 | 13,94 | -139,82 | 133,34 | 22,43 | -27,72 | 245,44 | 28,81 |
| -211,70 | 61,46 | 14,69 | -135,08 | 138,03 | 22,84 | -18,10 | 255,06 | 29,35 |
| -207,29 | 65,87 | 15,17 | -130,37 | 142,79 | 23,18 | -7,75 | 265,41 | 29,89 |
| -203,13 | 70,03 | 16,20 | -125,82 | 147,34 | 23,61 | +2,61 | 275,77 | 30,43 |
| -199,32 | 73,84 | 16,83 | -121,42 | 151,74 | 23,80 | 12,08 | 285,24 | 30,80 |
| -197,66 | 75,50 | 16,98 | -117,01 | 156,15 | 24,17 | 23,01 | 296,20 | 31,36 |

Келли [112] дает оценочные уравнения температурной зависимости истинной теплоемкости для твердого Ag_2SO_4

$$C_p = 23,1 + 27,9 \cdot 10^{-3} T \quad (3\%; 298^\circ K - T_{пл})$$

и для жидкого Ag_2SO_4

$$C_p = 49 \quad (7\%; T_{пл} \text{ и выше}).$$

Энтальпия, энтропия и функция Φ''

Используя предложенное Келли [112] уравнение температурной зависимости теплоемкости, авторы настоящего справочника получили следующее уравнение для энтальпии Ag_2SO_4 :

$$H_T - H_{298} = -8127,6 + 23,1T + 13,98 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Латимер, Хикс и Шутц [249] из своих данных по низкотемпературной теплоемкости методом графического интегрирования зависимости $C_p = f(\lg T)$ нашли, что энтропия Ag_2SO_4 в интервале температур 14—298° K составляет 47,134 э. е., а в интервале 0—14° K (экстраполяцией) 0,624 э. е. Таким образом, стандартная энтропия Ag_2SO_4 , $S_{298}^0 = 47,76 \pm 0,05$ э. е.

Для температурной зависимости энтропии Ag_2SO_4 и функции Φ'' нами выведены следующие уравнения с использованием температурной зависимости теплоемкости, предложенной Келли [112] и значения $S_{298} = 47,76$, найденного Латимером, Хиксом и Шутцем [249]:

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T C_p d \ln T = -92,20 + 27,9 \cdot 10^{-3} T + 53,29 \lg T;$$

$$\Phi'' = S_T - \frac{\int_{298}^T C_p dT}{T} = -115,3 + 13,95 \cdot 10^{-3} T + 53,29 \lg T + \frac{8127,6}{T}.$$

Рассчитанные по приведенным уравнениям значения энтальпии, энтропии и функции Φ'' для ряда температур (в интервале, который рекомендует Келли для уравнения теплоемкости Ag_2SO_4) приведены в табл. 269.

Таблица 269

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ Φ'' ДЛЯ Ag_2SO_4

| Температура °K | $H_T - H_{298}$ кал/моль | S_T^0 кал./моль·град | Φ'' | Температура °K | $H_T - H_{298}$ кал/моль | S_T^0 кал./моль·град. | Φ'' |
|----------------|-----------------------------|---------------------------|----------|----------------|-----------------------------|----------------------------|----------|
| | | | | | | | |
| 350 | 1659 | 52,89 | 48,37 | 700 | 14882 | 78,66 | 57,69 |
| 400 | 3344 | 56,37 | 49,26 | 750 | 16048 | 81,65 | 59,21 |
| 450 | 5089 | 61,48 | 50,42 | 800 | 19288 | 84,53 | 60,72 |
| 500 | 6910 | 65,31 | 51,86 | 850 | 21539 | 87,33 | 62,23 |
| 550 | 8795 | 68,91 | 53,19 | 900 | 23967 | 90,04 | 63,71 |
| 600 | 10752 | 72,25 | 54,67 | 930 | 25426 | 91,64 | 64,60 |

Теплота и изобарный потенциал образования Ag_2SO_4

Теплота образования Ag_2SO_4 . По данным различных авторов теплота образования Ag_2SO_4 приведена в табл. 270.

Келли [112], обработав данные различных авторов [251, 255—257], получил значения стандартной теплоты образования Ag_2SO_4 в пределах 170 040—176 000 кал/моль. На основе этих данных Келли рекомендует для Ag_2SO_4 $\Delta H_{298} = -170110$ кал/моль.

Таблица 270

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Ag_2SO_4

| $-\Delta H_{298}^0$ кал/моль | Температура °С | Год | Автор | Литературный источник |
|---------------------------------|-------------------|------|-------------------|--------------------------|
| 167280 | Комнатная 25,0 | 1905 | Томсен | [131] |
| 170500 | | 1933 | Ишикава | [250] |
| 169260 | | 1935 | Ишикава, Хагизава | [251] |
| 170500 | 25,0 | 1954 | Жук | [252] |

Используя это значение стандартной теплоты образования и вышеприведенное уравнение для температурной зависимости теплоемкости Ag_2SO_4 , Келли [112] дает:

$$\Delta H = -167210 - 8,22T + 9,07 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,754 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Последнее уравнение нельзя считать точным, так как использованное для его вывода уравнение температурной зависимости теплоемкости является оценочным.

Изобарный потенциал образования Ag_2SO_4 . Стандартную свободную энергию Ag_2SO_4 Ишикава [250] нашел равной 145 950 кал/моль (методом э. д. с.), а Жук [252] — 147 200 кал/моль (из данных по растворимости).

Келли в критическом обзоре [112], по опытным данным различных авторов [251, 255—257], вычислил стандартные изобарные потенциалы образования Ag_2SO_4 в пределах 146 730—152 690 кал/моль. На основе этих данных Келли рекомендует для Ag_2SO_4 $\Delta Z_{298}^0 = -146 800$ кал/моль.

Используя это значение стандартного изобарного потенциала образования и вышеприведенные уравнения температурной зависимости теплоемкости, Келли дает:

$$\Delta Z_T^0 = -167210 + 18,97 T \lg T - 9,07 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,877 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 26,44T.$$

Вследствие оценочного характера уравнений теплоемкости, последнее уравнение также нельзя считать точным.

Энтропия образования Ag_2SO_4 .

Из цифр, рекомендуемых Келли для ΔZ_{298}^0 и ΔH_{298} , получаем:

$$\Delta S_{298}^0 = -\frac{146800 - 170110}{298,16} = 78,179 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Давление диссоциации

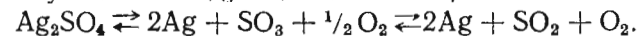
Данные различных авторов, определявших давление диссоциации Ag_2SO_4 , приведены в табл. 271.

Таблица 271

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ Ag_2SO_4 .

| Температура °С | Давление диссоциации | | Год | Автор | Литературный источник |
|-------------------|----------------------|----|------|-----------------------|--------------------------|
| | мм рт. ст. | ат | | | |
| 920 | 20 | 1 | 1924 | Бутон, Риддель, Дюшак | [200] |
| 1022 | 200 | | | | |
| 1095 | 760 | | | | |
| 1085 | 760 | | | | |
| | | | 1903 | Бредфорд | [253] |
| | | | 1910 | Фридрих | [254] |

Маршалл [255], изучая давление диссоциации Ag_2SO_4 , измерял не только общее давление, но и парциальные давления газов, участвующих в следующем сложном равновесии:



Экспериментальные данные Маршалл приведены в табл. 272.

Таблица 272

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ Ag_2SO_4 [255]

| Температура °С | Давление, мм рт. ст. | | | | Температура °С | Давление, мм рт. ст. | | | |
|-------------------|----------------------|------------|------------|-----------|-------------------|----------------------|------------|------------|-----------|
| | $P_{\text{общ}}$ | P_{SO_3} | P_{SO_2} | P_{O_2} | | $P_{\text{общ}}$ | P_{SO_3} | P_{SO_2} | P_{O_2} |
| 820 | 14,6 | 0,5 | 6,9 | 7,2 | 1070 | 490,0 | 13,9 | 234,5 | 241,5 |
| 850 | 25,0 | 0,8 | 11,9 | 12,2 | 1080 | 533,0 | 14,8 | 255,3 | 262,6 |
| 880 | 38,0 | 1,2 | 18,1 | 18,7 | 1090 | 612,0 | 17,2 | 293,0 | 301,7 |
| 900 | 51,0 | 1,5 | 24,3 | 25,1 | 1100 | 708,4 | 20,2 | 338,9 | 349,1 |
| 920 | 68,0 | 2,0 | 32,4 | 33,5 | 1120 | 913,7 | 26,4 | 437,0 | 450,2 |
| 940 | 94,0 | 2,8 | 44,8 | 46,2 | 1130 | 1040,0 | 30,3 | 497,2 | 512,4 |
| 960 | 120,0 | 3,6 | 57,4 | 59,0 | 1135 | 1080,0 | 31,2 | 516,5 | 532,1 |
| 970 | 135,0 | 3,9 | 64,5 | 66,5 | 1150 | 1249 | 35,7 | 597,6 | 615,5 |
| 990 | 175,0 | 5,0 | 83,7 | 86,2 | 1160 | 1350 | 37,9 | 646,5 | 665,5 |
| 1000 | 203,0 | 5,8 | 97,1 | 100,0 | 1180 | 1590 | 43,9 | 762,0 | 784,0 |
| 1020 | 252,0 | 7,0 | 120,6 | 124,2 | 1190 | 1749 | 47,7 | 836,6 | 860,5 |
| 1030 | 284,0 | 8,1 | 138,4 | 142,4 | 1205 | 2011 | 54,5 | 964,6 | 991,8 |
| 1050 | 342,0 | 10,7 | 180,4 | 185,8 | 1220 | 2241 | 59,5 | 1075,4 | 1105,6 |
| 1060 | 426,0 | 12,0 | 204,0 | 210,0 | | | | | |

Используя свои оценочные уравнения температурной зависимости теплоемкости и данные Маршалл по диссоциации Ag_2SO_4 , Келли получил для реакции $Ag_2SO_4(\text{ж}) = 2Ag(\text{тв}) + SO_2 + O_2$

$$\Delta C_p = -18,13 + 4,67 \cdot 10^{-3}T - 3,922 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$\Delta H = 110\,200 - 18,13T + 2,34 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,922 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z^\circ = 110\,200 + 41,75T \lg T - 2,34 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,965 \cdot 10^5 T^{-1} - 206,00T.$$

Погрешность в последних двух уравнениях Келли оценивает величиной $\pm 11\,000$ кал.

Для реакции $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{тв}) = 2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{SO}_2 + \text{O}_2$:

$$\Delta C_p = 7,77 - 23,23 \cdot 10^{-3}T - 3,922 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H = 102\,460 + 7,77 \cdot T - 11,62 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,922 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z^\circ = 102\,460 - 17,89T \lg T + 11,62 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,961 \cdot 10^5 T^{-1} - 33,60T;$$

$$\Delta H_{298} = 105\,060; \quad \Delta Z_{298}^\circ = 80\,940.$$

§ 38. УГЛЕКИСЛОЕ СЕРЕБРО Ag_2CO_3

Плотность

Карстен [154] нашел плотность Ag_2CO_3 ($M = 275,77$) при 20°C равной $6,077$ г/см³. Эту величину рекомендует справочник химика [259].

Теплоемкость

Истинная теплоемкость Ag_2CO_3 приведена в табл. 273.

Таблица 273

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ag_2CO_3 ПО ДАННЫМ АНДЕРСОНА [260] (53,51—290,4°K) и КОБАЯШИ [261] (298,1—500°K)

| Температура, °K | Теплоемкость | | Температура, °K | Теплоемкость | | Температура, °K | Теплоемкость | |
|-----------------|----------------|-------------------|-----------------|----------------|-------------------|-----------------|----------------|-------------------|
| | удельная кал/г | молярная кал/моль | | удельная кал/г | молярная кал/моль | | удельная кал/г | молярная кал/моль |
| 53,51 | 0,04010 | 11,06 | 173,9 | 0,07988 | 22,03 | 340 | 0,1006 | 27,76 |
| 54,46 | 0,04025 | 11,10 | 204,2 | 0,08482 | 23,39 | 360 | 0,1025 | 28,28 |
| 71,57 | 0,04972 | 13,71 | 237,4 | 0,08938 | 24,65 | 380 | 0,1044 | 28,79 |
| 84,25 | 0,05534 | 15,26 | 272,9 | 0,09486 | 26,16 | 400 | 0,1062 | 29,31 |
| 93,53 | 0,05903 | 16,28 | 283,7 | 0,09609 | 26,50 | 420 | 0,1082 | 29,83 |
| 93,57 | 0,05903 | 16,28 | 290,4 | 0,09652 | 26,62 | 440 | 0,1100 | 30,34 |
| 112,0 | 0,06570 | 18,12 | 298,1 | 0,09674 | 26,68 | 460 | 0,1119 | 30,86 |
| 113,7 | 0,06618 | 18,25 | 300 | 0,09692 | 26,73 | 480 | 0,1138 | 31,38 |
| 145,2 | 0,07440 | 20,52 | 320 | 0,09878 | 27,24 | 500 | 0,1156 | 31,90 |

Зависимость теплоемкости Ag_2CO_3 от температуры Кобаяши [261] выражает уравнением:

$$C_p = 18,97 + 2,585 \cdot 10^{-2}T \text{ кал/моль (300 — 430°K)}.$$

Энтальпия, энтропия и функции Φ' и Φ''

Энтальпия. Из данных Кобаяши [261] по теплоемкости Ag_2CO_3 может быть получено:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 18,97T + 1,2925 \cdot 10^{-2}T^2 - 6\,805.$$

В табл. 274 приведены значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$, рассчитанные по этому уравнению, и значения $H_T^\circ - H_0^\circ$ по Кобаяши [261].

Таблица 274

ЭНТАЛЬПИЯ Ag_2CO_3 , кал/моль

| Температура °K | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | $H_T^\circ - H_0^\circ$ | Температура °K | $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ | $H_T^\circ - H_0^\circ$ |
|----------------|-----------------------------|-------------------------|----------------|-----------------------------|-------------------------|
| 298 | 0 | 5423 | 400 | 2852 | 8275 |
| 300 | 50 | 5473 | 420 | 3443 | 8866 |
| 320 | 590 | 6013 | 440 | 4045 | 9468 |
| 340 | 1140 | 6563 | 460 | 4657 | 10080 |
| 360 | 1700 | 7123 | 480 | 5280 | 10703 |
| 380 | 2271 | 7694 | 500 | 5912 | 11335 |

Энтропия. Андерсон [260] из низкотемпературных теплоемкостей углекислого серебра получил для энтропии Ag_2CO_3 $S_{298}^\circ = 40,0 \pm 0,9$ э. е.

Таблица 275

ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИИ Φ' и Φ'' ДЛЯ Ag_2CO_3 , кал/моль-град

| T, °K | S_T° | Φ'' | Φ' | T, °K | S_T° | Φ'' | Φ' |
|-------|-------------|----------|---------|-------|-------------|----------|---------|
| 298 | 40,01 | 40,00 | 21,82 | 400 | 48,22 | 41,09 | 27,53 |
| 300 | 40,18 | 40,02 | 21,94 | 420 | 49,66 | 41,46 | 28,55 |
| 320 | 41,92 | 40,08 | 23,13 | 440 | 51,06 | 41,86 | 29,55 |
| 340 | 43,59 | 40,23 | 24,28 | 460 | 52,42 | 42,30 | 30,51 |
| 360 | 45,19 | 40,47 | 25,40 | 480 | 53,75 | 42,75 | 31,45 |
| 380 | 46,73 | 40,75 | 26,48 | 500 | 55,04 | 43,22 | 32,34 |

В табл. 275 приведены значения энтропии при различных температурах и функций Φ' по Кобаяши [261]. В этой же таблице даны значения функций Φ'' , рассчитанные нами по формуле

$$\Phi'' = \frac{H_T^* - H_{298}^*}{T} + S_T.$$

Теплота образования и давление диссоциации

Теплота образования Ag_2CO_3 . Данные различных авторов приведены в табл. 276.

Таблица 276

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Ag_2CO_3 , кал

| $-\Delta H_{298}$ | Метод | Год | Автор | Литературный источник |
|--|-------------------------|------|-------------------------|-----------------------|
| $2\text{Ag} + \text{C (Графит)} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{CO}_3 \text{ (крист.)}$ | | | | |
| 122 920 | — | 1883 | Томсен | [131] |
| 120 900 | Калометрически | 1897 | Бертло | [157] |
| 119 900 | Из давления диссоциации | 1926 | Центнершвер, Крустинсон | [262] |
| 119 400 | То же | 1931 | Ватанабе | [263] |
| 118 700 | » » | 1934 | Дрейк, Бентон | [264] |
| $\text{Ag}_2\text{O (тв)} + \text{CO}_2 = \text{Ag}_2\text{CO}_3 \text{ (тв)}$ | | | | |
| 20 060 | — | 1883 | Томсен | [131] |
| 18 600 | — | 1897 | Бертло | [157] |
| 16 450 | Из давления диссоциации | 1901 | Кольсон | [265] |
| 17 510 | То же | 1926 | Центнершвер, Крустинсон | [262] |
| 17 340 (135°C) | » » | 1934 | Дрейк, Бентон | [264] |
| 19 440 | » » | 1952 | Кобаяши | [261] |

Используя уравнения для теплоемкостей Ag (стр. 182), C ; O_2 (т. 1, стр. 119) и Ag_2CO_3 (стр. 219), для реакции $2\text{Ag (тв)} + \text{C (графит)} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{CO}_3$, получаем

$$\Delta H_T^* = \Delta H^* - 7,565T + 10,157 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{387\,000}{T}.$$

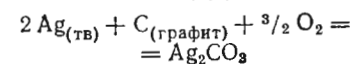
Используя рекомендуемую Россини [148] $\Delta H_{298}^\circ = -120\,970$ кал/моль получаем:

$$\Delta H_T^* = -118\,327 - 7,565T + 10,157 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{387\,000}{T}.$$

В табл. 277 приведены значения теплоты образования, рассчитанные по этому уравнению.

Таблица 277

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Ag_2CO_3 ПО РЕАКЦИИ



| $t, ^\circ\text{C}$ | $T^\circ\text{K}$ | $-\Delta H$ кал/моль |
|---------------------|-------------------|-------------------------|
| 25 | 298,16 | 120 970 |
| 50 | 323,16 | 120 908 |
| 100 | 373,16 | 120 773 |
| 150 | 423,16 | 120 626 |
| 200 | 473,16 | 120 450 |

Используя уравнения теплоемкости для Ag_2O (стр. 195), CO_2 том I, стр. 119) и Ag_2CO_3 (стр. 219), для реакции $\text{Ag}_2\text{O (тв)} + \text{CO}_2 \text{ (г)} = \text{Ag}_2\text{CO}_3 \text{ (тв)}$ получаем:

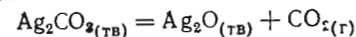
$$\Delta H_T^* = \Delta H_0^* - 1,397T - 0,41 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,443 \cdot 10^{-5}T^3 - 2,30 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Отсюда из данных Дрейка и Бентона [264] $\Delta H_0^* = -16\,406$ и из данных Кобаяши [261] $\Delta H_0^* = -18\,336$.

Давление диссоциации Ag_2CO_3 . В табл. 278 представлены данные различных авторов по диссоциации Ag_2CO_3 .

Таблица 278

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ Ag_2CO_3



| $t, ^\circ\text{C}$ | P мм рт. ст. | Год | Автор | Литературный источник |
|---------------------|-------------------|-----------|--------------------|-----------------------|
| 132 | 6 | 1901 | Кольсон | [265] |
| 167 | 99 | | | |
| 182 | 173 | | | |
| 210 | 547 | | | |
| 218 | 752 | | | |
| 132 | 21,0 | 1926 | Центнершвер, Брусс | [268, 269] |
| 167 | 112,5 | | | |
| 182 | 183,2 | | | |
| 210 | 559,4 | | | |
| 218 | 763,0 | | | |
| 219 | 760,0 | | | |
| 120,1 | 9,0 | 1930—1933 | Ватанабе | [111, 263] |
| 150,1 | 46,0 | | | |
| 170,8 | 126,5 | | | |
| 191,6 | 303,5 | | | |
| 201,3 | 454,0 | | | |
| 111 | 6 | 1934 | Дрейк, Бентон | [264] |
| 118 | 9 | | | |
| 132 | 20 | | | |
| 139 | 29 | | | |
| 159 | 17 | | | |

Зависимость давления диссоциации Ag_2CO_3 от температуры Центнершвер и Крустинсон [262] выражают уравнением

Таблица 279
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ
 Ag_2CO_3
(рассчитано по уравнениям)

| Температура °C | Давление диссоциации, мм рт. ст. | | |
|-------------------|----------------------------------|------------------|------------------|
| | по уравнению (1) | по уравнению (2) | по уравнению (3) |
| 120 | 7,6 | 9,5 | 10,3 |
| 130 | 10,9 | 16,6 | 18,0 |
| 140 | 24,4 | 28,2 | 30,6 |
| 150 | 42,2 | 46,9 | 50,5 |
| 160 | 71,1 | 76,2 | 81,6 |
| 170 | 117,1 | 121,0 | 129,0 |
| 180 | 189,0 | 188,3 | 199,8 |
| 190 | 298,9 | 287,4 | 303,7 |
| 200 | 463,6 | 431,1 | 453,6 |
| 210 | 707,9 | 635,7 | 666,4 |
| 220 | 1002 | 922,6 | 963,6 |

$$\lg P_{mm} = -\frac{17510}{4,571T} + 1,75 \lg T + 6,081(453 - 523^\circ K). \quad (1)$$

Ватанабе [111] получил для давления диссоциации Ag_2CO_3

$$\lg P_{am} = -\frac{3855,9}{T} + 7,9040(393 - 493^\circ K). \quad (2)$$

Нами из данных Дрейка и Бентона [264] было получено уравнение

$$\lg P_{am} = -\frac{3817,7}{T} + 7,8444(384 - 432^\circ K). \quad (3)$$

В табл. 279 приведены давления диссоциации Ag_2CO_3 , рассчитанные по уравнениям (1—3).

Изобарный потенциал и энтропия образования Ag_2CO_3

Изобарный потенциал образования Ag_2CO_3 . Из теплотемкостей Ag_2O , CO_2 и Ag_2CO_3 для реакции Ag_2O (тв) + $CO_2 = Ag_2CO_3$ (тв) получаем

$$\Delta Z^\circ = \Delta H_0 - 4,836 T \lg T + 4,757 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,222 \cdot 10^{-5} T^3 + iT.$$

Отсюда обычным методом и из данных Дрейка и Бентона [264] по диссоциации Ag_2CO_3 получаем

$$\Delta Z^\circ = -17834 - 4,836 T \lg T + 4,757 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,222 \cdot 10^{-5} T^3 + 47,80T, \\ \Delta Z_{298}^\circ = -6786 \text{ кал/моль.}$$

Для этой же реакции Кобаяши [261] получил $\Delta Z_{298}^\circ = -7470 \text{ кал/моль.}$

Изобарный потенциал образования Ag_2CO_3 из элементов по реакции $2Ag$ (тв) + C (графит) + $3/2 O_2 = Ag_2CO_3$ (тв) может быть рассчитана из ΔZ_{298}° для предыдущей реакции и реакций:

$2Ag$ (тв) + $1/2 O_2 = Ag_2O$ ($\Delta Z_{298}^\circ = -2540 \text{ кал/моль, см. стр. 200}$), C (графит) + O_2 (г) = CO_2 (г) ($\Delta Z_{298}^\circ = -94230 \text{ кал/моль, см. т. I, стр. 121}$). Тогда из данных Ватанабе [263] получаем $\Delta Z_{298}^\circ = -103750 \text{ кал/моль.}$ Из данных Дрейка и Бентона [264] $\Delta Z_{298}^\circ = -103550 \text{ кал/моль.}$ Используя значение $\Delta Z_{298}^\circ = -7470 \text{ кал/моль, данное Кобаяши [261],}$ получаем $\Delta Z_{298}^\circ = -104510 \text{ кал/моль.}$

Из теплотемкостей серебра, графита, кислорода и углекислого серебра (стр. 219) и теплоты образования Ag_2CO_3 $\Delta H_{298}^\circ = -120970 \text{ кал/моль,}$ рекомендованной Россини [148] для рассматриваемой реакции, получаем

$$\Delta Z^\circ = -118327 + 17,332 T \lg T - 10,157 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,935 \cdot 10^5 T^{-1} + iT.$$

Используя значение изобарного потенциала образования Ag_2CO_3 $\Delta Z_{289}^\circ = -104480 \text{ кал/моль}$ по Россини [148], находим постоянную интегрирования $I = 8,76$, и окончательно:

$$\Delta Z^\circ = -118327 + 17,332 T \lg T - 10,157 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,935 \cdot 10^5 T^{-1} + 8,76T.$$

Ниже приведены значения изобарного потенциала образования, вычисленные по этому уравнению:

| | | | | |
|------------------------------------|---------|--------|--------|--------|
| Температура, °C | 25 | 120 | 160 | 200 |
| $\Delta Z^\circ, \text{ кал/моль}$ | -104480 | -99265 | -97101 | -95029 |

Энтропия образования Ag_2CO_3 . Из энтропий серебра $S_{298}^\circ = 10,20 \pm 0,05$ [147], графита $S_{298}^\circ = 1,375 \pm 0,05$ (т. I, стр. 96), кислорода $S_{298}^\circ = 49,02 \pm 0,01$ (т. I, стр. 119) и углекислого серебра $S_{298}^\circ = 40,0 \pm 0,9$ [260] находим: $\Delta S_{298}^\circ = -55,3 \pm 1,01$.

Глава VIII

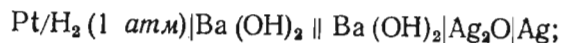
ТЕРМОДИНАМИКА СЕРЕБРА. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

§ 39. РЕАКЦИИ С ОКИСЛОМ СЕРЕБРА

Восстановление Ag₂O водородом

Реакция начинается уже при 40°С [270], при 63°С окись серебра восстанавливается до металла [271].

Маколкин [164] изучал зависимость э. д. с. от температуры в элементе:



токообразующей реакцией в этом элементе является восстановление окиси серебра водородом. Автор рассчитал из своих данных следующие значения термодинамических характеристик реакции $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$:

| | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|
| Температура, °С | 15 | 25 | 35 |
| ΔZ° , кал | -54 340 | -54 080 | -53 820 |
| ΔH , кал | — | -61 790 | — |
| ΔS° э. е. | — | -25,86 | — |

Бирер [284] подсчитал из э. д. с. для реакции $\text{Ag}_2\text{O}(\text{тв}) + \text{H}_2 = 2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ $\Delta Z^\circ_{298} = 53,449$ ккал/моль.

Используя стандартные данные:

H₂O (г):

$$\Delta H_{298} = -57,798 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta Z^\circ_{298} = -54,636 \text{ ккал/моль.}$$

H₂O (ж):

$$\Delta H_{298} = -68,317 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta Z^\circ_{298} = -56,590 \text{ ккал/моль} [178] \text{ (т. I стр. 111)}$$

Ag₂O (тв):

$$\Delta H_{298} = -7,200 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta Z^\circ_{298} = -2,500 \text{ ккал/моль}$$

(см. стр. 199)

получаем для реакции $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

$$\Delta H_{298} = -50,598 \text{ ккал};$$

$$\Delta Z^\circ_{298} = -52,136 \text{ ккал};$$

$$\Delta S_{298} = 9,16 \text{ э. е.}$$

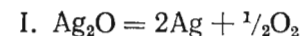
и для реакции $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

$$\Delta H_{298} = -61,117 \text{ ккал};$$

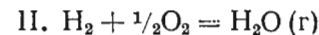
$$\Delta Z^\circ_{298} = -54,190 \text{ ккал};$$

$$\Delta S^\circ_{298} = -23,23 \text{ э. е.}$$

Зависимость изменения изобарного потенциала от температуры можно легко рассчитать по известным данным для следующих реакций:



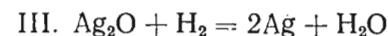
$$\Delta Z^\circ_I = 6525 - 13,268T \lg T + 10,652 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,222 \cdot 10^{-5} T^3 + 0,318 \cdot 10^5 T^{-2} + 16,82T;$$



$$\Delta Z^\circ_{II} = -56 460 + 8,66T \lg T - 0,92 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 14,62T$$

(см. т. I, стр. 121).

Отсюда для реакции



получаем

$$\Delta Z^\circ_I + \Delta Z^\circ_{II} = \Delta Z^\circ_{III} = -49935 - 4,608 T \lg T + 10,652 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 0,222 \cdot 10^{-5} T^3 + 0,318 \cdot 10^5 T^{-2} + 2,20T.$$

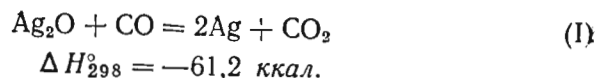
Рассчитанные по последнему уравнению величины приведены в табл. 280.

Таблица 280
ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Ag₂O ВОДОРОДОМ

| Температура | | $-\Delta Z$ кал/моль | Температура | | $-\Delta Z$ кал/моль |
|-------------|-----|-------------------------|-------------|-----|-------------------------|
| °С | °К | | °С | °К | |
| 25 | 298 | 52 030 | 200 | 473 | 52 903 |
| 50 | 323 | 52 165 | 250 | 523 | 53 082 |
| 100 | 373 | 52 249 | 300 | 573 | 53 262 |
| 150 | 423 | 52 661 | 350 | 623 | 53 467 |

Восстановление Ag_2O окисью углерода

Дежу [272] показал, что в присутствии влаги при комнатной температуре CO действует на Ag_2O и эта реакция сильно экзотермична:



Расчет из стандартных данных дает для этой реакции:

$$\text{CO}_2(\text{г}): \quad \Delta Z_{298}^\circ = -94,260 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta H_{298} = -94,052 \text{ ккал/моль};$$

(см. т. I, стр. 109).

$$\text{CO}(\text{г}): \quad \Delta Z_{298}^\circ = -32,808 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta H_{298} = -26,419 \text{ ккал/моль};$$

(см. т. I, стр. 107).

$$\text{Ag}_2\text{O}(\text{тв}): \quad \Delta Z_{298}^\circ = -2,500 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta H_{298} = -7,200 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{CO}_2} - \Delta H_{\text{CO}} - \Delta H_{\text{Ag}_2\text{O}} = -60,430 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta Z^\circ = \Delta Z_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta Z_{\text{CO}}^\circ - \Delta Z_{\text{Ag}_2\text{O}}^\circ = 58,952 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S^\circ = -\frac{60430 + 58952}{298,16} = -4,96 \text{ э. е.}$$

Расчет зависимости изменения изобарного потенциала (а следовательно, и константы равновесия) реакции восстановления Ag_2O окисью углерода можно произвести по схеме:



$$\Delta Z_{\text{II}}^\circ = 6525 - 13,268T \lg T + 10,652 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$- 0,222 \cdot 10^{-5} T^3 + 0,318 \cdot 10^5 T^{-2} + 16,82T.$$

(см. т. I, стр. 201),

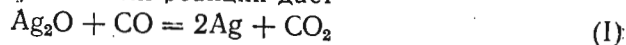


$$\Delta Z_{\text{III}}^\circ = -67980 + 0,92T \lg T - 0,71 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

$$+ 0,68 \cdot 10^5 T^{-1} + 19,25T.$$

(см. т. I, стр. 119).

Суммирование указанных реакций дает



$$\Delta Z_1^\circ = -61455 - 12,35T \lg T + 9,94 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$- 0,222 \cdot 10^{-5} T^3 + 0,68 \cdot 10^5 T^{-1} + 0,318 \cdot 10^5 T^{-2} + 36,07T.$$

В табл. 281 приведены величины ΔZ_T° , рассчитанные по последнему уравнению.

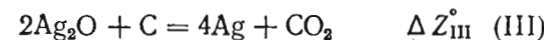
Таблица 281

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Ag_2O ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

| Температура | | $-\Delta Z$ ккал/моль | Температура | | $-\Delta Z$ ккал/моль |
|------------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------|--------------------------|
| $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | | $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{K}$ | |
| 25 | 298,16 | 58 759 | 200 | 473 | 57 887 |
| 50 | 323 | 58 640 | 250 | 523 | 57 618 |
| 100 | 373 | 58 610 | 300 | 573 | 57 340 |
| 150 | 423 | 58 146 | 350 | 623 | 57 054 |

Восстановление Ag_2O углеродом

Литературных данных по равновесию реакции $2\text{Ag}_2\text{O} + \text{C} = 4\text{Ag} + \text{CO}_2$ не имеется. Косвенный расчет константы равновесия и изменения изобарного потенциала в реакции можно произвести следующим образом:



$$\Delta Z_{\text{III}}^\circ = -RT \ln p_{\text{CO}_2} = 2\Delta Z_{\text{I}}^\circ + \Delta Z_{\text{II}}^\circ.$$

Расчет термодинамических функций реакции восстановления Ag_2O углеродом для стандартных условий дает:

$$\Delta H_{\text{III}, 298} = \Delta H_{\text{II}} + 2\Delta H_{\text{I}} = -79,652 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta Z_{\text{III}, 298} = \Delta Z_{\text{II}} + 2\Delta Z_{\text{I}} = -89,280 \text{ ккал/моль}.$$

$$\Delta S_{\text{III}}^\circ = 32,29 \text{ э. е.}$$

§ 40. РЕАКЦИИ С СУЛЬФИДОМ СЕРЕБРА

Восстановление Ag_2S водородом

Константа равновесия реакций $\text{Ag}_2\text{S}(\text{тв}) + \text{H}_2 = 2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г})$ выражается формулой

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

Реакция восстановления сульфида серебра была предметом изучения ряда работ, результаты которых представлены на рис. 5.

1. Пелабон [273] изучал реакцию восстановления статическим методом (рис. 5, кривая 1). В более поздних исследованиях [124]

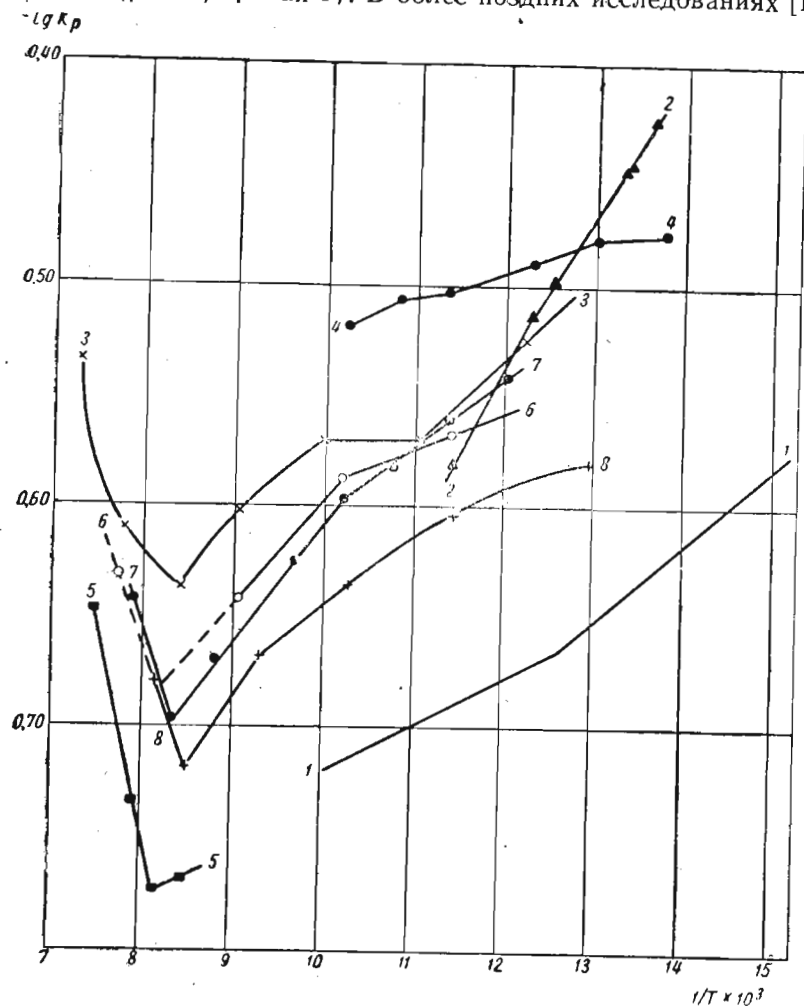


Рис. 5. Температурная зависимость константы равновесия восстановления Ag_2S водородом

полученные Пелабонем данные считают ошибочными; возможно, что это связано со значительными аналитическими ошибками, естественными при анализе весьма малых объемов газа.

2. Кейс и Фельзинг [274] изучали рассматриваемую реакцию также статическим методом; отбор смеси из горячей зоны производился в вакуум. На их данных (кривая 2), несколько завышенные, вероятно сказались наличие термической диффузии.

3. Данные Еллинека и Цаковского [275] (кривая 3), изучавших реакцию восстановления сульфида серебра динамическим методом, также несколько завышены. При экстраполяции к нулевой скорости не учитывался эффект термической диффузии.

4. Ватанабе [111] (кривая 4) производил отбор проб из холодной части прибора, предварительно перемешивая газовую смесь. Однако и в его данных велико влияние термической диффузии.

5. Бричке и Капустинский [276] изучили реакцию восстановления сульфида серебра, измеряя парциальное давление водорода методом полупроницаемой перегородки (в качестве сосудов, способных пропускать водород при высоких температурах, применялись платиновые и иридиевые «груши»). Данные Бричке и Капустинского (кривая 5) не зависят от термической диффузии. Несколько заниженные результаты трудно объяснить.

6. Воеводский и Гольберт [146] изучали рассматриваемую реакцию статическим и циркуляционным методами. В их работе было учтено влияние термической диффузии. На рис. 5 кривая 6 относится к результатам, полученным статическим методом, и кривая 7 — к результатам, полученным циркуляционным методом. По своим опытным данным авторы составили следующие уравнения:

$$(A) \lg K_p = \frac{294,1}{T} - 0,8963 \quad (830 - 1026^\circ\text{K});$$

$$(B) \lg K_p = \frac{645,0}{T} - 1,24 \quad (1026 - 1195^\circ\text{K}).$$

Сравнение цифр, получающихся по последним уравнениям, с опытными данными приведено в табл. 282.

Обработав свои экспериментальные данные, Воеводский и Гольберт получили для реакции $\text{Ag}_2\text{S}(\alpha) + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$

$$\Delta H = 3300,1 + 6,71T + 2,79 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,569 \cdot 10^{-7} T^3;$$

$$\Delta Z^\circ = 3300,1 + 15,43T \lg T - 2,79 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,784 \cdot 10^{-7} T^3 - 43,52T$$

и для реакции $\text{Ag}_2\text{S}(\beta) + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$

$$\Delta H = 5644,1 - 9,71T + 2,79 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,569 \cdot 10^{-7} T^3;$$

$$\Delta Z^\circ = 5644,1 + 22,33T \lg T - 2,79 \cdot 10^{-3} T^2 - 7,84 \cdot 10^{-8} T^3 - 67,06T.$$

Таблица 282

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА ВОДОРОДОМ [146]

| Температура | | Данные эксперимента | | | Метод | K _p вычисленное | |
|-------------|------|---------------------|-------------------|--------------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
| °C | °K | K _p | lg K _p | $\frac{\Delta Z}{-RT \ln K_p}$ | | по формуле (A) | по формуле (B) |
| 558 | 831 | 0,288 | -0,5407 | 2061 | Циркуляционный | 0,2869 | — |
| 602 | 875 | 0,271 | -0,5671 | 2271 | Статический | 0,2742 | — |
| 607 | 880 | 0,275 | -0,5607 | 2258 | Циркуляционный | 0,2745 | — |
| 658 | 931 | 0,262 | -0,5817 | 2472 | » | 0,2629 | — |
| 706 | 979 | 0,259 | -0,5867 | 2628 | Статический | 0,2540 | — |
| 708 | 981 | 0,253 | -0,5961 | 2676 | Циркуляционный | 0,2533 | — |
| 760 | 1033 | 0,237 | -0,6253 | 2956 | » | — | 0,2374 |
| 834 | 1107 | 0,228 | -0,6421 | 3253 | Статический | — | 0,2210 |
| 863 | 1136 | 0,213 | -0,6716 | 3491 | Циркуляционный | — | 0,2129 |
| 923 | 1196 | 0,201 | -0,6968 | 3814 | » | — | 0,1993 |
| 985 | 1258 | 0,228 | -0,6421 | 3696 | » | — | — |
| 1010 | 1283 | 0,234 | -0,6308 | 3703 | Статический | — | — |

7. Розенквист [124] изучил реакцию восстановления сульфида серебра циркуляционным методом. Состав равновесной смеси определялся с помощью гидростатического взвешивания. Данные Розенквиста (кривая 8 и табл. 283) свободны от влияния термической диффузии.

Таблица 283

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА ВОДОРОДОМ [124]

| Температура | | Данные эксперимента | | | ΔZ, вычисленное по уравнению (4) |
|-------------|------|---------------------|-------------------|------|----------------------------------|
| °C | °K | K _p | lg K _p | ΔZ | |
| 500 | 773 | 0,263* | -0,5801 | 2050 | 2043 |
| 600 | 873 | 0,249* | -0,6038 | 2414 | 2418 |
| 700 | 973 | 0,232* | -0,6355 | 2830 | 2836 |
| 800 | 1073 | 0,215 | -0,6676 | 3281 | 3289 |
| 905 | 1178 | 0,190 | -0,7190 | 3876 | — |
| 1015 | 1288 | 0,209 | -0,6798 | 4024 | — |

* Средние величины из пяти опытных значений.

Розенквист получил для реакции $Ag_2S(\alpha) + H_2 = 2Ag(тв) + H_2S$

$$\Delta H = 4370 - 6,683T + 3,526 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,101 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,59 \cdot 10^{-9} T^4, \quad (1)$$

$$\Delta Z^\circ = 4370 + 15,39T \lg T - 3,526 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,051 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,053 \cdot 10^{-9} T^4 - 46,01T \quad (2)$$

и для реакции $Ag_2S(\beta) + H_2 = 2Ag(тв) + H_2S(\gamma)$

$$\Delta H = 4720 - 9,683T + 3,526 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,101 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,159 \cdot 10^{-9} T^4, \quad (3)$$

$$\Delta Z^\circ = 4720 + 22,29T \lg T - 3,526 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,051 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,053 \cdot 10^{-9} T^4 - 65,11T. \quad (4)$$

Розенквист полагал, что переход $Ag_2S(\beta) \rightleftharpoons Ag_2S$ (высокотемпературный) (859°K) можно не учитывать в расчетах, так как теплота перехода весьма мала ($\Delta H_{859} < 100$ кал/моль [114]). Теплоемкость β - Ag_2S принималась равной теплоемкости высокотемпературной модификации Ag_2S .

Келли [143] из данных Кейса и Фельзинга [274], Еллинека и Цаковского [275] и Ватанабе [111] получил для реакции $Ag_2S(\alpha) + H_2 = 2Ag(тв) + H_2S(\gamma)$

$$\Delta H = 3640 - 7,07T + 2,76 \cdot 10^{-3} T^2,$$

$$\Delta Z^\circ = 3640 + 16,28T \lg T - 2,76 \cdot 10^{-3} T^2 - 48,91T$$

и для реакции $Ag_2S(\beta) + H_2 = 2Ag + H_2S$

$$\Delta H = 3940 - 10,07T + 2,76 \cdot 10^{-3} T^2,$$

$$\Delta Z^\circ = 3940 + 23,19T \lg T - 2,76 \cdot 10^{-3} T^2 - 67,90T.$$

В табл. 284 приведены величины изобарного потенциала реакции восстановления Ag_2S водородом и логарифмы констант равновесия, рассчитанные по уравнениям, полученным Воеводским и Гольбертом, Розенквистом и Келли.

Реакцию восстановления ромбоэдрической модификации $Ag_2S(\alpha)$ изучали методом э. д. с. Нойес и Фрид [149], Кимура [135], Капустинский и Маколкин [277, 140]. Ими было получено для реакции $2Ag(тв) + H_2S(\gamma) = Ag_2S(\alpha) + H_2$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -1688 \text{ (Нойес и Фрид),}$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -1705 \text{ (Кимура),}$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -1710 \text{ (Маколкин).}$$

Таблица 284

ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ, РАССЧИТАННЫЕ ПО УРАВНЕНИЯМ ВОЕВОДСКОГО И ГОЛЬБЕРТА [146], РОЗЕНКВИСТА [124] И КЕЛЛИ [143]

| Температура | | ΔZ° | | | $-\lg K_p$ | | |
|--------------------------------------|---------|------------------|-------|-------|------------|--------|--------|
| °C | °K | [146] | [124] | [143] | [146] | [124] | [143] |
| $Ag_2S (\alpha) + H_2 = 2 Ag + H_2S$ | | | | | | | |
| 25 | 298,16 | 1458 | 1692 | 820 | 1,0686 | 1,2401 | 0,6010 |
| 100 | 373,16 | 1476 | 1479 | 629 | 0,8644 | 0,8661 | 0,8661 |
| 150 | 423,16 | 1525 | 1371 | 544 | 0,7876 | 0,7080 | 0,3684 |
| 175 | 448,16 | 1563 | 1326 | 512 | 0,7621 | 0,6466 | 0,2496 |
| $Ag_2S (\beta) + H_2 = 2 Ag + H_2S$ | | | | | | | |
| 175 | 448,16 | 1557 | 1316 | 512 | 0,7592 | 0,6417 | 0,2496 |
| 200 | 473,16 | 1545 | 1334 | 546 | 0,7136 | 0,6161 | 0,2522 |
| 300 | 573,16 | 1580 | 1479 | 778 | 0,6024 | 0,5639 | 0,2966 |
| 400 | 673,16 | 1725 | 1723 | 1130 | 0,5599 | 0,5593 | 0,3668 |
| 500 | 773,16 | 1957 | 2045 | 1578 | 0,5531 | 0,5779 | 0,4460 |
| 600 | 873,16 | 2255 | 2391 | 2101 | 0,5644 | 0,5644 | 0,5258 |
| 700 | 973,16 | 2614 | 2843 | 2685 | 0,5869 | 0,6384 | 0,6029 |
| 800 | 1073,16 | 3133 | 3427 | 3460 | 0,6379 | 0,6979 | 0,7046 |
| 900 | 1173,16 | 3411 | 3764 | 7086 | 0,6354 | 0,7011 | 1,3199 |

Сопоставление приведенных выше данных по восстановлению сульфида серебра водородом позволяет заключить, что, по-видимому, наиболее достоверными являются данные последней по времени работы Розенквиста [124].

Близкие к ним цифры, полученные Воеводским и Гольбертом [146], видимо, все же включают небольшую ошибку, связанную с явлением термической диффузии.

Кинетика реакции $2Ag + H_2S = Ag_2S + H_2$

Пелабон [273] нашел, что для установления равновесия этой реакции при температуре $590^\circ C$ требуется более 1 часа, при 440° — более 15 час., при 360° — более 200 час., а при 180° H_2S не действует на серебро.

Лиленфельд и Уайт [278] в согласии с данными Кабелль [279], Хана [280] и Пелабона [273] нашли, что до $190^\circ C$ Ag и H_2S не реагируют и в присутствии воды, если нет свободного кислорода. При $190^\circ C$ Ag и сухой H_2S реагируют медленно.

§ 41. РЕАКЦИИ С ХЛОРИСТЫМ СЕРЕБРОМ

Восстановление $AgCl$ водородом

Ишикава и Ватанабе [224] для реакции $2AgCl(тв) + H_2 = 2Ag(тв) + 2HCl(г)$ получили следующие данные:

| | | | |
|------------------|--------|--------|--------|
| Температура, °C | 383 | 398 | 417 |
| $\lg K_p$ | 0,9641 | 1,0867 | 1,2306 |
| ΔZ° | -2894 | -3337 | -3886 |

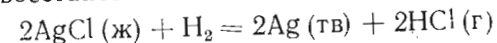
Из этих данных Фихте [234] обычным методом (см. т. I) рассчитал для указанной реакции:

$$\Delta Z^\circ = 17540 + 2,82T \lg T + 7,36 \cdot 10^{-3} T^2 - 44,02T;$$

$$\Delta H = 17540 - 1,22T - 7,36 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = 7150 \text{ кал}; \quad \Delta H_{298} = 16520 \text{ кал}.$$

Реакцию восстановления жидкого $AgCl$ водородом



изучали Жунио [281] статическим методом, Еллинек и Улот [235] динамическим методом и Ишикава и Ватанабе [224] статическим методом. Из данных Еллинека и Улота для этой реакции Фихте [234] рассчитал

$$\Delta Z^\circ = 12780 + 23,32T \lg T - 1,94 \cdot 10^{-3} T^2 - 89,97T,$$

$$\Delta H = 12780 - 12,59T + 1,94 \cdot 10^{-3} T^2,$$

а из данных Ишикавы и Ватанабе

$$\Delta Z^\circ = 12780 + 23,32T \lg T - 1,94 \cdot 10^{-3} T^2 - 89,63T.$$

$$\Delta H = 12780 - 12,59T + 1,94 \cdot 10^{-3} T^2.$$

В табл. 285 приведены экспериментальные и вычисленные величины.

Используя стандартные данные:

для $HCl(г)$

$$\Delta H_{298} = -22064 \text{ кал/моль}; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -22769 \text{ кал/моль},$$

(т. I, стр. 108),

для $AgCl(тв)$

$$\Delta H_{298} = -30300 \text{ кал/моль}; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -26205 \text{ кал/моль}$$

(стр. 208),

получаем для реакции $2AgCl(тв) + H_2 = 2Ag(тв) + 2HCl(г)$

$$\Delta H_{298}^\circ = 16472 \text{ кал},$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = 6872 \text{ кал},$$

$$\Delta S_{298} = 32,20.$$

Таблица 285

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ AgCl(ж) ВОДОРОДОМ

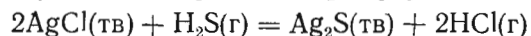
| Температура | | lg K _p -ΔZ | | Температура | | lg K _p -ΔZ | | | | | |
|-----------------------------|-----|-------------------------|-------------|--|------|-------------------------|-------------|-----------|------|--------|------|
| °C | °K | опытные | вычисленные | °C | °K | опытные | вычисленные | | | | |
| Жунио [281] 1897 г. | | | | Ишикава, Ватанабе [224] 1933 г. | | | | | | | |
| 526 | 799 | 1,3594 | 4970 | 1,6384 | 5990 | 456 | 729 | 1,5146 | 5052 | 1,4766 | 4926 |
| 605 | 878 | 1,5159 | 6090 | 1,7780 | 7143 | 497 | 770 | 1,5780 | 5560 | 1,5768 | 5556 |
| 705 | 978 | 1,7542 | 7850 | 1,9070 | 8534 | 556 | 829 | 1,6957 | 6432 | 1,6702 | 6336 |
| Еллинек, Улот [235] 1926 г. | | | | 609 882, 1,1, 7838, 7200, 1,7841, 7201 | | | | | | | |
| 540 | 813 | 1,1, 6903 | 6288 | 1,7914 | 6665 | 638 | 911 | 1,1, 7921 | 7471 | 1,8257 | 7611 |
| 640 | 913 | 1,1, 9539 | 8163 | 1,9024 | 7948 | 642 | 915 | 1,1, 8273 | 7651 | 1,8310 | 7667 |
| | | | | | | 710 | 983 | 1,1, 9191 | 8632 | 1,9345 | 8702 |

Используя энтропии серебра $S^{\circ}_{298} = 10,20 \pm 0,05$ (стр. 183), хлористого серебра $S^{\circ}_{298} = 23,00 \pm 0,1$ (стр. 207), водорода $S^{\circ}_{298} = 31,23 \pm 0,01$ и хлористого водорода $S^{\circ}_{298} = 44,66 \pm 0,01$ (т. 1, стр. 125), получаем $\Delta S^{\circ}_{298} = 32,69 \pm 0,33$.

Сульфирование AgCl

Реакция сульфирования AgCl изучена экспериментально Еллинеком и Подъяски [282] динамическим методом. Для некоторых температур равновесие реакции достигалось с обеих сторон; расхождение экстраполированных величин при 280° С в этом случае не превышало 1%.

Константа равновесия реакции сульфирования



выражается формулой

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{S}}}$$

Еллинек и Подъяски [282] получили следующие результаты:

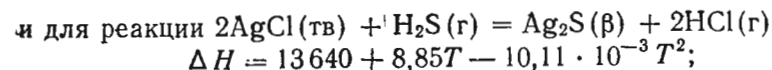
| | | | |
|-------------------|--------|--------|-------|
| Температура, °C | 230 | 280 | 419 |
| lg K _p | 0,2674 | 0,8574 | 2,063 |
| ΔZ | -615 | -2170 | -6532 |

Келли [143] из этих данных рассчитал для реакции $2\text{AgCl(тв)} + \text{H}_2\text{S(г)} = \text{Ag}_2\text{S(α)} + 2\text{HCl(г)}$

$$\Delta H = 13940 + 5,85T - 10,11 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$\Delta Z^{\circ} = 13940 - 13,47T \lg T + 10,11 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,71T;$$

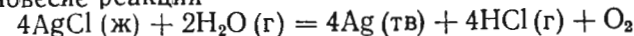
$$\Delta H_{298} = 14790 \text{ кал}; \quad \Delta Z^{\circ}_{298} = 5690 \text{ кал}$$



$$\Delta Z^{\circ} = 13640 - 20,38T \lg T + 10,11 \cdot 10^{-3}T^2 + 21,70T.$$

Окисление AgCl водяным паром

Равновесие реакции



$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

экспериментально изучили динамическим методом Бутон, Риддель и Дюшак [200]. Авторы также рассчитали косвенным путем уравнение температурной зависимости изменения изобарного потенциала реакции:

$$\Delta Z^{\circ}_T = 131940 - 0,08T \ln T - 0,34 \cdot 10^{-2}T^2 +$$

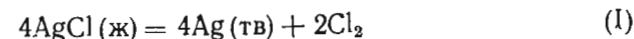
$$+ 0,74 \cdot 10^{-6}T^3 - 52,72T.$$

Полученные из этого уравнения величины, а также экспериментальные данные Бутона, Ридделя и Дюшака приведены в табл. 286. В этой же таблице помещены результаты вычислений, проведенных авторами настоящего справочника с использованием современных данных.

Таблица 286

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ AgCl ВОДЯНЫМ ПАРОМ

| Температура | | Экспериментальные данные [200] | | Вычислено [200] | | Вычислено авторами справочника | |
|-------------|--------|--------------------------------|--|-------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| °C | °K | K _p | $\frac{\Delta Z^{\circ}}{-RT \ln K_p}$ | K _p | ΔZ° | K _p | ΔZ° |
| 900 | 1173,1 | 6,7 · 10 ⁻¹⁴ | 70650 | 4,9 · 10 ⁻¹³ | 66000 | 8,2 · 10 ⁻¹³ | 6 460 |
| 1000 | 1273,1 | 3,4 · 10 ⁻¹⁴ | 66700 | 4,5 · 10 ⁻¹¹ | 60200 | 6,4 · 10 ⁻¹¹ | 5 905 |



$$\Delta Z^{\circ}_I = 4(28210 + 9,93T \lg T - 0,89 \cdot 10^{-3}T^2 - 37,72T)$$

(см. т. I, стр. 140);



$$\Delta Z^{\circ}_{II} = 2(56460 - 8,66T \lg T + 0,92 \cdot 10^{-3}T^2 +$$

$$+ 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 14,62T)$$

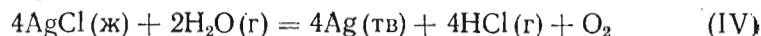
(т. I, стр. 121);



$$\Delta Z_{\text{I,II}}^{\circ} = 4(-21\,820 + 1,73T \lg T - 0,08 \cdot 10^{-3} T^2 - 7,36T)$$

(т. I, стр. 125)

Суммированием указанных реакций получаем:



$$\Delta Z_{\text{IV}}^{\circ} = \Delta Z_{\text{T}}^{\text{I}} + \Delta Z_{\text{T}}^{\text{II}} + \Delta Z_{\text{T}}^{\text{III}} = 138\,480 + 29,32T \lg T - \\ - 2,04 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,94 \cdot 10^5 T^{-1} - 151,08T.$$

Восстановление AgCl окисью углерода

Равновесие реакции $2\text{AgCl} + \text{CO} = 2\text{Ag} + \text{COCl}_2$ экспериментально изучили динамическим методом Белладен, Ноли, Соммарива [283]. Они нашли следующие значения констант равновесия:

$$K_p = \frac{p_{\text{COCl}_2}}{p_{\text{CO}}}.$$

| | | | |
|------------------|------|------|------|
| Температура, °C | 650 | 700 | 750 |
| $K_p \cdot 10^2$ | 0,18 | 0,50 | 1,12 |

Авторы указывают, что фосгена получается несколько более, чем это требуется по теоретическому расчету реакции (т. е. экспериментальные константы равновесия выше теоретических). Они объясняют это тем, что при реакции имеет место распад CO.

ЛИТЕРАТУРА

К главам I и II (МЕДЬ)

1. Straumanys, Mellis, Z. Phys., 94, 184, 1935.
2. Ruer, Kuschmann. Z. anorg. allg. Chem., 173, 234, 1928.
3. Honda, Shimizu. Nature, Lond. 126, 990, 1930.
4. M. C. Neuburger. Z. Krist., 93, 1936.
5. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов, Металлургияиздат, 1952.
6. Gmelin's Handbuch. № 60, Teil A, Lieferung 2, 1955.
7. D. K. Stull, G. C. Sinke. Thermodynamic properties of the elements. Thermal Laboratory of the Dow Chemical Co., 1956.
8. J. P. Coughlin. Heats and free energies of formation of inorganic oxides, 1954.
9. Hildebrand. J. Am. Chem. Soc., 40, 45, 1918.
10. Schofield. Proc. phys. Soc., 107, 206, 1935.
11. Van Arkel. Reine Metalle, Berlin, Springer-Verlag, 1939.
12. Meisner, Ann. der Phys., 47, 1001, 1915.
13. Meisner. Z. Phys., 2, 1920.
14. Б. Ормонт. Структуры неорганических веществ. Гостехтеоретиздат, 1950.
15. В. Е. Микрюков, С. Н. Работнов. Ученые записки Московского Университета, вып. 74, стр. 167, 1944.
16. R. Powell. General Discussion of Hett. Transfer., 1951.
17. E. Meiksner. Ann. der Phys., 38, 78, 609, 1940.
18. Johnston. Ind. Eng. Chem., 9, 874, 1917.
19. Millar. J. Am. Chem. Soc., 50, 2653, 1928; 45, 2326, 1923.
20. Jones, Langmuir, Mackay, Phys. Rev., 30, 212, 1927.
21. Van-Liempt. Z. anorg. Chem., 111, 280, 1920.
22. Кубашевский, Эванс. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954.
23. A. Eucken. Metallwirtsch., 15, 63, 1936.
24. A. L. Marschall, R. W. Dornte, F. I. Norton. J. Amer. Chem. Soc., 59, 1161, 1937.
25. Д. Р. Стэлл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. ИЛ, 1949.
26. Nernst. Ann. der Phys., 36, 395, 1911.
27. Keesom u. Onnes. Comm. Phys. Lab. Leiden, 143, 13, 1914.
28. Eucken u. Wert. Z. anorg. Chem., 188, 152, 1930.
29. Griffiths a. Griffiths. Proc. Roy. Soc., London, A90, 557, 1914.
30. Maier a. Anderson, J. Chem. Phys., 2, 513, 1934.
31. Meads, Thesis. Univ. of Calif., 1932.
32. Dockerty. Canad. J. Res., 9, 84—93, 1933.
33. Dockerty, Canad. J. Res., A. 15. 59—66, 1937.
34. Magnus, Ann. Phys. (4), 31, 597, 1910.
35. Harper. U. S. Bur. of Standarts. Bull. II, 259, 1915.
36. Seekamp. Z. anorg. Chem., 195, 345, 1931.
37. Bede. Fortschr. Phys., 11, 379, 1885.
38. Doerinkel u. Werner. Z. anorg. Chem., 115, 1, 1920.

39. Ruer u. Kremers. Z. anorg. Chem., 184, 193, 1929.
40. Griffiths a. Griffiths. Proc. Roy. Soc. (London) A88, 549, 1913.
41. Naccari. Atti Torino, 23, 107, 1887—1888.
42. Bronson, Chisholms a. Dockerty, Canad. J. Res., 8, 282, 1933.
43. Schübel. Z. anorg. Chem., 87, 81, 1914.
44. Keesom a. Onnes. Proc. Amsterdam, 18, 484, 1915.
45. Nernst u. Lindemann. Ber. Berl. Akad., 494, 1911.
46. Behn. Abb. Phys. 247, 1266, 1900.
47. J. W. Richards, Chem. News, 68, 58, 69, 82, 93, 1893.
48. Bartoli Stracciati. Rend. Inst. Lomb., 11, 285, 1895.
49. Kolossowsky, Krak. Anz., 596, 1912.
50. Harper. Journ. Wash. Ac. 4, 489, 1914—1915.
51. Klinkhardt. Ann. der Phys. (4), 84, 167, 1927.
52. Umino. Sci. Rep. Tôhoku Univ., Japan, 15, 60, 3, 1926.
53. Nernst u. Lindemann. Ber. Berl. Akad. 1160, 1912.
54. Я. А. Туровский, Г. М. Бартнев. ЖТФ, т. X, вып. 6, стр. 514, 1940.
55. Dewar. Proc. Roy. Soc. (A), 89, 158, 1914.
56. Koref. Ann. der Phys. (4), 36, 49, 1911.
57. Behn. Wied. Ann. 66, 237, 1898.
58. Richards u. Jackson. Z. phys. Chem., 70, 414, 1910.
59. Schmitz. Proc. Roy. Soc., 72, 177, 1903.
60. Kahlbaum, Roth, Sielder. Z. anorg. Chem., 29, 177, 1902.
61. Tomlinson. Proc. Roy. Soc. (London) 37, 107, 1884.
62. Regnault. Ann. chim. phys. (2), 7, 35, 1840.
63. Bede. Mém. Cour. Acad. Belg., 27, 1856.
64. Tilden. Proc. Roy. Soc., 66, 244, 1900.
65. Tilden, Chem. News, 78, 16, 1898.
66. Watermann. Phil. Mag. (5), 40, 419, 1895.
67. Le Verrier. Compt. rend., 114, 907, 1892.
68. Glaser. Met. I, 103, 121, 1904.
69. Kok u. Keesom. Physika, 3, 1035, 1936.
70. Umino. Sci. Rep. Tôhoku Univ. (1), 15, 597, 1926.
71. K. Kelley. Bur. of Min. Bull., 371, 1935.
72. Wüst, Menthen, Durrer. Fortsch. Arb. Ver. deut. Ing. 204, 1908.
73. K. Kelley. Bur. of Min. Bull., 3341, 3—19, 1937.
74. Брицке, Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР, 1949.
75. Landolt-Börnstein. Physikalisch-Chemische Tabellen 3. Ergänzungsband, 3 Teil, Springer-Verlag, Berlin, 1936.
76. R. Fichte. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride. Veb. Verlag Technik, Berlin, 1953.
77. W. Lange. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde. Springer-Verlag, Berlin, 1949.
78. А. Вольский. Теория металлургических процессов, ОНТИ, 1935.
79. O. Kubaschewsky, P. Brizgys, Huchlero, Jauch, Reinartz. Z. Elektrochem., 54, 275, 1950.
80. K. Kelley. Bur. of Min. Bull., 396, 1936.
81. Randall, Nielsen, West. Ind. Eng. Chem., 23, 388—400, 1931.
82. Randall, Scott. J. Am. Chem. Soc., 49, 647, 1927.
83. K. Kelley. Bur. of Min. Bull., 383, 1935.
84. Miething. Tabellen zur Berechnung der gesamten und freien wärmeinhaltfesteren Körper. Abhandl. deutsch. Bunsen-Gesellsch. № 9, 1920.
85. W. T. Giaugue a. R. F. Meads. J. Am. Chem. Soc., Bd. 63, 1941.
86. Rossini, Wagman and all. Selected values of chemical thermodynamic properties. Washington, 1952.

87. В. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1952.
88. Griffiths. Phil. Trans. A213, 119, 1913.
89. Файнштейн, Татарникова. ДАН СССР, 79, 435, 1951.
90. Neuburger. Z. Phys. 67, 845, 1947.
91. Gulbransen. Rev. Mét., 45, 181, 1948.
92. Neuburger. Z. Krist., 77, 169, 1931.
93. Truïthe. Z. anorg. Chem., 76, 173, 1912.
94. Wartenberg, Reusch, Saran. Z. anorg. Chem., 230, 257, 1937.
95. Auwers. Naturwissen, 19, 133, 1931.
96. Foote, Smith. J. Am. Chem. Soc., 30, 1344, 1908.
97. Walden. J. Am. Chem. Soc., 30, 1350, 1908.
98. Wöhler u. Baltz. Z. Elektrochem., 27, 406—415, 1921.
99. Allmand. J. Chem. Soc. 95, 2163, 1909.
100. Ishikawa, Kimura. Sexagint Jukihi Osaka, p. 255, Chem. Inst. Kyoto, Imp. Univ. Kyoto, Japan, 1927.
101. Roberts a. Smyth. J. Am. Chem. Soc., 43, 1061, 1921.
102. Allen a. Hewitt. Journ. Inst. of Metals, IV, 1933.
103. Halla. Z. anorg. Chem., 180, 83, 1929.
104. Slade, Farrow. Proc. Roy. Soc., A—87, 524, 1912.
105. Magnus. Habitationsschrift Eberhard, Karls Univ. Tübingen. 1910.
106. Millar. J. Am. Chem. Soc., 51, 215, 1929.
107. Wöhler, Jochum. Z. physik. Chem. A, 167, 169—179, 1933.
108. K. Kelley. Bur. of Min. Bull., 406, 1937.
109. K. Kelley. Bur. of Min. Bull., 350, 1932.
110. Neumann, Цитируется по Maier: J. Am. Chem. Soc., 51, 199, 1931.
111. Glassner. The thermodynamical properties of the oxides, fluorides and chlorides to 2500° K, USA, 1957.
112. K. Kelley. Bur. of Min. Bull., 393, 1936.
113. Thomsem. Thermochemische Untersuchungen, 1882—1886.
114. Berthelot. Ann. Chim. Phys. (5), 4, 186, 205, 1875.
115. Maier. J. Am. Chem. Soc., 194—207, 1929.
116. Roth. Цитируется по Landolt-Börnstein «Phys.-Chem. Tabellen», II, 1931.
117. Thompson. The total and free energies of formation of the oxides of thirty-two metals, 1952. N. Y.
118. F. Bichowsky, Rossini. The Thermochemistry of the Chemical Substances, 1952.
119. J. Wagner a. K. Wagner. J. Electroch. Soc., 104, № 8, 509—511, 1957.
120. F. Becker. Цитируется по [75].
121. К. Н. Крестовников, Е. В. Натансон. К термодинамике взаимодействия Cu_2S с парами воды. Сборник научных трудов Минцветметзолото, № 11, 1949.
122. Р. Раддл. Физическая химия пирометаллургии меди. ИЛ, 1955.
123. Gmelin's Handbuch, № 60, B1, Kupfer, 1958.
124. Tunell, Posniak, Ksanda. Z. Krist. 90, 120, 1935.
125. L. Brewer and all. Chem. Rev., 52, 1953.
126. Mack, Osterhof, Kraner. J. Am. Chem. Soc., 45, 617, 1923.
127. Russel. Z. Phys. 13, 59, 1912.
128. Smyth a. Roberts. J. Am. Chem. Soc., 42, 2582, 1920.
129. Clusius u. Hartek. Z. physik. Chem., 134, 243, 1928.
130. J. H. Hu, H. L. Johnston. J. Amer. Chem. Soc., 75, 2471, 1953.
131. K. Kelley. Bur. of Min. Bull., 394, 1936.
132. Thomsem. J. prakt. Ch., 12, 27, 1875.
133. Ruer a. Nakamota. Rec. trav. chim., 42, 675—682, 1923.
134. Wartenberg u. Werth. Z. Elektrochem., 38, 401—402, 1932.
135. Biltz, Rahlfs u. Vogel. Z. anorg. allgem. Chem., 220, 113, 127, 1934.

136. Roth. Цитируется по Landolt-Börnstein «Phys.-Chem. Tabellen», 3, 1953.
137. Ulich, Schwarz, Kruse. Arch. Eisenhüttenw., 10, 493, 1937.
138. Льюис и Рендалл. Химическая термодинамика, 1936.
139. Belatti, Lussana. Atti. inst Veneto (6), 7, 8, 1888.
140. Schad, Bornemann. Met. Erz., 13, 251, 1916.
141. K. Kelley. Ind. Eng. Chem., 33, 1314, 1941.
142. Jellinek u. Zakowsky. Z. anorg. Chem. 142, 1—53, 1925.
143. Vagihashi a. Sato. J. Japan Inst. Met., 16, 482—6, 1952 (Tōhoku Univ.).
144. Bornemann u. Hengstenberg. Met. Erz., 17, 313, 339, 1920.
145. Bellati a. Lussana. Atti inst. Veneto (6), 7, 1051, 1888—1889.
146. White. J. Am. Chem. Soc., 55, 1047, 1933.
147. White. J. Am. Chem. Soc., 56, 2795, 1934.
148. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 54, 107, 1932.
149. Корр. Lieb. Ann. Suppl. III, 1, 298, 1864—1865.
150. Bornemann. Met. Erz., 17, 243, 1920.
151. Regnault. Ann. Chim. Phys. (3), 12, 1865.
152. Ф. Капустинский, И. Маколкин. ЖФХ, 12, 361—362, 371—373, 1938.
153. K. Kelley. Bur. of Min. Bull., 434, 1941.
154. Wartenberg. Z. physik. Chem., 67, 446, 1909.
155. M. Wasjuchnowa. Das Gleichgewicht Cu, Cu₂S, Diss. Berlin, 1909.
156. В. Ванюков, Н. Киселева. Юбилейный сборник научных трудов № 7, Минцветметзолото. Metallurgиздат, 1939.
157. F. Weibke, O. Kubaschewsky. Thermochemie der Legierungen, Berlin, 1943.
158. A. A. Brooks. J. Am. Chem. Soc., 75, 10, 2464—2467, 1953.
159. S. F. Ravitz. J. Phys. Chem., 11, 61, 1936.
160. Wyckoff. Crystal structures. N. Y., London, 1948.
161. Clarke. Constants of Nature, 1908.
162. Posniak, Allen, Mervin. Z. anorg. Ch., 94, 95, 1916.
163. Д. Чижигов. Metallургия тяжелых цветных металлов. Metallургиздат, 1948.
164. Preuner, Schupp. Z. physik. Chem., 68, 144, 1909.
165. Biltz, Juza. Z. anorg. Chem., 190, 173, 1930.
166. Allen a. Lombard. Amer. J. Sci. (4), 43, 185, 1917.
167. Preuner, Brockmoller, Z. physik., Chem., 8, 129, 1909.
168. Trivedi. Proc. Acad. Sci. (Unit. Provinces Agra, Oudh. India).
169. W. Reinders, Goudrian. Z. anorg. Chem., 126, 85, 1923.
170. Schottky. Z. physik. Chem., 64, 415, 1903.
171. Ewald. Ann. der Phys., 4, 44, 1213, 1914.
172. А. Крестовников, Е. Фейгина. ЖФХ, 6, 68, 1481—1484, 1936.
173. Ischikawa, Murooka. Bull. phys. chem. Research, Tokyo, 9, № 10, 1930.
174. Berthelot. Ann. chim. phys. (7), 5, 158, 1895.
175. W. Reinders, Goudrian. Verlag Anest. 14, 33, 1916.
176. Е. С. Саркисов. ДАН, 58, 1645, 1947.
177. Biltz, Herzer. Z. anorg. Chem., 159, 96, 1927.
178. Gamelly. J. Chem. Soc., 33, 273, 1878.
179. Graetz. Wied. Ann., 40, 48, 1890.
180. Mönkemeyer. N. Jahrb. Min., 22, 1, 1908.
181. Mesege. Z. anorg. Chem., 72, 162, 1911.
182. Herrmann. Z. anorg. Chem., 1, 25, 1911.
183. Sandonini. Atti. Acad. Lincei, 2, 111, 524, 1912.
184. Romma, Gabbi. Atti. Acad. Lincei, 20, 464, 1911.

185. Truthe. Z. anorg. Chem., 76, 129, 161, 1912.
186. Tubant, Lorenz. Z. physik. Chem., 87, 513, 543, 1914.
187. Hochmeister. Z. anorg. Chem., 109, 145, 1919.
188. Korreng. N. Jahrb. Min., 37, 51, 1924.
189. Biltz, Fischer. Z. anorg. Chem., 166, 290—293, 1927.
190. H. Staudé. Phys.-chemisches Taschenbuch, Band II. Leipzig, 1949.
191. Wartenberg u. Bosse. Z. Electrochem., 28, 384, 1922.
192. Maier. Bur. Mines, № 360, 1925.
193. M. Watanabe. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., v. 12, № 221—227, 1930.
194. Regnault. Ann. chim. phys., 1, 129, 1841.
195. А. Н. Крестовников, Г. А. Каретников. ЖОХ, 6, 68, 955—61, 1935.
196. M. Watanabe. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., v. 9, 1930, s. 15—16.
197. Fischer. Z. anorg. allgem. Chem., 211, 321, 1933.
198. Gaydon. Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules. N. Y., 1947.
199. Brewer and all. Unpublished data University of California, California, 1952.
200. Watanabe. Sci. Rept. Tōhoku Imp. Univ., 22, 423, 1933.
201. Kapustinsky. J. Am. Chem. Soc., 58, 460, 1936.
202. H. Villa. J. Soc. Chem. Ind., 1950.
203. Bodländer u. Storbeck. Z. anorg. allg. Chem., 31, 458—476, 1902.
204. Noyes a. Chow. J. A. Chem. Soc., 40, 739—763, 1918.
205. Edgar a. Cannon. J. Am. Chem. Soc., 44, 2842—2849, 1922.
206. Sieverts u. Gotta. Ann. 453, 289—297, 1927.
207. Watanabe. Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) 9, 94, 1929; Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., 12, 251, 267, 1930.
208. Wartenberg u. Werth. Z. physik. Chem., A151, 109, 1930.
209. Thompson. J. Am. Chem. Soc., 28, 731, 1906.
210. R. Nielsen a. D. Brown. J. Am. Chem. Soc., 50, 1928, s. 9—19.
211. М. Оки. Цитируется по [75], стр. 1826.
212. F. Ephraim. Ber. 50, 1069, 1917.
213. Jellinek u. Корр. Z. physik. Chem., A145, S. 305, 329, 1929.
214. Krustinsons. Z. Elektrochem., 44, 537—539, 1938.
215. Frommer, Polanyi. Z. physik. Chem., 137, 201, 1928.
216. Wright a. Luft. J. Am. Chem. Soc., 33, 1, 1878.
217. Maier. Bur. Mines, № 2, 329, 1929.
218. Sieverts, Krumbhaar. Z. physik. Chem., 82, 257, 1913.
219. Вольский. Цветные металлы, № 1, 1936.
220. Hauser. Über die Reduction der Metalloxyde durch Gase, 1907.
221. Campbell. Цитируется по Wright a. Luft—J. Chem. Soc. 35, 475, 1879.
222. Bouduard. Ann. Chim. (7), 24, 77, 1901.
223. Glaser. Z. anorg. Chem., 36, 1, 1903.
224. Doiltz u. Gramman. Met. 4, 430, 1907.
225. Tamman u. Sworykin. Z. anorg. Chem., 170, 62, 1928.
226. Osann. Pogg. Ann. 52, 406, 1841.
227. Ishikawa u. Kimura. Chem. Zbl., 1928, II, S. 131.
228. St. John. J. phys. Chem., 33, 1438, 1929.
229. Sano Kokichi, Okajima Kazuhisa. J. Iron and Steel Ins. Japan, 44, № 8, 859—865, 1958.
230. Parravano, Malquori. Gazz. chim. ital., 58, 279, 1928.
231. A. Gautier. Compt. rend., 142, 1465, 1906.
232. H. Regnault. Ann. Chim. phys. (2), 63, 378, 1836.
233. Hampe. Berg-Hüttenm. Z., 22, 97, 1870.
234. Phillips, Lewersidge. Chem. News, 70, 189, 1894.

235. E. Schütz. Met. 4, 697, 1907.
236. Britzke, Kapustinsky. Z. anorg. Chem., 205, 110, 1932.
237. Булгакова, Герасимов. Восстановление полусернистой меди водородом. Сборник теоретических работ, вып. 1, Гинцветмет, 1934.
238. A. Kihira, K. Sano. Chem. Abst., 1954.
239. E. Cox, Bachelder and all. J. Metals, 1, 27—31, 1949.
240. A. F. Kapustinsky. J. phys. Chem., 15, 645—651, 1941.
241. K. Jellinek, R. Uloth. Z. physik. Chem., 119, 161—200, 1926.
242. Bagdasarian. Trans. Amer. Electr. Soc., 51, 449—494, 1927.
243. Belladen, Noli, Sommariva. Gazz. chim. ital., 58, 443, 1928.
244. Jellinek, Rudat. Z. anorg. Chem., 155, 73, 1926.
245. Korvezee. Rev. trav. chim. Pays-Bas, 50, 1085, 1931.
246. Schenk, Hempelman. Met., 10, 283, 1913.
247. Stubbs. J. Chem. Soc., 103, 1445, 1913.
248. Reinders, Goudrian. Z. anorg. Chem., 126, 85, 1923.
249. Heyn, Bauer. Met. 3, 73, 1906.
250. Sieverts, Krumbhaar. Z. physik. Chem., 74, 277, 1910.

К главам III и IV (СВИНЕЦ)

1. Kohlbaum, Roth, Siedler. Z. anorg. Chem., 29, 177—204, 1902.
2. Spring. Bull. Acad. Belg., 1066, 1903.
3. Тимофеев. Z. physik. Chem., 76, 308, 1911.
4. Cohen, Helder mann. Z. physik. Chem., 89, 733, 1915.
5. Richards, Wandsworth. J. Am. Chem. Soc., 38, 221, 1658, 1916.
6. Adams, Williamson. J. Am. Chem. Soc., 41, 121, 1919.
7. Egerton, Zee. Proc. Roy. Soc., (A) 103, 48, 487, 1923.
8. Zevi. Z. Krist., 61, 459, 1925.
9. Davey. Rev. (2), 25, 753, 1925.
10. Perette-Montamat. Ann. Phys. (10), 10, 393, 1928.
11. Landolt-Börnstein. Phys.-chem. Tabellen, 5 Aufl. B. 1, 285, 1923.
12. Day, Sosman, Hostender. N. Jahrb. Min. Big., Bd. 40, 132, 1915.
13. Egerton. J. Am. Chem. Soc., 123, 302, 1923; Proc. Roy. Soc., v. 103, 1923.
14. Von Wartenberg. Z. Elektrochem., 19, 482, 1913.
15. Ingold. J. Am. Chem. Soc., 121, 2419, 1922.
16. Rodebusch, Dixon. Phys. Rev., 26, 851, 1925.
17. Hildebrand. J. Am. Chem. Soc., 40, 45, 1918.
18. Ruff, Bergdahl. Z. anorg. Chem., 106, 76, 1919.
19. Greenwood. Proc. Roy. Soc., 83, 483, 1910.
20. Mott. Trans. Amer. El. Soc., 34, 255, 1918.
21. Cornellay, Williams. J. Am. Chem. Soc., 35, 563, 1879.
22. Van Liempt. Z. anorg. Chem., 114, 105, 1920.
23. Johnston. Ind. Eng. Chem., 9, 873, 1917.
24. Walden. Z. anorg. Chem., 112, 231, 1920.
25. Leitgeb. Z. anorg. Chem., 202, 305, 24, 1931.
26. Van Laar. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 18, 1920, 1916.
27. Borgström. Överikt. Finska Vetenskaps. Soc. Förh. 59, A. 16.
28. Стэлл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. ИЛ, 1949.
29. Van Arkel. Reine Metalle, Berlin, 1939.
30. E. Baur, R. Brunner. Helv. Chim. Acta, 17, 958, 1934.
31. P. Harteck. Z. physik. Chem., 134, 1, 1928.
32. Keesom, Ende. Proc. Acad. Sci. Amsterdam 33, 253—54, 1930.
33. Keesom, Onnes. Proc. Acad. Sci. Amsterdam 17, 13, 11, 1242, 1914.

34. Eucken, Schwere. Verh. deut. phys. Ges., 15, 578, 1913.
35. Griffiths. Proc. Roy. Soc. (A) 90, 557, 1914.
36. Nernst. Ann. Phys. (4) 36, 395, 1911.
37. Naccari. Atti Torino, 23, 107, 1887—88.
38. L. B. Jaeger. 5 Aufl. B 11, 242, 1923.
39. Klinkhardt. Ann. Phys. (4) 84, 167—200, 1927.
40. Iitaka. Sci. Rep. Tôhoku 8, 99—114, 1919.
41. H. Dewar. Proc. Roy. Soc. (A) 89, 158, 1913.
42. Behn. Wied. Ann. 66, 277, 1898.
43. Barschall. Z. Elektrochem., 17, 341, 1911.
44. Schimpff. Z. physik. Chem., 17, 257, 1910.
45. Taylor, Rinckenlach. J. Am. Chem. Soc., 46, 1504, 1924.
46. Richards, Jackson. Z. physik. Chem., 10, 414, 1910.
47. Koref. Ann. Phys. (4), 36, 49, 1911.
48. Kopp. Lieb.-Ann. 3, 75—289, 1865.
49. Tomlinson. Proc. Roy. Soc. 37, 109, 1884.
50. Magnus. Ann. Phys. (4) 31, 597—610, 1910.
51. Schmitz. Proc. Roy. Soc., 88 (A) 549, 1913.
52. Spring. Bull. Acad. Belg. (3), 11, 355—404, 1886.
53. Glaser. Met. 1, 103, 121, 128, 1904.
54. E. Bède. Mét. cour. Acad. Belg., 27, 1, 1958.
55. Griffiths. Phyl. Trans. 213, A, 119, 1913.
56. Spring u. Schübel. Bull. Acad. Belg. (3), 335, 1886.
57. Bronson a. Wilson. Canad. y. Res., 14 A 181—193, 1936.
58. Dixon, Rodebusch. J. Am. Chem. Soc., 49, 1172, 1927.
59. Wüst, Meuthan, Durrer. Forsch.-Arb. Ver. Deut. Ing. 204, 1918.
60. Rudberg. Pogg. Ann., 19, 133, 1830.
61. Mazotto. Atti Torino, 7, 132, Mem. Inst. Lombardo 16, 1, 1881—82.
62. Person. Compt. rend., 23, 336—344, 1890.
63. Robertson. Proc. Chem. Soc., 18, 131—132, 1902.
64. Roos. Z. anorg. Chem., 94, 329, 1916.
65. Wüst, Durrer. Forsch.-Arb. Ver. Deut. Ing., 241, 1921.
66. Griffiths, Awbery. Proc. Phys. Soc., 38, 378, 1926.
67. Umino. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., 597, 617, 1927.
68. Magnus, Oppenheimer. Z. anorg. Chem., 168, 305—308, 1927.
69. McAteer a. Seltz. J. Am. Chem. Soc., 58, 2081—2084, 1936.
70. Kelley. Bur. of Min. Bull., 393, 1936.
71. Agheiv a. Crofov. J. Inst. of Met., 59, 301, 1936.
72. Бергенов, ЖХФ, XVII, вып. 11, 1321, 1947.
73. Gerke. J. Am. Chem. Soc., 44, 1684—704, 1922.
74. Greenwood. Z. physik. Chem., 76, 484—490, 1911.
75. Wartenberg. Z. Elektrochem. 19, 484—489, 1913.
76. Tate. Die experimentelle Bestimmung der Verdampfungswärme einiger Metalle, Berlin, 1914.
77. Hildebrand. J. Am. Chem. Soc., 40, 45—49, 1918.
78. Heuglein. Z. Elektrochem., 26, 431, 1920.
79. Kelley. Bur. of Min. Bull., 383, 1935.
80. Eucken. Metallwirtsch., 15, 27—63, 1936.
81. Fischer. Z. anorg. Chem., 219, 12, 1934.
82. Schübel. Z. anorg. Chem., 87, 100, 1914.
83. Kelley. Bur. of Min. Bull., 371, 1935.
84. Stull a. Sinke. Thermodynamic properties of the elements, 1956.
85. Douglas a. Dever. J. Am. Chem. Soc., 76, 4524, 1954.

86. Брицке, Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, 1949.
87. Kelley. Bur. of Min. Bull., 383, 1935.
88. Кубашевский, Эванс. Термохимия и металлургия, Госхимиздат, 1954.
89. Веселовский. ЖПХ, 15, 422, 1942.
90. Regnault. Ann. Chim. Phys. (3) I, 129, 1841.
91. Streinz, Boltzmann. Festschrift, 190, 1904.
92. Bornemann, Hengstenberg. Met. Erz, 15, 919, 1920.
93. Крестовников и Каретников. Труды Гинцветмета. Сборник теоретических работ, 1, 88, 1934.
94. Eastman, Rodebusch. J. Am. Chem. Soc., 40, 496, 1918.
95. Lindner. Die Abhängigkeit der speziphyschen Wärme fester Körper von der Temperatur. Erlangen, 1903.
96. C. Travis, Andersen. J. Am. Chem. Soc., 54, 107, 1932.
97. H. Kelly. Bur. of Min. Bull., 476, 1949.
98. Favre, Silbermann. Ann. chim., phys., 3, 37, 471, 1853.
99. Berthelot. Thermochemie, 2, 341, 27, 1874.
100. Berthelot. Ann. chim. phys., 5, 4, 186—205, 1875.
101. Thomsen. Thermochemische Untersuchungen 3, 337, 1883.
102. Gunter. Z. Elektrochem., 23, 199, 1917.
103. Jellinek, Zakowski. Z. anorg. allg. Chem., 53, 1925.
104. Watanabe. Bull. Inst. Phys. Chem. Research, 9, 94, 1929, Tokyo.
105. Maier, Report Bur. Mines, 1934.
106. Zeumer, Roth. Z. physik. Chem., 173, 372—381, 1935.
107. Капустинский, Маколкин. ЖФХ, 12, 361—362, 371—379, 1938.
108. F. Weibke, O. Kubaschewski. Thermochemie der Legierungen, Berlin, 1943.
109. Jellinek, Deubel. Z. Elektrochem., 35, 7, 1929.
110. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, Госхимиздат, 1954.
111. Le Chatelier. Bull. Chim., 3, 17, 791, 1897.
112. Славинский. Физико-химические свойства элементов, Металлургия, 1952, стр. 335.
113. Ruer. Z. anorg. Chem., 50, 265, 1906.
114. Applebey, Reid. J. Am. Chem. Soc., 191, 2129, 1922.
115. Ditté. Compt. rend., 94, 1922.
116. Feiser. Met. Erz, 11, 268—284, 1929.
117. Magnus. Z. Phys. 14, 5, 1913.
118. Nernst, Schwes. Ber. Berl. Akad., 355, 1914.
119. Russel. Z. Phys. 13, 59, 1912.
120. Lewis, Randall, Frost, Spencer. I. C. T. v. VII, 1928.
121. Kelley. Bur. of Min. Bull., 434, 1941.
122. Rossini, Wagman, Ewans, Lewine, Jaffe. Selected Values of chemical thermodynamic properties. Washington, 1952.
123. Ischikawa, Shibata. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ, 18, 109, 1927.
124. W. Lange. Die thermodynamische Eigenschaften der Metalloxyde. Berlin, 1949.
125. Polmaer. Z. Elektrochem., 29, 415, 1923.
126. Millar. J. Am. Chem. Soc., 51, 207, 215, 1929.
127. Кубашевский, Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. ИЛ, 1956.
128. Bichowsky, Rossini. Thermochemistry of the chemical substances. N. Y., 1936.
129. Randall, Spencer. Intern. Crit. Tabel. VII, 247, 1928.
130. Roth. Ber. 61, 1541, 1928.

131. Hieber. Reis. Z. anorg. Chem., 180, 225, 1929.
132. C. G. Maier. Vapor pressures of the common metallic chlorides. Washington, 28, 1925.
133. Eastman, Duschak. J. Frankl. Inst., 188, 823, 1919.
134. Wartenberg, Bosse. Z. Elektrochem. 28, 384, 1922.
135. Intern. Crit. Tabel. 3, 207, 1928.
136. Weber. Z. anorg. Chem., 21, 332, 1899.
137. F. Volmer. Z. Phys., 30, 590, 96, 1929.
138. M. Kawakami. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 16, 915, 1927; Z. anorg. Chem. 167, 345, 1927.
139. J. Krustinsons. Z. Elektrochem., 45, 83, 1939.
140. Jellinek, Golubowsky. Z. physik. Chem. Bd. 147, 1930.
141. Greiner, Jellinek. Z. physik. Chem., Bd. 165, 1933.
142. Brönstedt. Z. Elektrochem., 18, 714, 1912.
143. Goodwin, Kalmus. Phys. (4) 31, 606, 1910.
144. Koref. Z. Phys., 13, 185, 1912.
145. Eucken. Z. Phys., 10, 586, 1909.
146. Ehrhardt. Wied. Ann., 24, 215, 1885.
147. Goodwin a. Kalmus. Physic. Rev., 28, 1, 1909.
148. Rudberg. Ann. der Phys., 19, 125—135, 1830.
149. Ehrhardt. Ann. der Phys., (3), 24, 215—258, 1885.
150. Eastman a. Duschak. Bur. of Mines Techn. Paper, № 225, 1919.
151. Jellinek a. Rudat. Z. physik. Chem., A 143, 55—61, 1929.
152. Jellinek a. Golubowski. Z. physik. Chem., A 147, 461—569, 1930.
153. Fischer. Z. anorg. allg. Chem., 211, 321, 1933.
154. Maier. Bureau of Mines. Techn. Paper 360, 1925.
155. Fichte. Thermodynam. Eigenschaft. d. Metallchloride, Berlin, 1953.
156. Крестовников, Фейгина, ЖОХ, 6, 68, 1481, 1936.
157. Anderson. J. Am. Chem. Soc., 58, 567, 1936.
158. Kelley. Bur. of Min. Bull., 406, 1937.
159. Lindner. Erlang. Ber. 34, 217, 1902.
160. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 56, 849, 1934.
161. Kelley a. Andersen. Bur. of Min. Bull., 384, 1935.
162. Borhers. Met. I, 295, 1904.
163. Doeltz. Graumann. Met., IV, 420, 1907.
164. Bristlee. J. Chem. Soc. XCHI 154, 1904.
165. Fay, Siker и др. Brooklyn Polyt. Engineer X, 7, 1910; Eng. Min. Journ. XCI, 406, 1911.
166. Wright, Luff. J. Am. Chem. Soc., 33, 1, 1878; 35, 475, 1879.
167. M. Le Blan, E. Eberius, Z. physik. Chem., 160, 129, 1932.
168. Fricke, Ackerman, Z. physik. Chem., A 161, 227, 1932.
169. Роде. ЖРФХО, LXII, 1419, 1930.
170. А. Н. Вольский. Теория металлургических процессов, т. 1, 364, ОНТИ, 1935.
171. Tamman, Sworykin. Z. anorg. Chem., 170, 62, 1928.
172. Glaser. Z. anorg. Chem., 36, 11, 1903.
173. John. J. Phys. Chem., 33, 1433, 1929.
174. Fried. Z. physik. Chem., 123, 406, 1926.
175. Ishikawa, Shibata. Bull. Chem. Japan, 48, 59, 1927.
176. Glasstone. J. Am. Chem. Soc., 121, 58 (1456, 1469), 1922.
177. Герасимов, Беринг. Восстановление сернистого свинца водородом. Сб. теоретических работ Гинцветмета, ОНТИ, 1934.
178. Watanabe. Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Abstracts) 2, 112—113, 1929.
179. Parravano, Malquori. Gazz. chim. Ital., 58, 279, 1928.
180. Chauvenet. Compt. rend., 152, 125, 1911.

181. Reinders. Proc. Kon. Akad. Wetenschappen. Amsterdam, v. 17, 1914, p. 703.
182. Reinders. Z. anorg. Chem., 93, 1915, p. 213.
183. Schenk, Albers. Z. anorg. Chem., 105, 1918—1919, p. 145—164.
184. Schenk, Borkenstein. Z. anorg. Chem., 142, 1925, p. 143.
185. Schenk, Rossbach. Metallurgie, 4, 1907, p. 455.
186. Schenk, Rossbach. Ber. Cent. Chem. Gesell., vol. 41, 1908, p. 2917.
187. Bagdasarian. Trans. Amer. El. Soc. 51, 1927; Chem. Zbl. 2893, 1927.
188. Parravano, Malquori. Gazz. chim. Ital., 56, 3, 1926.
189. Jellinek, Uloth. Z. physik. Chem., 229, 161, 1926.
190. Belladen, Noli, Sommariva. Gazz. chim. ital., 58, 443, 1928.
191. Miething. Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper. Abhandl. deutsch. Bunsen-Gesellsch., 1919.
192. Reinders, Hamburger. Z. anorg. Chem., 89, 71, 1914.
193. Jaeger, Germs. Z. anorg. Chem., 41, 2927, 1921.
194. Hare. Phil. Mag. (6), 48, 412, 1924.

К главам V и VI (ОЛОВО)

1. Г. В. Бокий. Введение в кристаллохимию, изд. МГУ, 1954.
2. Справочник металлурга по цветным металлам, т. 1, изд. 2, Металлургиздат, 1953.
3. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов, Металлургиздат, 1952.
4. Stockmeier. Verh. Ges. deut. Naturw., 11, 1, 97, 1893.
5. Cohen, Olie. Z. physik. Chem., 71, 385, 1910.
6. Cohen, Deuwes, Dekker. Z. physik. Chem., 127, 183, 1927.
7. Freehman. J. Min. Soc., 3, 186, 1880.
8. Herz. Z. anorg. Chem., 105, 171, 1919.
9. Adams, Williams, Johnston. J. Am. Chem. Soc., 41, 12, 1919.
10. Jäger, Diesselhorst. Wiss. Abh. phys. Tech. Reichs. 3, 266, 1900.
11. Cohen, Goldschmidt. Z. physik. Chem., 50, 225, 1905.
12. Viccentini Omodei. Atti. Torino, 23, 38, 1887.
13. Hoffmann. Stahl. Met. Erz. 20, 5, 41, 1923.
14. Spring. Bull. Acad. Belg. (3), 6, 507, 1883; (3), 6, 1055, 1903.
15. Landolt-Börnstein. Phys.-chem. Tabellen, II, 212, 1931.
16. Van-Arkel. Reine Metalle, Berlin, 1939.
17. Cohen, Dekker. Z. physik. Chem., 127, 178, 1927.
18. Cohen. Z. physik. Chem., 63, 625, 1908.
19. Saldau. Z. anorg. Chem., 694, 1, 1930.
20. Gegens. Z. anorg. Chem., 83, 207, 1909.
21. Werner. Z. anorg. Chem., 83, 275, 1913.
22. Gaffery. Trans. Far. Soc., 23, 563, 1927.
23. Werigen. Ann. Phys. (4), 10, 647, 1903.
24. Jaenecke. Z. physik. Chem., 90, 265, 280, 296, 313, 1915.
25. Cohen, Goldschmidt. Z. physik. Chem., 50, 215, 1904.
26. Smits, Springman. Vorles. Akad. Amst., 29, 327, 1921.
27. Smits, de Leeuw. Vorles. Akad. Amst., 21, 661, 1912.
28. Werigen, Lewkojeff, Tamman. Drudes Ann. 10, 647, 1903.
29. Tamman, Dreyer. Z. anorg. Chem., 199, 97, 1931.
30. Cohen. Z. physik. Chem., 33, 60, 1900.
31. Werner. Z. anorg. Chem., 83, 295, 1913.
32. Matuyama. Sci. Rep. Tôhoku Univ. Japan, 29, 649, 1931.

33. Rossini, Wagman, Evans, Lavine, Jaffe. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circ. 500. National Bureau of Standards U. S. Department.
34. Кубашевский, Эванс. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954.
35. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, 1949.
36. Г. Ф. Косолапов, А. К. Трапезников. ЖЭТФ, VI, № 6, 577, 1936.
37. Bridgman. Phys. Rev., 1941, 60, № 4, 351.
38. Hoggness. J. Am. Chem. Soc., 43, 1621, 1921.
39. Benedicks. Compt. rend., 179, 389, 1924.
40. Pascal, Gouniaux. Compt. rend., 158, 414, 1914.
41. Day, Sosman, Hostetter. N. Jahrb. Min. Blg., 40, 119, 1915.
42. Bornemann, Sauerwald. Z. Metallk. 14, 155, 1922.
43. Sauerwald, Töpler. Z. anorg. Chem., 157, 130, 1926.
44. Matsumama. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 18, 20, 1929.
45. Griffiths. Proc. Roy. Soc., 48, 22, 1890.
46. Callendar. Phil. Mag. (5), 48, 519, 1899.
47. Heycock, Neville. Phil. Trans., 202, A, 1, 1903.
48. Hindrichs. Z. anorg. Chem., 59, 416, 1908.
49. Weidner, Burgess. Bull. Bur. Stand. 6, 1, 1910.
50. Weidner, Burgess. Bull. Bur. Stand. 7, 2, 1910.
51. Holborn, Hennig. Ann. Phys. (4), 35, 761, 1911.
52. Adams, Johnston. Amer. Journ. Sci. (4), 31, 501, 1911.
53. Guertler, Pirani. Intern. Zeit. Metallog. 11, 1, 1919.
54. Adams, Johnston. Amer. Journ. Sci. (4), 33, 534, 1912.
55. Mott. Trans. Am. El-Soc. 34, 255, 1918.
56. Scheel. Z. angew. Chem., 32, 347, 1919.
57. Dana, Foote. Trans. Farad. Soc., 15, 186, 1920.
58. Johnston, Adams. Z. anorg. Chem., 72, 11, 1911.
59. Tamman. Z. anorg. Chem., 40, 54, 1904.
60. В. К. Семенченко, Н. Л. Покровский, Успехи химии, VI, 6, стр. 777, 1937.
61. Н. Л. Покровский, Н. Д. Галанина. ЖФХ, XXIII, № 3, 324, 1943.
62. Evans. J. Metals, 5 (5), Section 1, 655, 1953.
63. А. Грановская, А. Любимов. ЖФХ, XXII, № 4, 527, 1948.
64. Harteck. Z. physik. Chem., 134, 1—20, 1928.
65. Johnston. J. Ind. Eng. Chem., 9, 873, 1917.
66. Wartenberg. Z. Elektrochem., 19, 482, 1913.
67. Greenwood. Proc. Roy. Soc. (A), 82, 396, 1910.
68. Greenwood. Proc. Roy. Soc. (A), 83, 483, 1910.
69. Greenwood. Z. physik. Chem., 76, 484, 1911.
70. Greenwood. Z. Electrochem., 18, 319, 1912.
71. Ruff, Bergdahl. Z. anorg. Chem., 106, 76, 1919.
72. Ruff, Bergdahl. Z. anorg. Chem., 56, 320, 1908.
73. Wartenberg. Z. anorg. Chem., 114, 105, 1920.
74. Van-Liempt. Ind. Eng. Ch., 9, 873, 1917.
75. J. van-Laar. Proc. Acad. Amsterdam, 18, 1220, 1916; 20, 138, 492, 1918.
76. Van-Liempt. Z. anorg. Chem., 114, 105, 1920.
77. Hildebrand. J. Am. Chem. Soc., 45, 80, 1923.
78. Greenwood. Proc. Roy. Soc., 82 (A), 398, 1909.
79. Lange. Z. physik. Chem., 110, 343—362, 1924.
80. Brönsted. Z. physik. Chem., 88, 479, 1914.
81. Rodebush. J. Am. Chem. Soc., 44, 1412, 1923.
82. Rodebush. J. Am. Chem. Soc., 45, 1913, 1923.
83. Ewald. Ann. Phys. (4), 44, 1213, 1914.
84. Schmitz. Proc. Roy. Soc., 72, 177, 1903.
85. Griffiths. Proc. Roy. Soc. (A), 88, 549, 1913.

86. Griffiths. Phil. Trans. (A), 226, 119, 1913.
87. Jaeger, Disselhorst. Wiss. Abh. Phys. Techn. Reichsanstalt, 3, 269, 1900.
88. Eucken, Ber. 18, 18, 1916.
89. Iitaka. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 8, 99, 1919.
90. Umino. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 15, 603, 1926.
91. Pionchon. Ann. chim. phys. (6), 11, 33, 1887.
92. Kelley. Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, 2, Bur. of Min. Bull., 371, 1934.
93. Keesom, Ende. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 35, 143, 1932.
94. Keesom, Kok. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 35, 743, 1932.
95. Keesom, Laer, Physica, 3, 371, 1936; 4, 487, 1937; 5, 193, 1938.
96. Klinkhardt. Ann. Phys. (4), 84, 187, 1927.
97. Г. М. Баргенов. ЖТФ, XVIII, 11, 1325, 1947.
98. Wogand. Ann. Phys. (4), 22, 64, 1907.
99. Brönsted. Z. Elektrochem., 18, 714, 1912.
100. Dewar. Proc. Roy. Soc. (A), 8, 158, 1913.
101. Behn. Ann. phys. (4), 1, 25, 1900.
102. Forsch, Nordmeyer. Ann. phys. (4), 20, 4, 1905.
103. Schimpff. Z. phys. Chem., 71, 257, 1910.
104. Richards, Jackson, Z. physik. Chem., 70, 414, 1900.
105. Tilden. Phil. Trans. (A), 203, 139, 1904.
106. Schütz. Wied. Ann. 46, 177, 1892.
107. Mattinen, Tiichonen. Soc. Fenn. Coom. 2, № 11, 10, 1922.
108. Regnault. Ann. chim. phys. (2), 73, 42, 1840.
109. Person. Ann. chim. phys. (3), 21, 295, 1847.
110. Voigt. Wied. Ann. 49, 709, 1893.
111. Schübel. Z. anorg. Chem., 87, 81, 1914.
112. Glaser. Met. 1, 127, 1904.
113. Watermann. Phys. Rev. (1), 4, 161, 1896.
114. Spring. Bull. Acad. Belg. (3), 11, 355, 1886.
115. Bartoli, Stracciati, Gazz. chim. Ital., 25, 389, 1895.
116. Person. Ann. chim. phys. (3), 24, 136, 1848.
117. Awberry, Griffiths. Proc. Phys. Soc., 38, 378, 1926.
118. Pionchon. Compt. rend., 102, 676, 1886.
119. Pionchon. Compt. rend., 103, 112, 1886.
120. Bede. Mem. Acad. Beld. 27, 1, 1885.
121. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. II, ГОНТИ, 1933.
122. Jaeger, Bottema, Koninkl. Acad. Watensch. Amsterdam Proceedings 35, 352, 1932.
123. Rudbery. Pogg. Am. 19, 133, 1830.
124. Person. Ann. chim. phys., 3, 24, 136, 1848; 3, 27, 252, 1849.
125. Spring. Bull. de Bruxelles (3), 11, 400, 1886.
126. Mazotto. Atti Torino, 17, 132, 1881—82.
127. Mazotto. Mem. Inst. Lombardo, 16, 1, 1891.
128. Robertson. Proc. chem. Soc., 18, 131, 1903.
129. Guinchant. Compt. rend., 145, 68, 320, 1907.
130. Roos. Z. anorg. Chem., 94, 329, 1916.
131. Wüst. Forschungsarb. Ingenieurw. Ver. № 204, 1918.
132. Ludwik. Z. physik. Chem., 88, 632, 1914.
133. Richards. J. Frankl. Inst. 143, 379, 1897.
134. Weber. Z. anorg. Chem., 21, 305, 1899.
135. Fränkel, Snipischsky. Z. anorg. Chem., 125, 235; 1922.
136. Kelley. Bur. of Min. Bull., 5, 393, 1936.
137. Henglein, Z. Elektrochem., 26, 431, 1920.
138. Kelley. Bur. of Min. Bull., 3, 383, 1935.

139. Eucken. Metallwirtsch. 15, 27—63, 1936.
140. Kelley, Bur. of Min. Bull., 10, 476, 1949.
141. Eastman. J. Am. Chem. Soc., 45, 80, 1923.
142. Meyer. Verhandl. d. Ges. deut. Naturw. Meran., 1905, III, S. 94.
143. Laves. Taschenbuch f. Physiker und Chemiker. Berlin, 1943.
144. Boullay. Ann. chim. phys. (2), 43, 266, 1830.
145. Karsten. Schweigg. Journ. 65, 394, 1832.
146. Schneider. Pogg. Ann., 95, 169, 1855.
147. Clarke. Const. of Nature, Part I, Washington, 1898.
148. Mourirot. Ann. chim. phys. (7), 17, 510, 1899.
149. Ditte. Ann. chim. phys. (8), 12, 229, 1907.
150. Pelabon. Compt. rend., 142, 1147, 1906.
151. Biltz, Mecklenburg. Z. anorg. Chem., 64, 226, 1909.
152. Heike. Met. 9, 318, 1912.
153. Справочник металлурга по цветным металлам под редакцией Н. Н. Мурача, т. II. Металлургиздат, 1947.
154. Regnault. Ann. chim. phys. (3), 1, 129, 1841; Pogg. Ann., 53, 60, 243, 1841.
155. Н. М. Крестовников, Е. И. Фейгина, ЖФХ, VIII, I, 74, 1936.
156. Kelley, Bur. of Min. Bull. 11, № 477, 1950.
157. Jellinek, Zakowski. Z. anorg. Chem., 142, 1—53, 1925.
158. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. Цветные металлы, № 9, 1147, 1931.
159. Britzke, Kapustinsky. Z. anorg. Chem., 194, 323, 1930.
160. А. Н. Вольский. Основы теории металлургических плавков. Металлургиздат, 1943.
161. Mixer. Amer. Journ. Sci. (4), 27, 229, 1909.
162. Andrews. Phil. Mag. (3), 32, 321, 1848.
163. И. С. Вольнский, Н. Н. Севрюков. ЖОХ, 25, 13, 2380, 1955.
164. Wuyckoff. Cristal Structures. New York—London, 1948.
165. Fremy. Ann. chim. phys. (3), 23, 385, 1848.
166. Nordenskjöld. Pogg. Ann., 114, 612, 1861.
167. Ditte. Compt. rend., 94, 792, 864, 1882.
168. Levi. Nuovo Cimento (7), 1, 335, 1924.
169. А. Н. Вольский. Теория металлургических процессов, т. I, ОНТИ, 1935.
170. Brewer. Chem. Rev., 52, 1, 1—73, 1953.
171. Millar. J. Am. Chem. Soc., 51, 207, 1929.
172. Delepine, Hallepean. Compt. rend., 129, 600, 1899.
173. Chaudron. Pogg. Ann., 16, 220, 1921.
174. Maier. J. Am. Chem. Soc., 51, 194, 1929.
175. Berzelius. Schweigg. Journ. 6, 284, 1812.
176. Herapath. Phil. Mag. 64, 321, 1824.
177. Plaufair. Pogg. Ann., 23, 1, 1831.
178. Joule. J. Am. Chem. Soc., 1, 137, 1847.
179. Rose. Pogg. Ann., 75, 1, 1848.
180. Daubree. Ann. Mines (4), 16, 137, 1849.
181. Mallet. Phil. Mag. (3), 37, 394, 1850.
182. Bergmann. N. Jahrb. Min., 395, 1857.
183. Schröder. Pogg. Ann., 107, 113, 1859.
184. Nordenskjöld. Pogg. Ann., 122, 614, 1864.
185. Forde. Phil. Mag. (4), 30, 139, 1865.
186. Michel—Leby. Compt. rend., 94, 1365, 1882.
187. Brown. Amer. Chem. Journ., 6, 185, 1883.
188. Drunnington. Chem. News, 50, 208, 1884.
189. Genth. Proc. Am. Phil. Soc., 24, 29, 1887.
190. Emich. Monatsh., 14, 345, 1893.

191. Stevanovic. Z. Krist., 37, 255, 1903.
192. Weinschenk. Z. Krist., 38, 193, 1904.
193. Dunstan. Bull. Imp. Inst., 3, 41, 1905.
194. Davsy. Phys. Rev., 23, 763, 1924.
195. Ipatiew, Nikolaew, Compt. rend., 185, 462, 1927.
196. Н. Н. Мурач. Металлургия олова. Metallurgizdat, 1947.
197. Cussak. N. Jahrb. Min., 1, 196, 1899.
198. Fletcher. Dublin Proc. (2), 13, 443, 1913.
199. Ruff. Z. anorg. Chem., 82, 373, 1913.
200. Корр. Lieb. Ann. Suppl. 111, 1, 289, 1864; Phil. Trans., 155, 1, 71, 1865.
201. Neumann. Pogg. Ann., 23, 1, 1831.
202. А. Ф. Капустинский, А. Зильберман, В. К. Веселовский. Труды Всесоюзного Ин-та Минерального сырья, 109, 68—94, 1936.
203. Moose, Parr. J. Am. Chem. Soc., 46, 2656, 1924.
204. Lange. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde, Berlin, 1949.
205. Fränkel, Snipischsky. Z. anorg. Chem., 125, 235, 1922.
206. Лященко. Metallurg, 1935, № 11, стр. 85.
207. А. Ф. Капустинский, А. Грановская. Acta Physicochem. USSR, IV, № 4, 1936.
208. В. К. Веселовский. ЖПХ, 1943, XVI, 9—10, 397.
209. Biltz, Birk. Z. anorg. Chem., 134, 132, 1923.
210. Klemm, Biltz. Z. anorg. Chem., 152, 240, 1926.
211. Lorenz, Herz. Z. anorg. Chem., 145, 88, 1925.
212. Jaeger. Z. anorg. Chem., 101, 1, 1917.
213. Biltz, Meyer, Z. physik. Chem., 2, 184, 1888.
214. Graetz. Wied. Ann., 40, 28, 1890.
215. Menge. Z. anorg. Chem., 72, 162, 1911.
216. Herrmann. Z. anorg. Chem., 77, 257, 1911.
217. Rack. Zbl. Min. Geol., 373, 1913.
218. Korreng. N. Jahrb. Min., 37, 51, 1914.
219. Kendall, Crittenden, Millar, J. Am. Chem. Soc., 45, 963, 1923.
220. Karantassis. Compt. rend., 182, 134, 1926.
221. Maier. Bur. of Min., Tech. Pap. 360, 1925.
222. McGrae. Wied. Ann., 55, 95, 1895.
223. Freyer, Meyer. Ber. 25, 622, 1892.
224. Helfenstein. Z. anorg. Chem., 23, 255, 1900.
225. Carnelly, Williams. J. Am. Chem. Soc., 85, 568, 1879.
226. Thomsen. Thermochemische Untersuchungen, VII, 426, 1886.
227. Thomsen. Therm. Unters. 3, 326, 1886.
228. Klemm, Bräutigam. Z. anorg. Chem., 163, 225, 1927.
229. Berthelot. Ann. chim. phys., 15, 185, 1878.
230. Fichte. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride. Veb. Verlag Technik. Berlin, 1953.
231. Kelley. Bur. of Min. Bull., 9, 434, 1941.
232. Körber, Oelsen, Mitt. K. W.-I. Eisenforsch., 14, 119, 1932.
233. Biltz, Sapper. Z. anorg. Chem., 203, 277, 1931.
234. Haagen, Pogg. Ann., 131, 117, 1867.
235. Thorpe. Proc. Roy. Soc., 24, 283, 1876; J. Am. Chem. Soc., 37, 331, 1880.
236. Hermann, Farber. Ztg. 18, 34, 1907.
237. Stiefelhagen. Dispersion flüssiger Chloride für ultraviolette Strahlen, Berlin, 1905.
238. Joung. Dublin Pros. 12, 428, 1910.
239. L. Brewer, D. F. Mastik. J. Chem. Phys., 19, 834, 1951.
240. Randall, Crittenden. J. Am. Chem. Soc., 45, 26, 1923.
241. Biltz, Meinecke. Z. anorg. Chem., 131, 1, 1923.

242. Bond, Beach. J. Am. Chem. Soc., 48, 348, 1926.
243. Garner, Sudgen. J. Am. Chem. Soc., 12, 28, 1929.
244. Mündel. Z. physik. Chem., 85, 4, 1913.
245. Walden, Z. physik. Chem., 70, 581, 1910.
246. Juliusberger. Ann. Phys. (4), 3, 618, 1900.
247. Latimer. J. Am. Chem. Soc., 44, 90, 1920.
248. Regnault. Ann. chim. phys. (3), 9, 322, 1843; Pogg. Ann., 63, 50, 1844.
249. Andrews. Quart. Journ. Chem. Soc. London, 1, 27, 1849.
250. Andrews. Phyl. Mag. (3), 32, 321; Pogg. Ann., 75, 46, 247, 1848.
251. Berthelot. Thermochemie, 2, 154, 1878.
252. Herz. Z. anorg. Chem., 37, 453, 1924.
253. Я. И. Герасимов, Е. В. Круглова, Н. Д. Розенблюм, ЖОХ, 7, 1520, 1937.
254. А. Ф. Капустинский, Маколкин. ЖФХ, 12, 361, 371, 1938.
255. Маколкин. Acta Physicochim. URSS, 13, 361, 1940.
256. Carret, Heiks. J. Am. Chem. Soc., 63, 562, 1941.
257. Herman. J. Chem. Phys., 6, 7, 1938.
258. Eastmann, Robinson. J. Am. Chem. Soc., 50, 1106, 1928.
259. Emmet, Schultz. J. Am. Chem. Soc., 55, 1390, 1933.
260. Müller. Pogg. Ann., 136, 51, 1869.
261. Clarke. The Gas. Blowpipe, 1819; Pfaff. Handbook anal. Ch. 2, 336, 1822.
262. Fink, Mantell. Trans. Amer. Elch. Soc., 51, 413, 429, 1927.
263. Wöhler, Balz. Z. Elektrochem., 27, 45, 1921.
264. Emmet, Schultz. J. Am. Chem. Soc., 55, 1390, 1933.
265. Meyer, Scheffer. Rec. trav. Chim. Pays—Bas 51, 369, 1932.
266. Ibbs, Crew. Proc. Pluss. Soc. 43, 142, 1931.
267. Schlagdenhauffen, Pagel. Compt. rend. 128, 309, 1899.
268. Stammer. Pogg. Ann., 82, 135, 1851.
269. Gmelin's Handbuch der anorg. chemie. Tin, teil A, Berlin, 1955.
270. Lepley, Laurent. Ann. Chim. Phys., 65, 406, 1837.
271. Isutomu Maeda. Bl. Inst. Phys. Chem. Rec. (Japan), 2, 355, 1923.
272. Klärting. Met. Erz., 32, 304, 1935.
273. А. Ф. Капустинский, А. Зильберман-Грановская. Acta Physicochim. USSR, IV, № 4, 1936.
274. Н. Н. Мурач, Ф. М. Лоскутов, ЖПХ, IX, № 5, 1938.
275. Kern. Trans. Amer. Elch. Soc., 51, 403, 1927.
276. Doeltz. Metall. 4, 420, 1907.
277. Tamman, Sworykin. Z. anorg. Chem., 170, 69, 1928.
278. Fink, Mantell. J. Phys. Chem., 32, 103, 1928.
279. Meyer, Kerstein. Ber. 46, 2882, 1913.
280. Rose. Pogg. Ann., 24, 305, 1832.
281. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. Цветные металлы, 1931, № 9, стр. 116.
282. Brownlee. Nature, 166, 482, 1950.
283. Н. Л. Покровский. Сборник научных трудов МИЦМиЗ, 30, 47, 1957.
284. Никольский, Калакуцкая и др. Теплоэнергетика, № 2, 92, 1959.
285. Searcy, Freeman. J. Am. Chem. Soc., 76, 20, 5229, 1954.
286. Brewer, Porter. J. Chem. Phys., 21, 11, 2012, 1953.
287. Baur, Brunner. Helv. Chem. Acta, 17, 958, 1934.
288. Стелл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949.
289. Kubashevski a. Evans. Metallurgical Thermochemistry, 3rd ed., 1958.
290. Goodman. C. r. Acad. Sci., 224, 24, 2899, 1957.

291. Веселовский. ЖПХ, XVI, 9—10, 397, 1943.
292. А. Н. Крестовников. Сборник научных трудов МИЦМиЗ, 3, 26, 227, 1957.
293. Stull, Sinke. Thermodynamic properties of the Elements, 1956.
294. Vaughan. Trans. Farad. Soc., 50, 4, 332, 1954.
295. М. Х. Карапетьянц. Труды МХТИ, 20, 10, 1954.
296. Iovanovic. Bull. Soc. Chim. Belgrade. 12, 51, 1947.
297. А. Н. Крестовников. Сборник научных трудов МИЦМиЗ, 32, 20, 1960.
298. J. N. Pratt. J. Birmingham Metallurg. Soc. 38, № 2, 56—75, 1958.
299. Pearson. Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, 1958.
300. Landolt—Börnstein. Phys.-chem. Tabellen, 6 Aufl., Bd 1, Teil 4, 1955.
301. Бенуни, Цейдлер. Сборник научных трудов Гинцветмета 15, 198, 1959.
302. Richards. Trans. Farad. Soc., 51, 9, 1193, 1955.
303. St. Clair, Shibley, Solet. U. S. Bur. Mines Rep. Invest. 5095, 1954.
304. Hisao, Eng. Min. J., 11, 1954.
305. Orr, Christensen. J. Phys. Chem. 62, 1, 124, 1958.
306. King, Todd. J. Am. Chem. Soc., 75, 12, 3023, 1953.
307. Гультияев, Петров. Физика твердого тела. I, 3, 368, 1959.
308. Кареев. ЖОХ, 16, 10, 1569, 1946.
309. Handbook of Chemistry and Physics, 1958.
310. Н. Н. Севрюков. Сборник научных трудов МИЦМиЗ, 26, 253, 1957.
311. Platteau, Meyer. Trans. Farad. Soc., 57, 8, 1066, 1956.
312. Spandau, Ulrich. Z. anorg. Chem., 274, 271, 1953.
313. Coughlin. Bur. of Min. Bull., 542, 1954.
314. Feiser. Met., Erz., 26, 269, 1929.
315. Silverman, Insby, Morey, Rossini. Nat. Res. Council Bull., 118, 193, 1949.
316. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics, 1950.
317. Kabesh, Nyholm. J. Chem. Soc., 3245, 1951.
318. Spencer. J. Am. Chem. Soc., 67, 6, 1859, 1945.
319. Срепач. Atti Congt. naz. chim., pura appl. 5, 1, 446, 1936.
320. Ishikawa, Ando. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 34, 873, 1938.
321. Sudo. Sci. Rep. Tôhoku Univ., A3, 187, 1951.
322. Keysselitz, Köhlmeier. Met. Erz., 30, 185, 1933.
323. Spandau, Köhlmeier. Z. anorg. Chem., 254, 65, 1947.
324. Spandau, Köhlmeier. Z. f. Metallkunde, 40, 1, 1949.
325. Lange. Neue Hütte, 139, 1955.
326. Д. Н. Клушин, О. В. Надинская, К. Т. Богаткина, Сборник научн. трудов Гинцветмета 15, 180, 1959.
327. Hemfray, O'Brayan. J. Am. Chem. Soc., 75, 2803, 1953.
328. I. D'Ans, E. Lax. Taschenbuch Chem. u. Phys., 1053, 1943.

К главе VII и VIII (серебро)

1. Owen, Yates. Phil. Mag. 15, 472, 1933.
2. Jette, Foote. J. Chem. Phys., 3, 605, 1935.
3. Greenwood. Z. physik. Chem. 76, 484, 1911.
4. Straumanis u. Jevins. Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten, Berlin, 1940.
5. Hermann, Wegorer. Z. angew. Phys., 7, 536, 1955.
6. Silber, Roth. Z. anorg. Chem., 29, 177, 1902.
7. Williamson, Jonston. J. Am. Chem. Soc., 41, 12, 1919.

8. Hoffman, Stahl. Met. Erz., 19, 248, 1922.
9. Jones, Langmuir, Maskay. Phys. Rev., 30, 207, 1927.
10. Sauerwald. Z. Metallk., 14, 460, 1922.
11. Journaux. Bull. Soc. Chim. France, 47, 528, 1930.
12. Кубашевский, Эванс. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954.
13. Kelley. Bur. of Min. Bull., 383, 1935.
14. Hansen, Anderko. Constitution of Binary Alloys, 1958.
15. Попов. Термометрия и калориметрия, изд. МГУ, 1954.
16. Poeser, Dale. Bur. of Stand. Journ. of Res., 10, 661, 1933.
17. Славинский. Физико-химические свойства элементов, Металлургиздат, 1952.
18. Person. Ann. chim. phys. (3), 21, 338, 1849.
19. Pionchon. Ann. chim. phys. (6), 11, 33, 1887.
20. Wirt, Menten, Durrer. Z. Instrument, 39, 294, 1919.
21. Ludwik. Z. Phys. Chem., 88, 632, 1914.
22. Guldb. Ostwalds Klass. № 39, 24.
23. Umino. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 15, 615, 1926.
24. Bates. J. Am. Chem. Soc., 61, 1040, 1939.
25. Nix, McNair. Phys. Rev., 61, 74, 1942.
26. Grueneisen. Handbuch der Physik, Bd. 3/2, Berlin, 1959.
27. Buffington, Latimer. J. Am. Chem. Soc., 48, 230, 1926.
28. Dorsey. Phys. Rev., 25, 88, 1907.
29. H. Ebert. Z. Physik, 47, 712, 1908.
30. Henning. Ann. Physik, 22, 631, 1907.
31. Wegorer. Z. angew. Phys., 7, 536, 1955.
32. Van Liempt. Ber. 114, 105, 1920.
33. Saini. Gelv. phys. acta, 6, 597, 1933.
34. Шмарц, ЖЭТФ, 27, 62, 1954.
35. Eucken. Metallwirtsch., 15, 27—63, 1936.
36. Schadel, Birchenall. J. Metals, 188, 1134—8, 1950.
37. Ю. В. Корнеев, Е. З. Винтайкин. ЖФХ, 30, 1540—1546, 1956; ДАН 107, 661—663, 1956.
38. Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смехтин, В. И. Лебедев. ДАН, 112, 700—702, 1957.
39. А. П. Любимов, А. А. Грановская, ЖФХ, 27, 473, 1953.
40. Wartenberg. Z. Elektrochem., 19, 482—489, 1913.
41. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949.
42. Fischer. Z. anorg. Chem., 219, 367, 1934.
43. Ruff, Bergdahl. Z. anorg. Chem., 106, 76, 1919.
44. Greenwood. Proc. Roy. Soc. (A), 82, 396, 1909; 83, 483, 1910.
45. Hansen. Ber. 42, 210, 1909.
46. Van Liempt. Z. anorg. Chem. 114, 105, 1920.
47. Tiede, Birnbrauer. Z. anorg. Chem., 87, 129, 1914.
48. Hendlein. Z. Elektrochem., 26, 431, 1928.
49. Richards. Metallurgical Calculations, 1, 70, 1906.
50. Forstrand. Compt. rend., 156, 1648, 1913.
51. Quil. Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, N. Y., 1950.
52. Bauer, Brunner. Helv. chim. Acta, 17, 958, 1934.
53. Kelley. Bur. of Min. Bull., 371, 1934.
54. Keesom. Kon. Kon. Acad. Wet. Amst. 35, 301, 1932.
55. Nernst. Z. Elektrochem., 17, 817, 1911.
56. Nernst. Ann. Phys. (4), 36, 395—420, 1911.
57. Griffiths. Proc. Roy. Soc. (A), 90, 557, 1914.
58. Behn. Ann. Phys., 1, 257, 1900.
59. Tildea. Proc. Roy. Soc., 71, 220, 1903.

60. Brönsted. Z. Elektrochem., 18, 74, 714, 717, 1912.
61. Griffiths. Phil. Trans. (A) 213, 119, 1913.
62. Schimpf. Z. physik. Chem., 71, 257, 1910.
63. Schübel. Z. anorg. Chem., 87, 81, 1914.
64. Griffiths. Proc. Roy. Soc. (A), 88, 549, 1913.
65. Eastman, Williams, Joung. J. Am. Chem. Soc., 46, 1184, 1924.
66. Tilden. Chem. News, 78, 16, 1898.
67. Magnus, Holder. Z. physik. Chem., 110, 188, 1924; Ann. Phys. (4) 80, 808, 1926.
68. Eucken, Clusius, Wottinek. Z. anorg. Chem., 203, 47—54, 1931.
69. Umino. Sci. Rep. Tôhoku Univ. 15, 60, 1926.
70. Mellor. A Comprehensive Treatise on inorganic and theoretical Chemistry, III, 1946.
71. Jager, Rosenbohm, Veenstra. Kon. Acad. Wed. Amst. 36, 291, 1933.
72. Corak, Garfunkel, Satterthwaite, Wexler. Phys. Rev., 98, 1699, 1955.
73. Keesom, Pearlman. Phys. Rev., 88, 140, 1952.
74. Keesom, Pearlman. Phys. Rev., 98, 548, 1955.
75. Rayne. Phys. Rev., 95, 1428, 1954.
76. Hoarc, Yates. Proc. Roy. Soc., 240, 42, 1957.
77. Meads, Forsythe, Giauque. J. Am. Chem. Soc., 63, 1902, 1941.
78. Dewar. Proc. Roy. Soc. (A), 89, 158, 1913.
79. Behn, Ann. Phys. 4, 254, 1900.
80. Bersihall. Z. Elektrochem., 17, 257, 1910.
81. Richards, Jackson. Z. physik. Chem., 70, 414, 1910.
82. Dulong, Petit. Ann. chim. phys. (2), 7, 113, 1818.
83. Tomlinson. Proc. Roy. Soc., 37, 111, 1884.
84. P. Weiß, Piccard, Carrald. Arch. Sci. Phys. (4), 43, 113, 1917.
85. Eucken, Dunnöhl. Z. Elektrochem., 40, 789, 1934.
86. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР, 1949.
87. Jaeger, Rosenbohm, Battema. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, 35, 763, 1932.
88. Bronson, Wilson. Canad. J. Res., 14A, 161, 1936.
89. Bronson, Hewson, Wilson. Canad. J. Res., 14A, 194, 1936.
90. Jaeger, Rosenbohm, Battema. Res. Trav. Chim. Pays.-Bas., 52, 61, 1933.
91. Stull, Sinke. Thermodynamic Properties of Elements, USA, 1956.
92. Le Verrier. Compt. rend., 114, 907, 1892.
93. Palacios, Salvia. Anales Fis. y Guim. (Madrid) 29, 269, 1931.
94. Emmons, Stockwell, Jones. Am. Mineralogist 11, 326, 1936.
95. Rahlfs. Z. physik. Chem., 31, 157, 1936.
96. Ramsdell. Am. Mineralogist, 28, 401, 1943.
97. Wilman, Sinha. Acta Cryst., 7, 682, 1954.
98. Boetcher, Haase, Trenpel. Z. angew. Phys., 7, 478, 1955.
99. Ramsdell. Am. Mineralogist 10, 281, 1925; 12, 25, 1927.
100. Schröder, Wenes. N. Jahrb. Min., 1875.
101. Clarke. Constants of Nature 1, 1888.
102. Hönigschmid, Sachtleben. Z. anorg. Chem., 195, 214, 1931.
103. Handbook of Chemistry and Physics, 33 ed., USA, 1952.
104. Bellati, Lussana. Atti inst. Veneto (6), 7, 1051—1059, 1889.
105. Bellati, Lussana. Z. physik. Chem., 5, 282, 1890.
106. Friedrich, Leroux. Met. 3, 361, 1906.
107. Sandonnini. Rend. Line (5) 21, 480, 1912.
108. Jaeger, Klooster. Z. anorg. Chem., 78, 248, 1912.

109. Truthi. Z. anorg. Chem., 76, 168, 1912.
110. Уразов. Записки Политехнического института, Петроград, 23, 593, 1915.
111. Watanabe. Sci. Rep. Tôhoku Univ. 22, 902—1229, 1933.
112. Kelley. Bur. of Min. Bull., 406, 1937.
113. А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский. ЖФХ, 11, 68, 1938.
114. Kracek. Trans. Am. Geophys. Union, 27, 364, 1946.
115. Richardson, Jeffes. J. Iron a. Steel Inst. 171, 165, 1952.
116. Iensen. Skrifter Norske Videnskaps-Acad. Oslo. I. Mat. Naturv. kl № 2, 1947.
117. Pelabon. Compt. rend., 137, 920, 1903.
118. Cambi. Tab. Ann. 78, 1912.
119. Bisset. J. Chem. Soc., 105, 1212, 1914.
120. Pellini. Gazz. chim. ital., 45, 11, 533, 1915.
121. Pelabon. Ann. chim. et phys., 17, 526, 1909.
122. Kelley. Bur. of Min. Bull., 393, 1936.
123. Wagner. J. Chem. Phys., 21, 1819, 1953.
124. Rosenqvist. J. Metals, 1, 451, 1949.
125. Rolla. Nuovo Cimento, 6, 197, 1905.
126. Sella. Götting. Nachrich., 331, 1891.
127. Tilden. Phil. Trans. (A), 201, 37, 1903.
128. Streintz. Boltzmann. Festschrift, 196, 1910.
129. Berthelot. Compt. rend., 78, 1175, 1874.
130. Thomsen. J. prakt. Chem., 19, 1, 1879.
131. Thomsen. Therm. Unter. 3, 312—382, 1905.
132. Watanabe. Bull. Phys. Chem. Res. 2, 85—86, 1929.
133. Felsing. Massachusetts Inst. of Technologie Thesis, 1914.
134. Kapustinsky. Z. Elektrochem., 38, 114, 1932.
135. Kimura. Sci. Rep. Tôhoku Univ. 24, 77, 1935; Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 13, 464, 1934.
136. Zeumer, Roth. Z. physik. Chem., 173, 365, 1935.
137. Sano. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 25, 187, 1936.
138. А. Ф. Капустинский, И. А. Маколкин. Acta Phys. Chim. USSR 10, 245, 1939.
139. А. Ф. Капустинский, И. А. Коршунов. ЖФХ, 14, 131, 1940.
140. И. А. Маколкин. Acta Phys. Chim. USSR 13, 347, 1940, ЖФХ 16, 13, 1942.
141. Kordes, Rackow. Z. physik. Chem., 200, 129, 1952.
142. Goates, Cole, Grau, Faux. J. Am. Chem. Soc., 73, 707, 1953.
143. Kelley. Bur. of Min. Bull., 477, 1950.
144. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, Госхимиздат, 1954.
145. Kubaschewski, Cottrell. Thermochemical data of alloys, N-Y., 1956.
146. А. А. Воеводский, К. А. Гольберт. ЖФХ, 10, 831, 1937.
147. Kelley. Bur. of Min. Bull., 434, 1941.
148. Rossini, Wagman, Ewans, Lewine, Jaffe. U. S. Nat. Bu. Stand. Circ. 500. Washington, 1952.
149. Neyes, Fried. J. Am. Chem. Soc., 42, 476, 1920.
150. Jellinek, Czerwinski. Z. physik. Chem., 102, 438, 1922.
151. Niggli. Z. Krist., 57, 253—299, 1922.
152. Herapath. Phil. Mag. (2) 64, 321, 1824.
153. Böllay. Ann. chim. phys. (2) 43, 266, 1820.
154. Karsten. Schw. J., 65, 394, 1832.
155. Mem. Chem. Soc., 3, 84, 1848.
156. Schröder. Dichtigkeitsbestimmungen, 1879.
157. Berthelot. Thermochemie, 2, 367, 1897.

158. Lewis. Z. physik. Chem., 55, 449—463, 1906.
 159. Mixer. Sil. Journ. (4) 32, 202, 1911.
 160. Keyes, Hara. J. Am. Chem. Soc., 44, 479—484, 1922.
 161. Jirsa. Chem. Listy, 19, 191, 1925.
 162. Benton, Drake. J. Am. Chem. Soc., 54, 2189, 1932.
 163. Benton, Drake. J. Am. Chem. Soc., 56, 257, 1934.
 164. И. А. Маколкин. ЖФХ, 16, 13, 1942.
 165. Kobayashi. Sci. Rep. Tôhoku Univ. 35, 173—84, 1951.
 166. Pitzer, Smith. J. Am. Chem. Soc., 59, 2633, 1937.
 167. Coughlin. Bur. of Min. Bull., 542, 1954.
 168. W. Lange. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde, Berlin, 1949.
 169. Vacher. Metals Handbook 1948, 1151—52.
 170. Steacie, Johnsen. Proc. Roy. Soc. (London), 112, 542, 1926.
 171. Steacie, Johnsen. Z. Metallkunde, 21, 43, 1929.
 172. Allen. J. Inst. Metals, 49, 317, 1932.
 173. Lewis, Randall. Thermodynamics and Free Energy of Chemical Substances, N. Y., 1926.
 174. Le Chatelier. Z. physik. Chem., 1, 516, 1887.
 175. Luter, Pokorný. Z. anorg. Chem., 57, 290, 1908.
 176. Randall, Halford. J. Am. Chem. Soc., 52, 178, 1930.
 177. Graig, J. Electrochem., Soc., 104, 206, 1957.
 178. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.
 179. Owen. J. Am. Chem. Soc., 60, 2229, 1938.
 180. Gledhill McMalan. Trans. Farad. Soc., 48, 258, 1951.
 181. Brewer. Chem. Rev., 59, 1, 1953.
 182. Kelley. Bur. of Min. Bull., 394, 1936.
 183. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ. Гостехтеоретиздат, 1950.
 184. Mayer. J. Chem. Phys., 1, 327, 1933.
 185. Willy. Phase Transformation in Solids. N. Y., 1951.
 186. В. Л. Шмарц. ЖЭТФ, 27, 62, 1954.
 187. Schröder. Pogg. Ann., 107, 113, 1859.
 188. Richards, Stull. Цитируется по Landolt—Börnstein, 1307, 1923.
 189. Biltz. Z. anorg. Chem., 159, 96, 1926.
 190. Lorenz, Höchberg. Z. anorg. Chem., 94, 288, 1916.
 191. Rodwell. Phil. Trans. 173, 1125, 1882.
 192. Mönkemeyer. Z. Krist., 45, 609, 1908.
 193. Sandonnini. Rend. Line (5), 20, 1, 475, 1912.
 194. Tubant, Lorenz. Z. physik. Chem., 87, 513, 1914.
 195. Tubant, Eggert. Z. anorg. Chem., 110, 196, 1920.
 196. Wartenberg, Bosse. Z. Elektrochem., 28, 384, 1922.
 197. Kobayashi. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 34, 112, 1950.
 198. Maier. U. S. Bur. Mines, Techn. pap. 360, 1929.
 199. Д. Н. Тарасенков, П. А. Кожмяков. ЖОХ, 5, 830, 1935.
 200. Bouton, Riddel, Duschak. U. S. Bur. Mines, Techn. pap. 317, 1929.
 201. Jellinek, Weberbauer. Z. anorg. Chem., 212, 337, 1933.
 202. Clusius, Hartek. Z. physik. Chem., 134, 243, 1928.
 203. Eastmann, Milner. J. Chem. Phys., 1, 444, 1933.
 204. Nernst, Schwes. Ber. Berl. Acad., 335, 1914.
 205. Eucken. Z. physik. Chem., 10, 586, 1892.
 206. Ewald. Ann. Phys., 44, 1213, 1914.
 207. Ehrhard. Wied. Ann., 24, 215, 1885.
 208. Goodwin. Kalmus. Phys. Rev., 28, 1, 1909.
 209. Magnus. Ann. chim. phys., 31, 59, 1910.

210. Regnault. Ann. Chim. phys., 46, 278, 1858.
 211. Weber. Z. anorg. Chem., 21, 305, 1899.
 212. Robertson. Proc. Chem. Soc., 18, 131, 1903.
 213. Fischer. Z. anorg. Chem., 211, 321, 1933.
 214. Rubens, Berlin. Sitzb. 513, 1913.
 215. Shibata, Taketa. J. Sci. Hyroshima Univ, 2, 243, 1932.
 216. Stevenson. J. Chem. Phys., 8, 898, 1940.
 217. Czepinsky. Z. anorg. Chem., 19, 258, 1899.
 218. Brönsted. Z. physik. Chem., 56, 645, 1906.
 219. Halla. Z. Elektrochem., 14, 411, 1908.
 220. Fischer. Z. Elektrochem., 18, 287, 1912.
 221. Wolf. Z. Elektrochem., 20, 19, 1914.
 222. Braune, Koref. Z. anorg. Chem., 87, 186, 1914.
 223. Ischikawa, Watanabe. Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) 9, 87, 1930.
 224. Ischikawa, Watanabe. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 22, 4011, 1933.
 225. Roth, Richter. Цитируется по Landolt—Börnstein «Phys.—Chem. Tabellen», II, 1931.
 226. Rossini. Bur. Stand. J. Res., 9, 679, 1932.
 227. Roth, Bertram. Цитируется по Landolt—Börnstein «Phys.—Chem. Tabellen», III, 1936.
 228. Roth, Bertram. Z. physik. Chem., 178, 227, 1937.
 229. Roth. Z. Elektrochem., 45, 335, 1939.
 230. Salstrom. J. Am. Chem. Soc., 56, 1272, 1934.
 231. Salstrom, Kew, Powell. J. Am. Chem. Soc., 58, 1948, 1936.
 232. Grube, Rau. Z. Elektrochem., 40, 352, 1934.
 233. Grube, Rau. Z. Elektrochem., 40, 352, 1934.
 234. Fichte. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride, Berlin, 1953.
 235. Jellinek, Ulot. Z. physik. Chem., 119, 161, 1926.
 236. Harned, Ehler. J. Am. Chem. Soc., 55, 2179, 1933.
 237. Staude. Physikalisch-chemisches Taschenbuch, Bd II, Leipzig, 1949.
 238. Gerke. J. Am. Chem. Soc., 44, 1684, 1922.
 239. Richards, Jones. Z. anorg. Chem., 55, 86, 1907.
 240. Hülsmann, Biltz. Z. anorg. Chem., 219, 357, 1934.
 241. Hülsmann, Biltz. Z. anorg. Chem., 219, 359, 1934.
 242. Cornelly. J. Am. Chem. Soc., 33, 273, 1878.
 243. А. Потылицын. ЖРФХО, 24, 1, 1892.
 244. Ramsay, Eumertopoulos. Phil. Mag. (5), 41, 360, 1896.
 245. Nacken. N. Jahrb. Min., 24, 1, 1907.
 246. Friedrich. Zbl. Min. Geol., 207, 1912.
 247. Hofmann, Wanjukow. Trans. Am. Inst. Min. Eng., 43, 523, 1912.
 248. Johansson. Arkiv Kemi, 8, 33, 1955.
 249. Latimer, Hicks, Schutz. J. Chem. Phys., 1, 424, 1933.
 250. Ishikawa. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 22, 131, 1933.
 251. Ishikawa, Hagisawa. Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 14, 1205, 1935.
 252. Н. П. Жук. ЖФХ, 28, 1690, 1954.
 253. Bradford. Trans. Am. Inst. Min. Eng., 33, 50, 1903.
 254. Friedrich, Blickle. Met. 7, 323, 1910.
 255. Marchal. J. Chem. Phys., 22, 559, 1925.
 256. Druker. Z. anorg. Chem., 28, 361, 1901.
 257. Harkins. J. Am. Chem. Soc., 33, 1807, 1911.
 258. Kremers. Pogg. Ann., 85, 314, 1852.
 259. Справочник химика. Госхимиздат, 1952.
 260. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 55, 3621, 1933.

261. Kobayashi. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 35, 283, 1952.
 262. Centnerschwer, Krustinson. Z. physik. Chem., 12, 234, 1926.
 263. Watanabe. Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 10, 29, 1931.
 264. Drake, Benton. J. Am. Chem. Soc., 56, 509, 1934.
 265. Colson. Compt. rend., 132, 467, 1901.
 266. Kobayashi. Sci. Rep. Tôhoku Univ., 35, 173, 1951.
 267. Wabker, Bray, Jonston. J. Am. Chem. Soc., 49, 1235, 1927.
 268. Centnerschwer, Bruzs. Z. physik. Chem., 123, 111, 1926.
 269. Centnerschwer, Bruzs. Acta Univ. Lateviensis 14, 485, 1926.
 270. Van Tiggelen, Vanreusel, Neven. Bull. Soc. Chim. Belgique 61, 561, 1952.
 271. Glaser. Z. anorg. Chem., 36, 1, 1903.
 272. Dejust. Compt. rend., 140, 1250, 1904.
 273. Pelabon. Ann. chem. phys. 25, 365, 1902.
 274. Keyes, Felsing. J. Am. Chem. Soc., 42, 246, 1920.
 275. Jellinek, Zakowsky. Z. anorg. Chem., 142, 1, 1925.
 276. Britzke, Kapustinskiy. Z. anorg. Chem., 205, 95, 1932.
 277. А. Ф. Капустинский, И. А. Маколкин. ЖФХ, 12, 361, 371, 1938.
 278. Lilienfeld, White. J. Am. Chem. Soc., 52, 885, 1930.
 279. Cabell. Chem. News 50. 208. 1884.
 280. Hahn. Z. anorg. Chem., 99, 118, 1917.
 281. Jouniaux. Compt. rend., 129, 883, 1897.
 282. Jellinek, Podjaski. Z. anorg. Chem., 171, 261, 1928.
 283. Belladen, Noli, Sommariva. Gazz. Chim. Ital., 58, 443, 1928.
 284. Béger. Int. Crit. Tab. VIII, 272, 1928.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

по пирометаллургии меди, свинца, олова и серебра

- Справочник металлурга по цветным металлам, под ред. Н. Н. Мурача, т. I (изд. 2-е), Металлургиздат, 1956.
 Справочник металлурга по цветным металлам, под ред. Н. Н. Мурача, т. II, Металлургиздат, 1947.
 X. К. Аветисян. Основы металлургии, Металлургиздат, 1947.
 Ф. М. Лоскутов. Снижение потерь цветных металлов с отвальными шлаками, Металлургиздат, 1943.
 Н. Н. Севрюков, Б. А. Кузьмин, Е. В. Челишев. Общая металлургия, Металлургиздат, 1954.
 Д. М. Чижииков. Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов, Цветметиздат, 1936.
 Д. М. Чижииков. Металлургия тяжелых цветных металлов, АН СССР, 1948.
 Г. А. Шахов. Металлургия тяжелых цветных металлов, Металлургиздат, 1943.
 Г. А. Шахов. Металлургия, Общий курс, Металлургиздат, 1948.
 Г. Г. Уразов, Л. Р. Эдельсон. Материалы по металлургии цветных металлов, КУБУЧ, 1932.
 X. К. Аветисян. Металлургия черновой меди, Металлургиздат, 1954.
 X. К. Аветисян. Исследование штейнов медной плавки; о форме соединения меди в шлаках, Цветметиздат, 1932.
 X. К. Аветисян. Металлургия меди, Металлургиздат, 1943.
 С. И. Барабоскин. Бессемерование медных штейнов, Металлургиздат, 1936.
 Гофман. Металлургия меди. Перевод под ред. Ф. М. Лоскутова, ОНТИ, 1934.
 Н. П. Днев, Д. А. Кронберг. Огневое рафинирование меди. Металлургиздат, 1941.
 Ф. М. Лоскутов. Пути снижения содержания меди в отвальных шлаках, Металлургиздат, 1935.
 В. Я. Мостович. Металлургия меди. Изд. Комвузов. Томск, 1931.
 В. Я. Мостович, Д. Г. Новиков. Пирометаллургия меди, Металлургиздат, 1941.
 Раддл. Физическая химия пирометаллургии меди, Металлургиздат, 1953.
 В. И. Смирнов. Пирометаллургия меди. Изд. Уральского Политехнического института, 1933.
 В. И. Смирнов. Шахтная плавка медных и никелевых руд, Металлургиздат, 1938.
 В. И. Смирнов. Окислительный обжиг медных руд и концентратов, ОНТИ, 1938.
 В. И. Смирнов. Отражательная плавка, Металлургиздат, 1941.
 В. И. Смирнов. Металлургия меди и никеля, Металлургиздат, 1950.
 В. И. Смирнов, А. И. Тихонов. Обжиг медных руд и концентратов, Металлургиздат, 1958.

- А. А. Цейдлер. *Металлургия тяжелых цветных металлов, ч. I, Медь, никель*, Metallurgizdat, 1951.
- А. А. Цейдлер. *Металлургия меди и никеля*, Metallurgizdat, 1958.
- Гофман. *Металлургия свинца*, Перевод под ред. Г. Г. Уразова, Цветметиздат, 1932.
- М. М. Лакерник. *Металлургия свинца*, Metallurgizdat, 1953.
- Ф. М. Лоскутов. *Металлургия свинца*, Metallurgizdat, 1937.
- Ф. М. Лоскутов. *Металлургия свинца*, Metallurgizdat, 1941.
- Ф. М. Лоскутов. *Металлургия тяжелых цветных металлов, ч. II, Свинец и цинк*, Metallurgizdat, 1951.
- Ф. М. Лоскутов. *Металлургия свинца и цинка*, Metallurgizdat, 1956.
- В. Я. Мостович, С. М. Анисимов. *Металлургия свинца*, Metallurgizdat, 1940.
- Д. М. Чижигов. *Рафинирование свинца*, ГОНТИ, 1938.
- Д. М. Чижигов. *Металлургия свинца*, Metallurgizdat, 1944.
- Н. Н. Мурач. *Металлургия олова*, Metallurgizdat, 1947.
- И. Н. Плаксин. *Металлургия золота, серебра и платины*, ОНТИ, 1935.
- И. Н. Плаксин. *Металлургия благородных металлов*, Metallurgizdat, 1943.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Глава I

Термодинамические свойства меди и ее важнейших соединений

| | |
|---------------------------------------|----|
| § 1. Медь металлическая | 5 |
| § 2. Закись меди Cu_2O | 21 |
| § 3. Окись меди CuO | 30 |
| § 4. Полусернистая медь Cu_2S | 37 |
| § 5. Сернистая медь CuS | 43 |
| § 6. Серноокислая медь $CuSO_4$ | 46 |
| § 7. Хлористая медь $CuCl$ | 49 |
| § 8. Хлорная медь $CuCl_2$ | 54 |

Глава II

Термодинамика меди. Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования

| | |
|---------------------------------------|----|
| § 9. Реакции с окислами меди | 59 |
| § 10. Реакции с сульфидами меди | 64 |
| § 11. Реакции с хлоридами меди | 68 |

Глава III.

Термодинамические свойства свинца и его важнейших соединений

| | |
|---|-----|
| § 12. Свинец металлический | 71 |
| § 13. Сернистый свинец PbS | 80 |
| § 14. Окись свинца PbO | 86 |
| § 15. Двоокись свинца PbO_2 | 93 |
| § 16. Закись-окись свинца Pb_3O_4 | 96 |
| § 17. Хлористый свинец $PbCl_2$ | 97 |
| § 18. Серноокислый свинец $PbSO_4$ | 103 |
| § 19. Углекислый свинец $PbCO_3$ | 107 |

Глава IV.

Термодинамика свинца.

Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования

| | |
|---|-----|
| § 20. Реакции с окислами свинца | 110 |
| § 21. Реакции с сульфидом и сульфатами свинца | 114 |
| § 22. Реакции с хлоридами свинца | 121 |

Глава V.

Термодинамические свойства олова и его важнейших соединений

| | |
|---|-----|
| § 23. Олово металлическое | 123 |
| § 24. Сернистое олово SnS | 137 |
| § 25. Двусернистое олово SnS ₂ | 143 |
| § 26. Окись олова SnO | 145 |
| § 27. Двуокись олова SnO ₂ | 148 |
| § 28. Двухлористое олово SnCl ₂ | 154 |
| § 29. Четырехлористое олово SnCl ₄ | 159 |

Глава VI.

Термодинамика олова.

Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования

| | |
|---------------------------------------|-----|
| § 30. Реакции с окислами олова | 165 |
| § 31. Реакции с хлоридами олова | 172 |
| § 32. Реакции с сульфидом олова | 172 |

Глава VII.

Термодинамические свойства серебра и его важнейших соединений

| | |
|--|-----|
| § 33. Серебро металлическое | 175 |
| § 34. Сернистое серебро Ag ₂ S | 186 |
| § 35. Окись серебра Ag ₂ O | 195 |
| § 36. Хлористое серебро AgCl | 201 |
| § 37. Серноокисное серебро Ag ₂ SO ₄ | 213 |
| § 38. Углекисное серебро Ag ₂ CO ₃ | 218 |

Глава VIII.

Термодинамика серебра.

Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования

| | |
|--|-----|
| § 39. Реакции с окислом серебра | 224 |
| § 40. Реакции с сульфидом серебра | 227 |
| § 41. Реакции с хлористым серебром | 233 |
| Литература | 237 |

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

| Стр. | Строка | Напечатано | Должно быть | По чьей вине |
|------|--------------------------|--|--|--------------|
| 35 | Табл. 41, гр. 1 | <i>оль</i> | <i>кал/моль</i> | Тип. |
| 54 | Табл. 66, гр. 1 | 278000 | 27800 | Авт. |
| 59 | 14 стр. | $= \lg \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ | $= \lg \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ | Корр. |
| 67 | Табл. 79, гр. 1, 7 св. | $+ 3,28 \cdot 10^6 +$ | $+ 3,28 \cdot 10^5 T^{-1} +$ | Считч. |
| 89 | Табл. 109, гр. 6, 1 стр. | 19954 | 14995 | Авт. |
| 89 | Табл. 109, гр. 7, 1 стр. | 17960 | 13001 | » |
| 130 | Табл. 164, гр. 1, 8 стр. | $c_p = 0,061293 -$ $-0,024209482t +$ | $c_p = 0,061293 -$ $-0,04209482t +$ | Тип. |
| 164 | 14 стр. | SnCl ₂ | SnCl ₄ | Считч. |
| 167 | Табл. 214, гр. 4 | -800 -900 -1000 | 800 900 1000 | Ред. |
| 168 | 8 св. | $K = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ | $K = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ | Считч. |
| 168 | 16 св. | SnO ₂ + 2CO = = Sn(ж) + 2CO] | SnO ₂ + 2CO = = Sn(ж) + 2CO ₂] | Считч. |
| 210 | 4 св. | $\Delta H_2^\circ = 22960 -$ | $\Delta H = -22960 -$ | Авт. |
| 220 | 4 св. | $\Phi'' = \frac{H_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} + S_T$ | $\Phi'' = -\frac{H_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} + S_T$ | » |
| 229 | 7 стр. | + 6,71T + | - 6,71T + | » |

А В Т О Р Ы:

ГЕРАСИМОВ Яков Иванович
КРЕСТОВНИКОВ Александр Николаевич
ШАХОВ Алексей Сергеевич

Редактор *А. Н. ЧЕРНОВ*

Редактор издательства *О. М. КАМАЕВА*

Технический редактор *В. В. Михайлова*

Сдано в производство 10/I 1961 г.
Подписано в печать 27/VII 1961 г.
Бумага 60 × 92¹/₈ — 8,25 бум. л. = 16,5 печ. л.
Уч.-изд. л. 16,34

| | | |
|-----------------|-----------|--------------|
| Т-09308 | Заказ 889 | Изд. № 2049 |
| Тираж 6300 экз. | | Цена 97 коп. |

Металлургиздат
Москва, 2-й Обыденский пер. 14
Типография Metallurgizdata,
Москва, Цветной б., 30