

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

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

II

МЕТАЛЛУРГИКАТ-1991

✓  
✓

# 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 гранецентрированной решеткой. Тип структуры A1. 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  $20^\circ$  составляет  $8,923 \text{ г/см}^3$  [4].

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

Температура, $^\circ\text{C}$	1100	1125	1150	1175	1200	1250
Плотность, $\text{г/см}^3$	8,3601	8,3492	8,3384	8,3276	8,3168	8,2952

Термическое расширение. Коэффициент линейного расширения меди для температур от  $50$  до  $825^\circ$ , 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, °C	$\alpha \cdot 10^6$	Температура, °C	$\alpha \cdot 10^6$
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° C [6]

Пределы температур (ниже нуля) °C	$\alpha \cdot 10^6$	Пределы температур (ниже нуля) °C	$\alpha \cdot 10^6$
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 температур, °C	—253 до —185	—185 до —103	—103 до 0	0—101
Средний коэффициент $\beta$ , $10^6$	13,2	36,1	45,6	49,9

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

#### 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;  $K_2 = 2,02$ )

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

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

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

По Хильдебранду [9]:

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

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

По Джонстону [18]:

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

Таблица 3

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МЕДИ В ЗАВИСИМОСТИ  
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура °C	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	Стелл и Синке	[7]
1879	10		
1970	20		
1980	100		
2067	40	Стелл и Синке	[7]
2127	60		
2200	385		
2207	100	Микрюков и Работнов	[15]
2215	300	Стелл и Синке	[7]
2245	404	Славинский	[5]
2258	556		
2310	760	Микрюков и Работнов	[15]
2325	200	Майснер	[12]
2360	760	Стелл и Синке	[7]
2465	400	Пауэлл	[16]
2595	760	Стелл и Синке	[7]
2837	760		
		Майснер	[17]

\* 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° K (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 —  $T_{пл}$ ):

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

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

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

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

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

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 °C	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		
—249,6	0,0035	0,223	Нернст и Линдемани	[45]
—245,4	0,0051	0,324	Гриффитс	[29]
—243,4	0,0059	0,377	Нернст и Линдемани	[45]
—239,7	0,0085	0,538	Кезом и Оннес	[44]
—223	0,0208	1,32	Нернст и Линдемани	[45]
—223,1	0,0226	1,434	Гриффитс	[29]
—203	0,0407	2,59	Кезом и Оннес	[44]
—186	0,0524	3,33	Нернст и Линдемани	[45]
—186	0,0588	3,75	Бен	[46]
—184	0,0541	3,44	Кезом и Оннес	[44]
—183	0,0547	3,48	Гриффитс	[29]
—136	0,0719	4,57	Нернст и Линдемани	[45]
—79	0,0822	5,24	Бен	[46]
—39	0,0879	5,59	Нернст и Линдемани	[45]
—23	0,0897	5,70	Гриффитс	[29]
0	0,0939	5,98	Ричардс	[47]
0	0,0907	5,78	Бен	[46]
15	0,09339	5,95	Бартоли Стракачати	[48]
17	0,0911	5,79	Нернст и Линдемани	[45]
17	0,0924	5,87	Наккари	[41]
18	0,0916	5,84	Бен	[46]
19	0,0940	6,00	Колоссовский	[49]
20	0,0915	5,82	Харпер	[35, 50]
20	0,0952	6,07	Дуринкель и Вернер	[38]
28	0,0923	5,87	Гриффитс	[29, 40]
50	0,0927	5,89	Харпер	[35, 50]
67	0,0939	5,97	Гриффитс	[29, 40]
97	0,0952	6,05		
100	0,0941	6,00	Дуринкель и Вернер	[38]
100	0,0947	6,04	Клинкхардт	[51]
100	0,0970	6,18	Умино	[52]
177	0,0958	6,09	Нернст и Линдемани	[53]
200	0,0978	6,23	Клинкхардт	[51]
200	0,0998	6,36	Умино	[52]
298	—	5,85	Стелл и Синке	[7]
300	0,1004	6,40	Клинкхардт	[51]
300	0,0985	6,26	Наккари	[41]
300	—	5,85	Стелл и Синке	[7]
300	0,1034	6,59	Умино	[52]

Продолжение табл. 5

Температура °C	Теплоемкость		Автор	Литератур- ный источник
	удельная кал/г·град	атомная кал/г- атом·град		
300	0,1008	—	Туровский и Бартенев	[54]
400	—	6,01	Стелл и Синке	[7]
400	0,1020	6,50	Дуринкель и Вернер	[38]
400	0,1028	5,55	Клинкхардт	[51]
400	0,1063	6,78	Умино	[52]
400	0,1038	—	Туровский и Бартенев	[54]
500	—	6,16	Стелл и Синке	[7]
500	0,1050	6,70	Клинкхардт	[51]
500	0,1124	7,17	Умино	[52]
500	0,1070	—	Туровский и Бартенев	[54]
600	—	6,31	Стелл и Синке	[7]
600	0,1073	6,83	Клинкхардт	[51]
600	0,1134	7,21	Умино	[52]
600	0,1090	—	Туровский и Бартенев	[54]
700	—	6,46	Стелл и Синке	[7]
700	0,1076	6,99	Клинкхардт	[51]
700	0,1170	7,47	Умино	[52]
700	0,1108	—	Туровский и Бартенев	[54]
800	—	6,61	Стелл и Синке	[7]
800	0,1120	7,14	Клинкхардт	[51]
800	0,1125	7,17	Дуринкель и Вернер	[38]
800	0,1213	7,73	Умино	[52]
800	0,1126	—	Туровский и Бартенев	[54]
900	—	6,76	Стелл и Синке	[7]
900	0,1259	8,00	Ричардс	[47]
900	0,1250	7,97	Умино	[52]
900	0,1150	—	Туровский и Бартенев	[54]
1000	0,1185	—		
1000	—	6,91	Стелл и Синке	[7]
1025	0,1336	8,52	Умино	[52]
1100	—	7,06	Стелл и Синке	[7]
1200	—	7,21		
1250	0,122	7,78	Умино	[52]
1300	—	7,36	Стелл и Синке	[7]
1350	0,122	7,78	Умино	[52]
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 моноатомного 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 °C	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 °C	Средняя теплоемкость		Пределы температур °C	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, Рей-нартц	[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 °C	$L_{исп}$ 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  $79300 \pm 2500$  кал/г·атом при 25° С и  $72800 \pm 2500$  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  $\Delta Z$  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  $\Delta Z$  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:  $79750 \pm 1500$  кал/г-атом при  $T_{пл}$  и  $81500 \pm 2000$  кал/г-атом при  $25^\circ$ .

Энтальпия, энтропия, функции  $\Phi''$ , 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		
	$H_T - H_0$	$H_T - H_{пл}$	$H_T - H_{жид}$
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 $H_T^\circ - H_{пл}^\circ$	Температура °К	Энтальпия $H_T^\circ - H_{пл}^\circ$	Температура °К	Энтальпия $H_T^\circ - H_{пл}^\circ$
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 $H_T^\circ - H_{пл}^\circ$	Температура °К	Энтальпия $H_T^\circ - H_{пл}^\circ$	Температура °К	Энтальпия $H_T^\circ - H_{пл}^\circ$
Жидкая		Жидкая		Газообразная	
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 моноатомного 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  $S_{298} = 39,75 \pm 0,01$  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  $S_{298} = 58,88$  кал/г-атом·град.

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

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

$Cu_{(ТВ)}$ :

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

$Cu_{(Ж)}$ :

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

$Cu_{(Г)}$ :

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

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  $2582^\circ \text{C}$  ( $2855^\circ \text{K}$ ).

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

Таблица 18

ФУНКЦИИ  $\Phi''$  ДЛЯ МЕДИ [7], кал/г-атом·град

Температура °К	Функция $\Phi''$	Температура °К	Функция $\Phi''$	Температура °К	Функция $\Phi''$
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  $\Phi''$  ДЛЯ МЕДИ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО МОНОАТОМНОГО ГАЗА [7] кал/г-атом·град.

Температура, °К	Функция, $\Phi''$	Температура, °К	Функция, $\Phi''$	Температура, °К	Функция, $\Phi''$
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):

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta Z^0}{T} \right) = - \frac{\Delta H}{T^2} = - \frac{L_{\text{исп}}}{T^2},$$

получаем

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

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

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

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

Среднее значение константы  $I$  равно 41,41.

Таким образом, приходим к уравнению

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

$$\Delta Z_T^0 = 80061 + 2,5 T \ln T - 41,41 T,$$

откуда

$$\Delta Z_{298}^0 = 71960 \text{ кал/г-атом и}$$

$$\Delta Z_{1356}^0 = 48320 \text{ кал/г-атом.}$$

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

$$\begin{aligned} C_P(\text{г}) - C_P(\text{тв}) &= 5,00 - (5,44 + 1,46 \cdot 10^{-3} T) = \\ &= -0,44 - 1,46 \cdot 10^{-3} T. \end{aligned}$$

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  $\Delta Z_{\text{возг}}^0$ :

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

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

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

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 $\text{Cu}_2\text{O}$

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 гранецентрированную. 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  $\text{Cu}_2\text{O}$  составляет 6,14 г/см<sup>3</sup> [92]. Известные в литературе данные по плотности  $\text{Cu}_2\text{O}$  характеризуются значительным разбросом (5,75—6,10 г/см<sup>3</sup>).

Температура плавления. По данным ряда работ можно установить температуру плавления  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 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 Смес [96] показали, что  $\text{Cu}_2\text{O}$  устойчива при 1025—1070°; ниже этих температур  $\text{Cu}_2\text{O}$  окисляется до  $\text{CuO}$ ; 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  $\text{Cu}_2\text{O}$  по реакции окисления  $\text{Cu}$  парами воды. Данные Аллена и Хевита нужно признать наиболее достоверными.

Халла [103], основываясь на данных Ишикава и Кимура [100] по  $\Delta Z$  и  $\Delta H$ , Магнуса по теплоемкости для  $\text{CuO}$  и Истмена по теплоемкости для  $\text{Cu}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{O}$ 

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	0,0,368 [101]	0,028 [101]
1150	-5,72	—	—	0,0014 [102]
1150,4	0,0105	0,020	0,0,460 [101]	0,035 [101]
1184,5	0,0195	0,056	0,0,540 [101]	0,045 [101]
1250	-4,42	—	—	0,03 [102]
1350	-3,52	—	—	0,23 [102]

Давление диссоциации жидкой  $\text{Cu}_2\text{O}$  (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 $\Phi'$ и $\Phi''$

Теплоемкость. Теплоемкость  $\text{Cu}_2\text{O}$  измерялась Магнусом [105], Милларом [106], Рендаллем, Нильсеном и Вестом [81], Ауверсом [95], Велером и Йохумом [107], Келли [108, 109], Нейманом [110] и др.

По Кубашевскому и Эвансу [22] теплоемкость  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$  имеем уравнение  $C_p = 9,86 + 16,6 \cdot 10^{-3} T$  (точность 1%, интервал 273—329°К).

Таблица 21  
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Cu}_2\text{O}$  [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  $\text{Cu}_2\text{O}$  при высоких температурах занимались Магнус [105] (табл. 22), Велер и Йохум [107]. Результаты измерений дают уравнение теплоемкости  $\text{Cu}_2\text{O}$  для высокотемпературной области:

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

(точность 3%, интервал 329—1233°К).

Таблица 22  
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Cu}_2\text{O}$  [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  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$  (табл. 23).

Таблица 23  
ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{Cu}_2\text{O}$  [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	1610,4	600	10870
200	3320	800	14920

Кубашевский и Эванс [22] приводят для энтропии  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$  при низких температурах (273—329°), получаем следующую зависимость энтропии  $\text{Cu}_2\text{O}$  от температуры:

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

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  $\Phi'$  и  $\Phi''$  приведены в табл. 24 и 25.

Таблица 24

ЭНТРОПИЯ  $\text{Cu}_2\text{O}$ , кал/моль·град

Температура, °С	Энтропия $S_T^\circ$
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  $\Phi'$  и  $\Phi''$  для  $\text{Cu}_2\text{O}$ , кал/г·атом·град

Температура, °С	Функции	
	$\Phi'$	$\Phi''$
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  $\text{Cu}_2\text{O}$

Теплота образования. Для температуры 25° С значения теплоты образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  приведены в табл. 26.

Таблица 26  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Cu}_2\text{O}$   
(для температуры 25°С)

Теплота образования кал/моль	Метод	Год	Автор	Литературный источник
-42500	Для реакции: $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Cu}_{(\text{тв})} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1882, 1883, 1886	Томсен	[113]
-43800	$2\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	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: $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1929	Миллар	[106]
-41350 -40920	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1929	Майер	[115]
-40600	—	1931	Рот	[116]
-43000	Из равновесия $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}$	1933	Велер и Иохум	[107]
-41000	$2\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	1949	Ланге	[77]
-39840	$2\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	1957	Гласснер	[111]

Для металлургических расчетов можно принимать теплоту образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  при 25° С, равной 41 000 кал/моль.

Изменение теплоты образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  в зависимости от температуры показано в табл. 27 и 28.

Таблица 27

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Cu}_2\text{O}$  В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ [8]

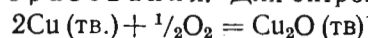
Температура, °К	Теплота образования — $\Delta H$ , кал/моль	Температура, °К	Теплота образования — $\Delta H$ , кал/моль	Температура, °К	Теплота образования — $\Delta H$ , кал/моль
298,16	40400	1100	38800	1502	43100
400	40200	1200	38400	1502	29700
500	40100	1300	38000	1600	29200
600	39900	1357	37700	1700	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  $\text{Cu}_2\text{O}$  ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уравнение	Температурный интервал °К	Реакция	Автор	Литературный источник	Год
$\Delta H = -40716 - 1,177T + 1,545 \times 10^{-3}T^2 + 42,84 \cdot T^{1/2}$	298—1357	$2\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	Магнус	[105]	1910
$\Delta H = -40630 - 0,687T + 1,58 \times 10^{-3}T^2 - 0,94 \cdot 10^5 T^{-1}$	—	$2\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	Рот	[116]	1936
$\Delta H = -43950 - 4,807T + 3,04 \times 10^{-3}T^2 - 0,94 \cdot 10^5 T^{-1}$	—	$2\text{Cu}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	Ланге	[77]	1949
$\Delta H = -44051 - 5,297T + 3,01 \times 10^{-3}T^2 + 42,84 \cdot T^{1/2}$	1357—1509	$2\text{Cu}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	Томпсон	[117]	1952
$\Delta H = -27066 - 5,297T + 3,01 \times 10^{-3}T^2 + 42,84 \cdot T^{1/2}$	1509—1573	$2\text{Cu}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	Томпсон	[117]	1952

Энтропия образования. Для энтропии реакции



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  $\text{Cu}_2\text{O (тв.)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{Cu (тв.)}$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$  по данным различных авторов приведены в табл. 29.

Таблица 29  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$  в зависимости от температуры приведены в табл. 30 и 31.

Таблица 30  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Cu}_2\text{O}$   
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 298—2000 °K [8]

Температура °K	Изобарный потенциал $-\Delta Z$ кал/моль	Температура °K	Изобарный потенциал $-\Delta Z$ кал/моль	Температура °K	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  $\text{Cu}_2\text{O}$  ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уравнение	Температурный интервал °K	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
$\Delta Z = -40550 - 1,157 \lg T - 1,10 \times 10^{-3} T^2 - 0,10 \cdot 10^5 T^{-1} + 21,92 T$	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  $\text{CuO}$ 

## 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  $\text{CuO}$  составляет  $6,569 \text{ г/см}^3$ . По данным последних измерений [123] плотность окиси меди колеблется в пределах  $6,3\text{—}6,48 \text{ г/см}^3$ .

Температура плавления. Известны два значения для температуры плавления окиси меди, полученные путем экстраполяции кривой ликвидуса,  $1336^\circ$  [81] и  $1447^\circ \text{ C}$  [112].

Температура плавления  $\text{CuO}$  (тв.) по Бруеру [125] равна  $1609^\circ \text{ K}$ , а по Коулину [8]  $1720^\circ \text{ K}$ .

## Давление насыщенного пара

Ничтожное по величине давление насыщенного пара  $\text{CuO}$  было измерено оригинальным методом Маком, Остерхофом и Кранером [126]. Они пропускали ток кислорода сквозь слой окиси меди, нагретой в печи до определенной температуры. Газ, насыщенный паром  $\text{CuO}$ , промывался подкисленной водой, в которой растворялась  $\text{CuO}$ ; при этом получалась ничтожная концентрация ионов меди. В этом растворе проводилась реакция окисления  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , для которой ион меди является активным катализатором. Сравнивая скорость реакции в данном случае со скоростями той же реакции в растворах с известными концентрациями  $\text{Cu}^{2+}$  можно вычислить неизвестную концентрацию ионов меди.

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

## Теплоемкость и теплота плавления

Теплоемкость. По данным различных авторов истинная теплоемкость  $\text{CuO}$  приведена в табл. 33.

Таблица 32

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{CuO}$  [126]

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

Таблица 33

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{CuO}$ 

Температура $^\circ \text{K}$	Теплоемкость кал/моль	Литературный источник	Температура $^\circ \text{K}$	Теплоемкость кал/моль	Литературный источник	Температура $^\circ \text{K}$	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 Брикке и др. [74] теплоемкость  $\text{CuO}$  при  $298^\circ \text{ K}$  равна  $10,27 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Келли [71] приводит следующую зависимость теплоемкости от температуры:

Таблица 34

## СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ [34]

Пределы температуры, $^\circ \text{C}$	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  
 $C_p$ , 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  $\Phi'$  и  $\Phi''$  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, $S_0^0$
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  $\Phi'$  И  $\Phi''$  ДЛЯ CuO [111], кал/г·атом·град

Температура, °С	Функции	
	$\Phi'$	$\Phi''$
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  $\Phi'$  и  $\Phi''$  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 -34400	— По равновесию	Томсен Руер и Накамота Майер	[132] [133]
-38400	$\text{Cu}_2\text{O}_{(крст)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2 \text{CuO}_{(крст)} + \text{H}_{2(г)}$		[115]
-33490 -51900 -6950 -38500	$\text{Cu}_2\text{O}_{(тв)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(тв)}$ $\text{Cu}_2\text{O}_{(ж)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(тв)}$ $\text{Cu}_2\text{O}_{(тв)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(ж)}$ $\text{CuO}_{(крст)} + \text{H}_{2(г)} = \text{Cu}_{(крст)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	Рендалл, Нильсен, Вест	[81]
-33020	—	Вартенберг и Верт	[134]
-36400	—	Велер и Иохум Бильц, Ральфс, Фогель	[107] [135]
-37500 -37500 ± 1000	— —	Рот Улих, Шварц, Крузе	[136] [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, °K	Реакция	Автор	Литературный источник	Год
$\Delta H = -34670 + 2,074 T - 4,976 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,25 \cdot 10^{-6} T^3$	273—810	$\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CuO}_{(\text{тв})}$	Рендалл Нильсен, Вест	[81]	1931
$\Delta H = -33500 - 0,95 T + 0,00375 T^2$	—	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(\text{тв})}$	То же	[81]	1931
$\Delta H = -51950 - 0,95 T + 0,00375 T^2$	—	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(\text{тв})}$	»	[81]	1931
$\Delta H = -6950 - 0,95 T + 0,00375 T^2$	—	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(\text{ж})}$	»	[81]	1931
$\Delta H = -38170 + 1,30 T + 0,99 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,57 \cdot 10^6 T^{-1}$	—	$\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CuO}_{(\text{тв})}$	Ланге	[77]	1949
$\Delta H = -34641 - 2,33 T + 3,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 42,84 T^{1/2}$	273—1353,3	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(\text{тв})}$	Томпсон	[117]	1952
$\Delta H = -37678 - 1,752 T + 2,73 \cdot 10^{-3} T^2 + 42,84 T^{1/2}$	—	$\text{Cu}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CuO}_{(\text{тв})}$	»	[117]	1952
$\Delta H = -51630 - 2,33 T - 3,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 42,84 T^{1/2}$	—	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(\text{тв})}$	»	[117]	1952
$\Delta H = -8041 - 2,33 T + 3,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 42,84 T^{1/2}$	—	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(\text{ж})}$	»	[117]	1952

Таблица 40  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{CuO}$  В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ  
[111]. кал/моль

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

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

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

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

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

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

Изобарный потенциал образования. Данные для изобарного потенциала образования  $\text{CuO}$  из твердой  $\text{Cu}$  и  $\text{O}_2$  при 25° C, а также в зависимости от температуры приведены в табл. 41 и 42.

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

$-\Delta Z_{298}^{\circ}$ оль	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	Литератур- ный 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
$\Delta Z = -34641 + 2,33 T \ln T -$ $-3,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 85,68 \cdot T^{1/2} + 12,029 T$	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2 \text{CuO}_{(\text{тв})}$	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  $\text{Cu}_2\text{S}$ 

## Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

В настоящее время общепризнанными являются две модификации  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $M = 159,21$ ) — 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  $105^\circ$ . Многие относят это превращение к  $103^\circ \text{ C}$  [108, 139].

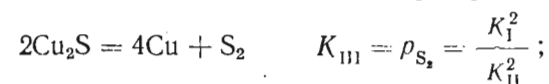
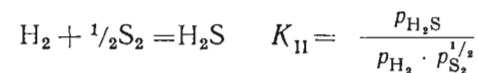
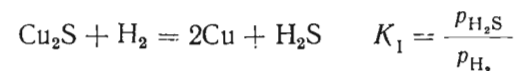
Имеются предположения о наличии второго превращения в интервале  $240\text{—}250^\circ \text{ C}$  [22, 140, 81, 74].

Плотность. Плотность синтетической  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{S}$  плавится при  $1130^\circ \text{ C}$ , хотя некоторые авторы (Келли [141] Россини и др. [86]) рекомендуют температуру плавления  $1127^\circ \text{ C}$ .

## Давление диссоциации

Давление диссоциации  $\text{Cu}_2\text{S}$  вычислено из констант равновесия реакций Еллинеком и Цаковским [142].



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

По Россини [86]  $\lg K_I = 15,10$ , где  $K_I$  означает константу равновесия реакции образования  $\text{Cu}_2\text{S}$  при  $298^\circ \text{ K}$ .

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  $\text{Cu}_2\text{S}$  по данным различных авторов.

Таблица 43  
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Cu}_2\text{S}$

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

Таблица 44  
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Cu}_2\text{S}$

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  $\text{Cu}_2\text{S}$  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  $\text{Cu}_2\text{S}$  занимались многие исследователи. Результаты ряда работ приведены в табл. 46.

Теплоты превращения полусернистой меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  также определялись Борнеманном и Хенгстенбергом [144], Капустинским и Маколкиным [152].

Рекомендуемое значение теплоты превращения  $\text{Cu}_2\text{S}$  [77, 22, 86] 1340 кал/моль.

Таблица 45  
ТЕМПЕРАТУРНАЯ  
ЗАВИСИМОСТЬ  
ТЕПЛОЕМКОСТИ  $\text{Cu}_2\text{S}$

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  $\text{Cu}_2\text{S}$ 

Теплота превращения кал/моль	Температура °C	Превращение	Метод	Автор	Литературный источник
896	103	$\alpha \rightarrow \beta$	—	Беллати, Лус-сана	[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  $\text{Cu}_2\text{S}$ :

$\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ :

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

$\alpha \rightleftharpoons \beta$ :

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

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

Теплота плавления. Келли [112] вычислил теплоту плавления  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 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  $\text{Cu}_2\text{S}$  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  $S_{298^\circ\text{K}} = 28,9 \pm 0,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

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  $\Phi'$  и  $\Phi''$  приведены в табл. 48.

Таблица 47

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{Cu}_2\text{S}$  ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ГРАФИЧЕСКОГО РАСЧЕТА, кал/моль

Температура °C	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  $\Phi'$  и  $\Phi''$  ДЛЯ  $\text{Cu}_2\text{S}$ , кал/моль·град

Температура °C	$S_T$	$\Phi'$	$\Phi''$
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  $\text{Cu}_2\text{S}$ 

Теплота образования. Данные ряда авторов по теплоте образования  $\text{Cu}_2\text{S}$  приведены в табл. 49.

Таблица 49

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Cu}_2\text{S}$  ПРИ 25° С

Теплота образования кал/моль	Метод	Модификация	Автор	Литературный источник	Год
-18260	$\text{Cu}_2\text{S}^*$	—	Томсен	[113]	1882—1886
-18970	$2\text{Cu} + S_{\text{ромб}}^{**}$	$\alpha$	Вартенберг	[154]	1909
-18900	$\text{Cu}_2\text{S}^*$	—	Васюхнова	[155]	1909
-16580	$2\text{Cu} + S_{\text{ромб}}$	$\alpha$	Рендалл и др.	[81]	1931
-24177	—	—	Ванюков, Киселева	[156]	1939
-19000 ± 500	—	—	Вейбке, Кубашевский	[157]	1943
-19970	$2\text{Cu} + S_{\text{ромб}}$	$\alpha$	Брукс	[158]	1953

\* Теплота образования определена прямыми измерениями для реакций с участием  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

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

Для металлургических расчетов можно рекомендовать величину  $\Delta H_{298} = -19000 \text{ кал/моль}$ .

Используя уравнения теплоемкостей для  $\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Рендалл, Нильсен и Вест [81] составили уравнение для теплоты образования  $\text{Cu}_2\text{S}$ :

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

Ланге [77] для реакции  $2\text{Cu(тв)} + \text{S}_{\text{ромб}} = \text{Cu}_2\text{S}(\beta)$  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  $\text{Cu}_2\text{S}$  ПРИ 25° С

$-\Delta Z_2$	Метод	Автор	Литературный источник	Год
20640	Из абсолютных энтропий меди, твердой серы и $\text{Cu}_2\text{S}$	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  $\text{Cu}_2\text{S}$  в зависимости от температуры авторы рекомендуют в расчетах применять уравнения, приведенные в справочнике Ланге [77]:

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

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

## § 5. СЕРНИСТАЯ МЕДЬ $\text{CuS}$

**Кристаллическая структура, плотность, температура плавления**

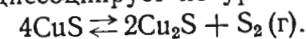
Сернистая медь ( $M = 95,64$ ) имеет гексагональную решетку специфического типа В18 с параметрами  $a = 3,80 \text{ Å}$ ,  $c = 16,4 \text{ Å}$ ,  $c/a = 4,32$ . Решетка сернистой меди имеет сложное слоистое строение.

Плотность. Природная  $\text{CuS}$  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  $1110^\circ \text{С}$  с выделением серы [163].

## Давление диссоциации

Сернистая медь диссоциирует по уравнению



Выделяющиеся при диссоциации  $\text{Cu}_2\text{S}$  пары серы состоят из молекул  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_6$ ,  $\text{S}_2$  и  $\text{S}$ .

Таблица 51

## ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ $\text{CuS}$

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  $\text{CuS}$ ; парциальные давления различных молекул  $\text{S}$  можно оценить с помощью данных Прейнера и Шуппа [164], изучавших диссоциацию паров серы. Парциальные давления  $\text{S}_2$  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 $\text{CuS}$

Теплоемкость. В табл. 52 и 53 приведена теплоемкость  $\text{CuS}$  по данным различных авторов.

Таблица 52

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{CuS}$ 

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	Рассел	[127]
245,4	—	10,81		
284,1	—	11,37		
289,9	—	11,10		
294,6	—	11,34		
298,2	0,1243	11,89	Рассел	[127]
1323,2	0,1369	13,09		
			Борнеманн, Хенгстенберг	[144]

Приближенное уравнение теплоемкости  $\text{CuS}$  [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  $\text{CuS}$   $L_{\text{возг}} = 75\,500$  кал/моль.

Теплота диссоциации. По Бильцу и Юзу [165] теплота диссоциации  $\text{CuS}$  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 $\text{CuS}$

Энтальпия. В табл. 54 приведены величины энтальпии  $\text{CuS}$ , 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  $\text{CuS}$ ,  
кал/моль

T, °К	$H_T - H_0$	$H_T - H_{273}$	$H_T - H_{298}$
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  $\text{CuS}$  [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  $\Phi'$  И  $\Phi''$   
для  $\text{CuS}$ , кал/моль·град

Температура, °С	$S_T^\circ$	$\Phi'$	$\Phi''$
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  $\text{CuS}$  определил энтропию  $\text{CuS}$ :  $S_{298}^\circ =$



$= 19,9 \pm 0,4$  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  $\Phi'$  и  $\Phi''$  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]

$$\Delta Z_T = -11 700 + 0,05T.$$

Келли [108] рекомендует уравнение

$$\Delta Z_T = -11 860 - 3,64T \lg T + 2,53 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,79T.$$

### § 6. СЕРНОКИСЛАЯ МЕДЬ $\text{CuSO}_4$

#### Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Безводная сернокислая медь  $\text{CuSO}_4$  ( $M = 159,64$ ) имеет ромбическую решетку с параметрами  $a = 4,88$  Å,  $b = 6,66$  Å,  $c = 8,32$  Å.

Известные в литературе значения плотности сернокислой меди находятся в пределах  $3,516$ — $3,63$  г/см<sup>3</sup>.

По Кубашевскому и Эвансу сернокислая медь  $\text{CuSO}_4$  плавится при  $200^\circ \text{C}$ .

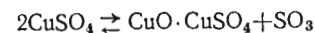
### Давление диссоциации

Полученные Рейндерсом и Гудрианом [169] результаты измерения давления диссоциации  $\text{CuSO}_4$  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  $\text{SO}_3$ .

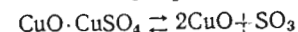
Таблица 56

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  $\text{CuSO}_4$ :

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

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

Келли [108] рекомендует уравнение теплоемкости  $\text{CuSO}_4$  (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  $\text{CuSO}_4$  при  $25^\circ \text{C}$  можно принимать равной  $24,1$  кал/моль.

### Энтальпия, энтропия и функция $\Phi''$

Энтальпия. Расчетные значения энтальпии  $\text{CuSO}_4$  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  $\text{CuSO}_4$ 

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

Энтропия и функция  $\Phi''$ . Ишикава и Мурсока [173] вычислили энтропию  $\text{CuSO}_4$  из э. д. с. и давления диссоциации гидратов  $\text{CuSO}_4$ :  $S_{298}^\circ = 29,1$  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 $\text{CuSO}_4$

Теплота образования и изобарный потенциал образования  $\text{CuSO}_4$  по различным данным приведены в табл. 60 и 61.

Таблица 60  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{CuSO}_4$  ПРИ 25° С

Теплота образования кал/моль	Метод	Автор	Литературный источник	Год
-182430	Из $\text{Cu}$ , $\text{SO}_2$ и $\text{O}_2$	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 $\text{Cu}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{O}_2$ и давлению диссоциации $\text{CuSO}_4$	Рендалл, Нильсен, Вест	[81]	1931

\* Авторы настоящего справочника считают эту величину заслуживающей наибольшего внимания.

Таблица 59  
ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ  $\Phi''$   
для  $\text{CuSO}_4$  кал/моль·град

°К	$S_T^\circ$	$\Phi''$
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

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

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

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

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

#### § 7. ХЛОРИСТАЯ МЕДЬ $\text{CuCl}$

##### 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  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cl}^-$  составляет  $2,334 \text{ \AA}$  [176].

Плотность. Для плотности  $\text{CuCl}$ , 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  $\text{CuCl}$ :

Температура, °С	436	499	585
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,655	3,620	3,552

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

Для металлургических расчетов следует принимать температуру плавления  $\text{CuCl}$ , равной  $430^\circ \text{С}$ .

4 Я. И. Герасимов и др.

Таблица 61  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{CuSO}_4$  ПРИ  $298^\circ \text{К}$ 

$\Delta Z_{298}$	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.

Таблица 62  
ДАВЛЕНИЕ  
НАСЫЩЕННОГО ПАРА  
CuCl [191]

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

### 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

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

### 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  $C_{p, \text{ср}}^{673} = 15,09$  кал/моль·град, измеренную Крестовниковым и Каретниковым [195], то уравнение теплоемкости CuCl будет иметь вид:

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

Теплоемкость жидкой CuCl [195]:

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

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

Майер [192] по наклону кривой давления пара CuCl вычислил  $L_{\text{исп}} = 16990$  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

$$L_{\text{исп}} = 36\,600 - 14T.$$

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

Таблица 63

### ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ CuCl

$L_{\text{пл}}$	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.

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

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

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

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 Cl<sub>2</sub>) энтропия твердой CuCl равна 22,00 кал.

Таблица 64

### ЭНТАЛЬПИЯ CuCl

Температура		Энтальпия, кал/моль	
°C	°K	$H_T - H_{273}$	$H_T - H_{298}$
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  $\text{CuCl}$  (г) Келли [153] определил  $S_{298}^0 = 57,3 \pm 1,0$  кал.

Фихте [76] на основании данных Келли для процесса  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (ж)  $= \text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (г) приводит  $\Delta S_{1783} = 6,8$  кал.

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

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

$\text{CuCl}$  (ж):

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

Функция  $\Phi''$  рассчитывается по следующим формулам [111]:

$\text{CuCl}$  (тв):

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

$\text{CuCl}$  (ж):

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

$\text{CuCl}$  (г):

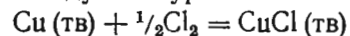
$$\Phi'' = 20,5 \cdot \lg T + 0,235 \cdot 10^5 T^{-2} - 12,42 - 44,66 \cdot T^{-1}.$$

#### Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования $\text{CuCl}$

Теплота образования  $\text{CuCl}$ . В табл. 65 приведена теплота образования  $\text{CuCl}$ .

Для металлургических расчетов теплоту образования  $\text{CuCl}$  можно принимать равной  $-32600$  кал/моль.

Для определения теплоты образования  $\text{CuCl}$  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

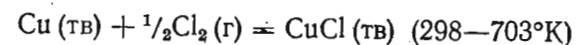
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{CuCl}$ 

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

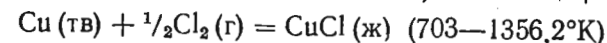
Энтропия образования  $\text{CuCl}$ . Используя данные Ватанабе [196] и Капустинского [201], найденные экспериментально по равновесию восстановления водородом, и данные Вартенберга [208] по теплоте реакции, Фихте [76] для изменения энтропии реакции  $\text{Cu (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{CuCl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

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

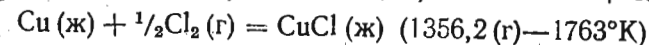
Зависимость энтропии образования хлористой меди от температуры описывается следующими уравнениями (Гласснер [111]):



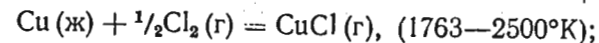
$$\Delta S = -1,61 \lg T + 6,1 \cdot 10^{-3} T + 0,15 \cdot 10^5 T^{-2} + 11,5;$$



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



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



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

Изобарный потенциал образования  $\text{CuCl}$ . Данные различных авторов приведены в табл. 66.

Таблица 66

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{CuCl}$  ПРИ  $298^\circ \text{K}$ 

$-\Delta Z$ кал/моль	Метод	Автор	Литературный источник
30000	Из э. д. с.	Бодлендер и Шторбек	[203]
278000		Томпсон	[209]
28481	Из реакции восстановления $\text{CuCl}$	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 $\text{CuCl}_2$

**Кристаллическая структура, плотность, температура плавления**

Хлорная медь  $\text{CuCl}_2$  ( $M=134,48$ ) 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  $\text{Cu}$  и  $\text{Cl}$  связаны в бесконечные цепочки; каждый атом  $\text{Cu}$  находится в одной плоскости с четырьмя атомами  $\text{Cl}$ , а каждый атом  $\text{Cl}$  связан с двумя атомами  $\text{Cu}$ .

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

Плотность. Вычисленная из рентгенографических данных [123] плотность  $\text{CuCl}_2$  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  $\text{CuCl}_2$  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.)  $\text{CuCl}_2$  в смеси. Приводимая ими величина ( $630 \pm 10^\circ \text{C}$ ) экстраполирована по кривой плавления.

По Гласснеру [111]  $\text{CuCl}_2$  разлагается при  $810^\circ \text{K}$ .

### Давление насыщенного пара и давление диссоциации

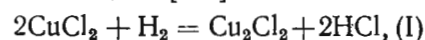
Давление насыщенного пара  $\text{CuCl}_2$  по Майеру [192] приведено в табл. 67.

Таблица 67

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{CuCl}_2$ , [192]

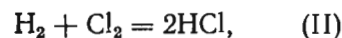
Температура, $^\circ \text{C}$	Давление пара, мм рт. ст.	Температура, $^\circ \text{C}$	Давление пара, мм рт. ст.	Температура, $^\circ \text{C}$	Давление пара, мм рт. ст.
309,7	3,0	436,5	64,9	510,2	483,9
325,2	4,6	459,8	90,0	511,9	571,2
354,5	8,4	475,9	150,8	516,7	685,3
382,5	13,7	485,1	209,9	521,0	789,1
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  $\text{CuCl}_2$ , [213]

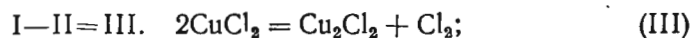
Температура, $^\circ \text{C}$	Давление диссоциации $p$ , ат	$\lg p$
251	0,019146	-19,835
325	0,018219	-16,659
397	0,014362	-14,442

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



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

Отсюда



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

При этом давление пара  $\text{CuCl}_2$  в расчет не принималось. Результаты расчета приведены в табл. 68.

#### Теплоемкость, теплота возгонки

Теплоемкость. По теплоемкостям  $\text{CuCl}_2$  имеются данные Реньо [194]. Фихте [76] предлагает следующее уравнение теплоемкости  $\text{CuCl}_2$ , 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  $\text{CuCl}_2$  (тв):

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

$\text{CuCl}_2$  (ж):

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

Теплота возгонки. Вычисленная в пределах  $325-400^\circ$  (по уравнению Клаузиуса—Клапейрона) из давления пара по данным Майера [192] теплота возгонки  $\text{CuCl}_2$  равна  $15590 \text{ кал/моль}$ . В указанных пределах она постоянна.

#### Энтальпия и энтропия $\text{CuCl}_2$

Для расчетов  $H_T - H_{298}$  (табл. 69) использовалось приведенное выше уравнение Фихте [76] для теплоемкости  $\text{CuCl}_2$  и данные по энтальпии по справочнику Брицке, Капустинского и др. [74].

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

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

Зависимость энтропии  $\text{CuCl}_2$  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 $\text{CuCl}_2$

Температура		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 $\Phi^*$ ДЛЯ $\text{CuCl}_2$

кал/моль·град

°C	°K	$S_T^0$	$\Phi^*$
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 $\text{CuCl}_2$

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

Таблица 71

#### ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ $\text{CuCl}_2$

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

Зависимость энтропии образования  $\text{CuCl}_2$  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  $\text{CuCl}_2$ . Вычисленный из давлений диссоциации, найденных Еллинеком и Коппом [213], изобарный потенциал образования  $\text{CuCl}_2$  приведен в табл. 72.

Т а б л и ц а 72  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{CuCl}_2$

Темпера тура, °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

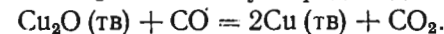
## ТЕРМОДИНАМИКА МЕДИ. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

## § 9. РЕАКЦИИ С ОКИСЛАМИ МЕДИ

### Восстановление $\text{Si}_2\text{O}$ окисью углерода

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

Восстановление  $\text{Si}_2\text{O}$  окисью углерода идет по реакции



Майер [217] подсчитал изобарный потенциал и константы равновесия с помощью уравнения для  $\Delta Z$ , составленного из термических данных, и значения  $\Delta Z_{298,1}$  для  $\text{Cu}_2\text{O}$ :

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

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

Концентрация СО в равновесной газовой фазе при восстановлении  $\text{Si}_2\text{O}$  из расплавленной медной ванны хотя и повышается обратно пропорционально концентрации  $\text{Si}_2\text{O}$  в ванне, тем не менее даже при очень низкой концентрации  $\text{Si}_2\text{O}$  — до 0,01% (вес.) — не превышает нескольких сотых долей процента. Это обстоятельство объясняет трудную (по сравнению, например, с Fe) окисляемость Si углекислыми и дымовыми газами.

Для раствора  $\text{Si}_2\text{O}$  в  $\text{Si}$  можно приблизительно принять прямую пропорциональность между мольной концентрацией  $\text{Si}_2\text{O}$

в Si и равновесным составом газовой фазы, т. е.  $K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$   $[\text{Cu}_2\text{O}]$ , или  $K_p = p_{\text{CO}} [\text{Cu}_2\text{O}]$ , так как  $p_{\text{CO}_2}$  можно считать близким к 1 при  $p_{\text{CO}+\text{CO}_2} = 1$  ат.

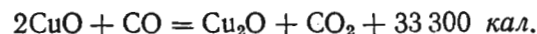
Приняв  $p_{\text{CO}} = 10^{-2}$  ат,  $10^{-3}$  ат и т. д., можно вычислить минимальную концентрацию  $\text{Cu}_2\text{O}$  в  $\text{Cu}$ , которой можно достигнуть при восстановлении жидкой меди окисью углерода. Поскольку термодинамические величины (теплоемкость, скрытая теплота плавления), принятые Майером, имеют приближенный характер, Вольский [219] приводит лишь несколько расчетов, выполненных по Майеру для  $t = 1084^\circ \text{C}$ :

$$p_{\text{CO}} = 10^{-2} \text{ ат}; [\text{Cu}_2\text{O}] = 0,119\% \text{ (вес.)};$$

$$p_{\text{CO}} = 10^{-3} \text{ ат}; [\text{Cu}_2\text{O}] = 1,192\% \text{ (вес.)}.$$

### Восстановление $\text{CuO}$ окисью углерода

Реакция восстановления  $\text{CuO}$  окисью углерода протекает по уравнению



В более старых работах имеются указания на начальную температуру реакции: Хаузер [220] нашел  $265^\circ$ , Кемпбелл [221]  $100\text{—}105^\circ$ , Райт и Лефф [216]  $68\text{—}150^\circ$  для различных препаратов. Будуар [222], изучавший равновесие этой реакции, нашел, что при  $445^\circ$  равновесная смесь содержит 99%  $\text{CO}_2$  и 1%  $\text{CO}$ .

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

Таблица 73

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИИ  
 $2\text{CuO} + \text{CO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2$  [103]

Температура, $^\circ\text{C}$	Изобарный потенциал $\Delta Z^\circ$ , кал/моль	Температура, $^\circ\text{C}$	Изобарный потенциал $\Delta Z^\circ$ , кал/моль	Температура, $^\circ\text{C}$	Изобарный потенциал $\Delta Z^\circ$ , 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 $\text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{CuO}$ углеродом

Восстановление закиси и окиси меди твердым углеродом протекает по реакциям  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{Cu} + \text{CO}$  и  $\text{CuO} + \text{C} = \text{Cu} + \text{CO}$ .

При нанесении на диаграмму Будуара [222] кривых равновесия реакций восстановления окислов меди с помощью  $\text{CO}$  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.

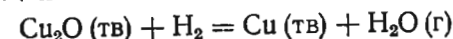
Экспериментальное изучение этих реакций дает весьма разнородные результаты у различных исследователей.

Впервые температуру начала восстановления  $\text{Cu}_2\text{O}$  углеродом определили Райт и Лефф [216] —  $160^\circ$ , затем Глазер [223] —  $55^\circ \text{C}$ . Температуру заметного восстановления  $\text{CuO}$  углеродом определили: Райд и Лефф [216] — в пределах  $390\text{—}440^\circ$ , Дельц и Грауман [224] —  $700^\circ$ ; Глазер [223] —  $390$  и  $700^\circ$ ; по Тамману и Зворыкину [225] температура начала заметного восстановления  $\text{CuO}$  углем и графитом составляет  $700\text{—}790^\circ$ .

Суммарное равновесное давление  $\text{CO} + \text{CO}_2$ , которое увеличивается при нагревании смеси углерода с окислами меди, достигает уже при низких температурах весьма большой величины.

### Восстановление $\text{Cu}_2\text{O}$ водородом

Разные исследователи отмечали восстановление  $\text{Cu}_2\text{O}$  водородом по реакции



уже при температуре  $232\text{—}248^\circ$ .

Озанн [226] и Хаузер [220] нашли температуру начала восстановления  $\text{Cu}_2\text{O}$  водородом в пределах  $232\text{—}248^\circ$ .

Велер и Бальц [98] определили константы равновесия  $K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$  методом пропускания газа с постоянной скоростью:  $\text{H}_2\text{O}$  над  $\text{Cu}$  и  $\text{H}_2$  над  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Константа равновесия при  $450^\circ$  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  $\Delta Z^\circ$  для этой реакции из электродвижущих сил при  $25^\circ$ :  $\Delta Z^\circ = -27445$ , отсюда

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

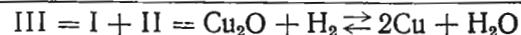
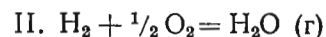
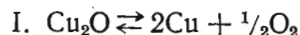
$$K_p = 7,47 \cdot 10^{-21}.$$

Таблица 74  
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
 $\text{Cu}_2\text{O}$  ВОДОРОДОМ [217]

Температура, $^\circ\text{C}$	$\lg K_p$	$-\Delta Z^\circ$
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  $\Delta Z_{\text{III}}^0$  при некоторых температурах приведены в табл. 75.

Таблица 75  
РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА  
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{Cu}_2\text{O}$   
ВОДОРОДОМ. кал/моль

Температура, °K	$\Delta Z_{\text{I}}^0$	$-\Delta Z_{\text{II}}^0$	$-\Delta Z_{\text{III}}^0$
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])

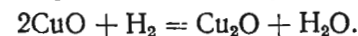
$$\Delta Z^0 = -16\,260 + 2,21T \ln T + 0,00128T^2 + 0,0638T^3 - \\ - 24,768T \text{ (Майер);}$$

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

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 $\text{CuO}$ водородом

Реакция идет в первой стадии по уравнению



Начало реакции отмечено при различных температурах:  $150^\circ$  по Глазеру [223],  $140^\circ$  по С. Джону [228],  $83-175^\circ$  по Райту и Леффу [216].

Равновесие, измеренное Велером и Бальцем [98] (методом циркуляции), достигалось при  $450^\circ$ . 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.

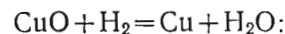
Термодинамический расчет реакции полного восстановления  $\text{CuO}$  водородом может быть проведен следующим образом. Уравнение изобарного потенциала диссоциации  $\text{CuO}$  на  $\text{Cu}$  и  $\frac{1}{2}\text{O}_2$  (см. стр. 36):

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

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



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

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

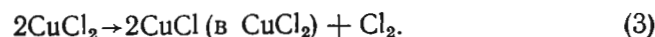
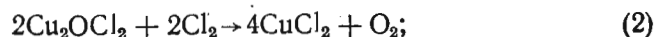
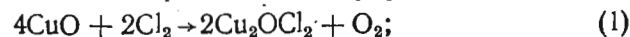
Вычисленные по этому уравнению данные приведены в табл. 76.

Таблица 76  
РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ  
ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА  
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{CuO}$   
ВОДОРОДОМ кал/моль

Температура, °K	$\Delta Z_{\text{I}}$	$-\Delta Z_{\text{II}}$	$-\Delta Z_{\text{III}}$
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  $2\text{CuO(тв)} + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{CuCl(ж)} + \text{O}_2(\text{г})$  и скорости хлорирования  $\text{CuO}$  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:

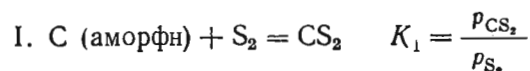


Последние две реакции протекают одновременно.

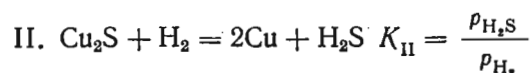
## § 10. РЕАКЦИИ С СУЛЬФИДАМИ МЕДИ

Восстановление  $\text{Cu}_2\text{S}$  углеродом

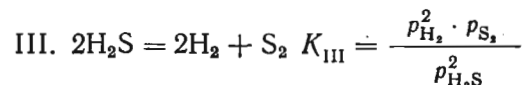
Парравано и Мальквори [230] указали, что расчет равновесия реакции  $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{C} = 4\text{Cu} + \text{CS}_2$  можно провести следующим образом:



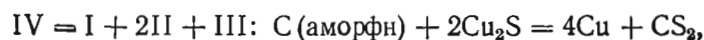
(данные Корефа),



(данные Еллинека и Цаковского),



(по уравнению для  $\Delta Z$ , 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  $\text{Cu}_2\text{S}$  углем (в отсутствии кислорода).

Таблица 77

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

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  $\text{Cu}_2\text{S}$  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 Вагихаши и Сато [143], изучавших равновесие реакции восстановления  $\text{Cu}_2\text{S}$  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  $\Delta H$  и  $\Delta Z$  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.

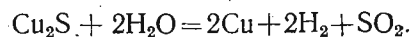
Взаимодействие  $\text{Cu}_2\text{S}$  с парами воды

Крестовников и Натансон [121] указывают, что одной из возможных реакций восстановления сульфида меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  водяным паром является реакция Готье:

Таблица 78

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{Cu}_2\text{S}$   
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	$1,61 \cdot 10^7$	$4,37 \cdot 10^{10}$



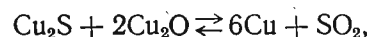
Величины констант равновесия  $K_p$  и  $K_c$  для этой реакции приведены в табл. 78.

В расчетах констант равновесия диссоциация воды не учитывалась.

## Окисление сульфидов меди

При окислительном обжиге  $\text{Cu}_2\text{S}$  образуются  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuS}$ , и  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ , а в газообразной фазе— $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ . 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  $\text{SO}_2$ .

Исследователи получили согласные результаты относительно реакции



которая играет важную роль в металлургии меди.

Хейн и Бауэр [249] нашли, что  $\text{SO}_2$  не действует на твердую медь при 900—1000°; растворяясь в жидкой меди,  $\text{SO}_2$  при затвердевании её выделяется вновь и только частично остается в меди в виде окклюдированного газа.

Зависимость давления  $\text{SO}_2$  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

$\Delta Z$	$\Delta H$	Реакция	Автор	Литературный источник
$\Delta Z = 31,826 + 10,42T \lg T - 0,00591T^2 + 0,06857T^3 - 98,82T$ $\Delta Z_{298} = 19,563$	$\Delta H_{298} = 29,200$	$2\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв}) + \text{Cu}_2\text{S} = 6\text{Cu}(\text{тв}) + \text{SO}_2(\text{г})$	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]
$\Delta Z = 46,063 + 7,29T \lg T - 0,00367T^2 + 0,062T^3 - 146,41T$ $\Delta Z_{298} = 14,494$	$\Delta H_{298} = 44,176$	$3\text{CuS} + \text{CuSO}_4 = 2\text{Cu}_2\text{S}(\text{г}) + 2\text{SO}_2$	Рейндерс и Гудриан Шенк и Хемпельман	[248, 246]
$\Delta Z = 43,109 + 6,39T \lg T - 0,00367T^2 + 0,062T^3 - 147,91T$ $\Delta Z_{298} = 9,569$	$\Delta H_{298} = 41,490$	$3\text{CuS} + \text{CuSO}_4 = 2\text{Cu}_2\text{S}(\text{ж}) + 2\text{SO}_2$	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  $\text{SO}_2$  в жидкой меди при  $1123\text{--}1327^\circ$  растет с температурой согласно уравнению:

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

где  $m$  — число растворенных молей  $\text{SO}_2$ .

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

## § 11. РЕАКЦИИ С ХЛОРИДАМИ МЕДИ

Восстановление  $\text{CuCl}$  водородом

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

ТАБЛИЦА 80  
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ  
 $2\text{CuCl}(\text{ж}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}(\text{ж}) + 2\text{HCl}(\text{г})$

$T^\circ\text{K}$	$\lg K_p$	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

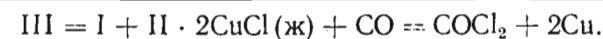
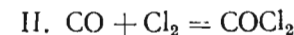
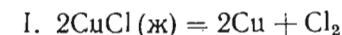
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ  $2\text{CuCl}_{(\text{тв})} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_{(\text{тв})} + 2\text{HCl}_{(\text{г})}$

$T^\circ\text{K}$	$\lg K_p$	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  $\text{CuCl}$  окисью углерода

Опытное исследование равновесия реакции  $2\text{CuCl} + \text{CO} = \text{COCl}_2 + 2\text{Cu}$  проведено Белладеном и др. [243], нашедшими динамическим методом (пропускание  $\text{CO}$  над  $\text{CuCl}$ ) константы равновесия (экстраполированные к нулевой скорости), приведенные в табл. 82.

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



$$K_{\text{I}} = p_{\text{Cl}_2}; \quad K_{\text{II}} = p_{\text{COCl}_2} / p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2};$$

$$K_{\text{III}} = K_{\text{I}} \cdot K_{\text{II}} = p_{\text{COCl}_2} / p_{\text{CO}}.$$

Сравнение вычисленных значений  $K_{\text{III}}$  (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  $\text{CO}_2$  диссоциирует, кислород вытесняет хлор и т. д.

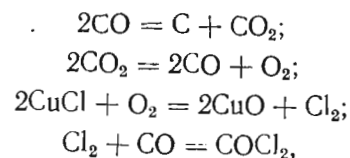
Таблица 82

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{CuCl}$   
ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА [243]

Температура, $^\circ\text{C}$	$K_p = \frac{p_{\text{COCl}_2}}{p_{\text{CO}}}$
450	$0,17 \cdot 10^{-2}$
500	$0,25 \cdot 10^{-2}$
550	$0,51 \cdot 10^{-2}$

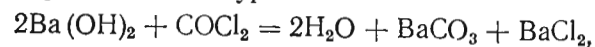
Таблица 83  
ВЫЧИСЛЕННЫЕ КОНСТАНТЫ  
РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{CuCl}$   
ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

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  $\text{CO}_2$  и  $\text{COCl}_2$  едким барием и, определяя  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Cl}^-$ , нашли, что

количество образующегося  $\text{BaCO}_3$  значительно превышает то, что могло образоваться по уравнению



т. е. в газах имеется и свободная  $\text{CO}_2$ .

#### Восстановление $\text{CuCl}_2$ 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  $\text{CuCl}_2$ . Полный термодинамический расчет сродства и констант равновесия затруднителен вследствие отсутствия надежных данных по теплоемкостям  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuCl}$ .

Таблица 84  
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИИ  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
 $\text{CuCl}_2$  ВОДОРОДОМ [213]

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

#### Окисление $\text{CuCl}_2$

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

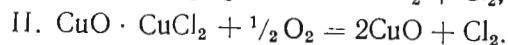
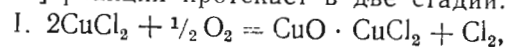


Таблица 85  
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИИ  
 $2\text{CuCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 + \text{Cl}_2$

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  $\text{Cl}_2$ , 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)  $a=4,9396$  кХ.

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

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 <sup>3</sup>	10,686	10,658	10,597	10,536	10,477
Температура, °C	550	600	700	800	
Плотность, г/см <sup>3</sup>	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], Эджертон [13], Вартенберга [14], Ингольда [15], Руфа и Бергдала [18] и Гринвуда [19] завышенными. Наибольшее значение придается данным Родбуша и Диксона [16].

Сглаженные величины давления пара свинца [28]:

t, °C	973	1099	1162	1234	1309	1358	1421	1519	1630	1744
P, 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

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	Литературный источник
526,8	$2,3 \cdot 10^{-5}$	[13]	1218,6	16,85	[16]
564,6	$1,2 \cdot 10^{-4}$	[13]	1234,8	19,70	[16]
600,8	$3,0 \cdot 10^{-4}$	[13]	1259,8	41,4	[15]
705,3	$6,0 \cdot 10^{-2}$	[13]	1263,5	25,81	[16]
727,5	$1,05 \cdot 10^{-2}$	[13]	1275	73	[18]
772,3	$2,59 \cdot 10^{-2}$	[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
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$	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	Кезом, Онес	[33]
-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	Кезом, Онес	[33]
-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	Эйкен, Шверс	[34]
-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	Кезом, Онес	[33]
-225,7	47,5	0,0248	5,131		
-218,6	54,6	0,0257	5,333		
-200	73,2	0,0267	5,53		
-187,0	86,2	0,0279	5,790		
-133,0	140,2	0,0288	5,97	Гриффитс	[35]
-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	Бартенев	[72]
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	Эйкен, Шверс	[34]
50	323,2	0,03040	—		
325	325	—	6,38		
350	350	—	6,44		
100	373,2	0,03155	6,53		
100	373,2	0,03108	—	Наккари	[37]
100	373,2	—	—		
100	373,2	—	—		
100	373,2	—	—		
100	373,2	—	—		
100	373,2	—	—		

Продолжение табл. 87

Температура		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°C	°K	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, Дюрер	[59]
327,6	600,2	макс.	—	Бартенев	[72]

Таблица 88

## СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО СВИНЦА

Пределы температуры °C		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	Кореф	[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

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p$
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  $\Phi'$  и  $\Phi''$

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

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$
<b>Твердый</b>		1100	6723	<b>Газообразный</b>	
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
<b>Жидкий</b>		1900	12050	2800	60950
700	3884	2000	12680	2900	61720
800	4605			3000	62500
900	5318				
1000	6024				

Энтропия. Рекомендованной величиной энтропии свинца в современной справочной литературе является  $S_{298}^0 = 15,49 \pm 0,05$ . Экстраполяция ниже  $3^\circ$  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

$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^0$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^0$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^0$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^0$
<b>Твердый</b>		1200	26,97	500	44,46	2000	51,53
298	15,49	1300	27,51	600	45,36	2100	51,82
300	15,53	1400	28,02	700	46,13	2200	52,11
400	17,38	1500	28,48	800	46,79	2300	52,39
500	18,87	1600	28,91	900	47,38	2400	52,67
600	20,13	1700	29,30	1000	47,90	2500	52,95
		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
<b>Жидкий</b>				1400	49,59	2900	54,05
700	23,15	<b>Газообразный</b>		1500	49,95	3000	54,31
800	24,11			1600	50,29		
900	25,00	298	41,89	1700	50,61		
1000	25,70	300	41,92	1800	50,92		
1100	26,37	400	43,35	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  $\Phi'$  и  $\Phi''$ .

Таблица 94

ФУНКЦИЯ  $\Phi'$  ДЛЯ СВИНЦА

Темпера- тура, °C	$\Phi'$	Темпера- тура, °C	$\Phi'$	Темпера- тура, °C	$\Phi'$	Темпера- тура, °C	$\Phi'$
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

Таблица 95

ФУНКЦИЯ  $\Phi''$  ДЛЯ СВИНЦА [84]

Темпера- тура, °K	$\Phi''$	Темпера- тура, °K	$\Phi''$	Темпера- тура, °K	$\Phi''$	Темпера- тура, °K	$\Phi''$
<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	1030	44,42	2400	47,97
		1800	23,33	1100	44,76	2500	48,17
		1900	23,68	1200	45,08	2600	48,36
		2000	24,00	1300	45,39	2700	48,55
<i>Жидкий</i>				1400	45,67	2800	48,73
700	17,59	<i>Газообразный<sup>1</sup></i>		1500	45,95	2900	48,91
800	18,35	298	41,89	1600	46,21	3000	49,09
900	19,09	300	41,89	1700	46,45		
1000	19,68	400	42,09	1800	46,69		
1100	20,26						

<sup>1</sup> Идеальный мономатный газ.

### § 13. СЕРНИСТЫЙ СВИНЕЦ PbS

#### Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Кристаллическая структура  $PbS$  ( $M = 239,276$ ) относится к типу B1; параметр решетки  $a = 5,91$  Å. В элементарной ячейке 4 молекулы.

Данные о плотности сернистого свинца у ряда авторов колеблются в пределах  $7,115\text{—}7,70 \text{ г/см}^3$ .

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

#### Давление насыщенного пара

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

Таблица 96

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $PbS$  [183]

Темпера- тура, °C	Давление мм рт. ст.	Темпера- тура, °C	Давление мм рт. ст.	Темпера- тура, °C	Давление мм рт. ст.	Темпера- тура, °C	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]:

$t, ^\circ\text{C}$	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

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

#### Теплоемкость, теплоты плавления и возгонки

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

Таблица 97

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $PbS$

Интервал температур °C	Средняя тепло- емкость		Литератур- ный источник	Интервал температур °C	Средняя тепло- емкость		Литератур- ный источник
	удельная	моль- ная			удельная	моль- ная	
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 PbS

Темпера- тура °K	$C_p$		Литератур- ный источ- ник	Темпера- тура °K	$C_p$		Литератур- ный источ- ник
	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]	54 0	—	6,530	[96]
373,2	0,04658	11,14	[95]	57,3	—	6,762	[96]
473,2	0,04720	11,29	[95]	61,1	—	7,078	[96]
573,2	0,04784	11,14	[95]	64,2	—	7,483	[96]
623,2	0,04811	11,51	[95]	76,2	—	8,206	[96]
<i>Галенит</i>				103,8	—	9,511	[96]
53,7	—	6,626	[96]	126,4	—	10,24	[96]
56,5	—	6,700	[96]	147,4	—	10,68	[96]
63,0	—	7,338	[96]	215,7	—	11,47	[96]
75,6	—	8,167	[96]	233,7	—	11,50	[96]
89,2	—	8,950	[96]	281,7	—	11,87	[96]
108,1	—	9,634	[96]				
138,2	—	10,51	[66]				

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

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

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

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

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  $25^\circ L_{возг} = 60220 \text{ кал/моль}$  [86, 87, 88].

Энтальпия, энтропия и функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$ 

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

Таблица 99

ЭНТАЛЬПИЯ PbS (крист), кал/моль

T, °K	$H_T - H_{273}$	$H_T - H_{298}$
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 PbS (г), кал/моль

T, °K	$H_T - H_{298}$	T, °K	$H_T - H_{298}$
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 (крист).

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

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  $\Phi'$  и  $\Phi''$  для PbS приведены в табл. 101 и 102.

Таблица 101

ФУНКЦИИ  $\Phi'$  И  $\Phi''$   
ДЛЯ PbS (крист),  
кал/моль·град-

Температура °C	$\Phi'$	$\Phi''$
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  $\Phi'$  И  $\Phi''$  ДЛЯ PbS (г.),  
кал/моль·град

Температура °C	$\Phi'$	$\Phi''$
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  $\text{Pb (тв)} + \text{S (ромб)} = \text{PbS (тв)}$  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  $\text{Pb (тв)} + \text{S (ромб)} = \text{PbS (тв)}$

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

Если сочетать это уравнение с уравнением для  $\Delta H_T^\circ$  реакции  $2\text{S (р)} = \text{S}_2(\text{г})$ , то зависимость теплоты образования PbS по реакции  $\text{Pb (тв)} + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{г}) = \text{PbS (тв)}$  выразится уравнением:

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

Для реакции  $\text{Pb (ж)} + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{г}) = \text{PbS (тв)}$  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  $\text{Pb (тв)} + \text{S (р)} = \text{PbS (тв)}$

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

По уравнениям  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta Z^\circ$  (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  $\text{Pb (тв)} + \text{S (ромб)} = \text{PbS (тв)}$  рекомендуется принимать равным  $-22\,200$  кал/моль.

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

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

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

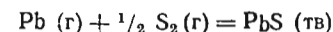
Для изобарного потенциала образования PbS(тв) из газообразных свинца и серы нами вычислено уравнение

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

Вычисленные по этому уравнению данные приведены в табл. 103.

Таблица 103

ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА ОБРАЗОВАНИЯ PbS ПО РЕАКЦИИ

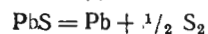


Температура °C	$\Delta Z_T^\circ$	$\lg K_p$	$\lg p_{\text{Pb}}(\text{атм})$	$K_p$
25	-70870	51,62	-34,31	$4,169 \cdot 10^{51}$
400	-53851	17,49	-11,56	$3,090 \cdot 10^{17}$
500	-45094	11,29	-7,427	$1,950 \cdot 10^{11}$
800	-36592	7,454	-4,869	$2,844 \cdot 10^7$
1000	-28280	4,855	-3,237	$7,161 \cdot 10^4$
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  $\text{PbS}$ 

Температура °C	Давление		Автор	Литературный источник
	мм рт. ст.	ат		
515	0,0 <sub>8</sub> 289	0,0 <sub>11</sub> 380	Еллинек и Цаковский	[103]
630	0,0 <sub>6</sub> 438	0,0 <sub>9</sub> 576		
655	0,0 <sub>6</sub> 192	0,0 <sub>8</sub> 252	Еллинек и Дейбель	[109]
700	0,0 <sub>5</sub> 930	0,0 <sub>7</sub> 121		
800	0,0 <sub>3</sub> 348	0,0 <sub>6</sub> 458		
900	0,0105	0,0 <sub>4</sub> 139		
1000	0,126	0,0 <sub>3</sub> 166		

§ 14. ОКИСЬ СВИНЦА  $\text{PbO}$ 

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

Температура превращения  $\text{PbO}$  (желт) в  $\text{PbO}$  (красн) лежит приблизительно при  $580^\circ\text{C}$  [111]. Славинский [112] дает точки превращения в пределах  $450$ — $500^\circ\text{C}$ .

## Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Кристаллическая структура  $\text{PbO}$  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.  $\text{PbO}$  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  $\text{PbO}$  приведена в табл. 105.

Таблица 105

ПЛОТНОСТЬ  $\text{PbS}$ 

Плотность, $\text{г/см}^3$	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  $\text{PbO}$  колеблются в пределах  $877$ — $906^\circ\text{C}$ . Для металлургических расчетов температуру плавления  $\text{PbO}$  следует принимать равной  $885^\circ\text{C}$  [88].

## Давление насыщенного пара

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

Таблица 106

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{PbO}$  [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  $\text{PbO}$  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  $\text{PbO}$ . 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  $\Phi'$  и  $\Phi''$ 

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

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

для РЬО (желтый)

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

для РЬО (красный):

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

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	$H_T - H_0$	$H_T - H_{273}$	$H_T - H_{298}$	Температура, °С	$H_T - H_0$	$H_T - H_{273}$	$H_T - H_{298}$
РЬО (желтая)				РЬО (г.)			
100	3111	1117	837	300	4531	2537	2257
200	4287	2293	2013	400	5378	3384	3104
300	5528	3534	3254	500	6242	4248	3968
400	6829	4835	4555	600	7107	5113	4833
500	8198	6204	5924	700	7977	5983	5703
600	9630	7636	7356	800	8851	6857	6577
				900	9736	7737	7462
РЬО (красная)				1000	10610	8616	8336
100	3168	1174	894	1100	11497	9503	9223
200	4398	2404	2124	1200	12387	10393	10113
300	5667	3673	3393	1300	13270	11276	11892
400	6976	4982	4702	1400	14166	12172	12721
500	8325	6331	6051	1500	19954	17960	
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.

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  $\Phi'$  и  $\Phi''$ . Расчитанные из величин  $H_T - H_0$ ,  $H_T - H_{298}$  и  $S_T$  функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$  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  $\Phi'$  И  $\Phi''$  ДЛЯ PbO

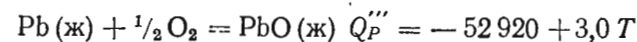
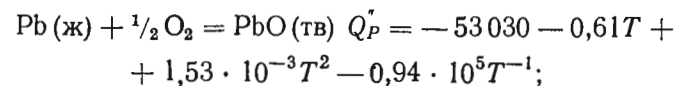
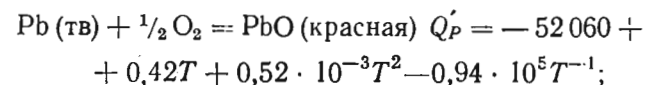
Температура $^\circ\text{C}$	PbO(желт)		PbO (красн)		PbO (газ)	
	$\Phi''$	$\Phi'$	$\Phi''$	$\Phi'$	$\Phi''$	$\Phi'$
100	13,90	7,82	17,45	10,64	—	—
200	15,10	10,29	18,30	13,05	—	—
300	16,02	12,06	19,30	15,33	59,17	55,20
400	17,04	13,65	20,32	16,95	60,15	56,77
500	17,93	14,69	21,22	18,29	—	—
600	19,00	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.

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

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

Таблица 113

ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ 25°

 $(\text{Pb}_{\text{тв}} + 1/2 \text{O}_2 = \text{PbO}_{\text{тв}})$ 

$-\Delta Z_{298}^0$	Метод	Автор	Год	Литературный источник
45100	Из измерений э. д. с. То же — —	Майер	1934	[105]
44910		Ишикава, Шибата	1929	[123]
45360		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):

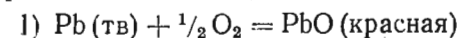
$$C_P = 5,77 + 2,02 \cdot 10^{-3} T;$$

O<sub>2</sub>:

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

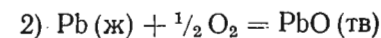
PbO (тв):

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

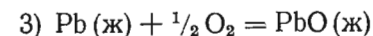
Ланге [124] рассчитал  $\Delta Z$  для реакций:

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

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



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



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

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

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

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

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

§ 15. ДВУОКИСЬ СВИНЦА PbO<sub>2</sub>Молекулярный вес PbO<sub>2</sub> равен 239,2.

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

Тип структуры синтетической PbO<sub>2</sub> — E<sub>5</sub>. 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  $\Phi'$  и  $\Phi''$ 

Теплоемкость. В справочнике Брицке, Капустинского и др. [86] для теплоемкостей  $\text{PbO}_2$  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° 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  $\text{PbO}_2$  (табл. 114) по уравнениям:

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

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

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

Таблица 114

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{PbO}_2$ , кал/моль

Температура, °C	$H_T - H_0$	$H_T - H_{273}$	$H_T - H_{298}$	Температура, °C	$H_T - H_0$	$H_T - H_{273}$	$H_T - H_{298}$
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  $\text{PbO}_2$ :  $S_{298} = 18,3 \pm 0,5$ ; экстраполяция до 0° дает  $S = 3,50$  кал/моль·град.

Число Миллара единственное, его дают все справочники.

Зависимость энтропии  $\text{PbO}_2$  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  $\text{PbO}_2$  при различных температурах приведена в табл. 115.

Функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$ . Значения функций  $\Phi'$  и  $\Phi''$  при различных температурах приведены в табл. 116.

Таблица 115

ЭНТРОПИЯ  $\text{PbO}_2$ , кал/моль·град

Температура, °C	$S_T^\circ$	Температура, °C	$S_T^\circ$
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  $\Phi'$  и  $\Phi''$  для  $\text{PbO}_2$ , кал/моль·град

Температура, °C	$\Phi'$	$\Phi''$	Температура, °C	$\Phi'$	$\Phi''$
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  $\text{PbO}_2$ 

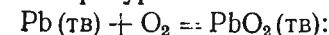
Теплота образования  $\text{PbO}_2$ . Рекомендуемые значения теплоты образования  $\text{PbO}_2$  из элементов приведены в табл. 117.

Таблица 117

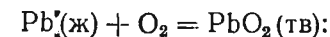
РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{PbO}_2$  (при 25° C)

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]

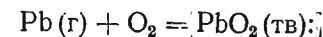
Приняв для теплоемкостей  $\text{Pb}$  и  $\text{PbO}_2$  уравнения Келли, теплоту образования  $\text{PbO}_2$  при 25° по Латимеру —66120 кал, теплоту плавления 1220 кал и теплоту испарения 42095 кал, можно составить следующие уравнения зависимости теплоты образования  $\text{PbO}_2$  от температуры:



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



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



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

Энтродия образования  $PbO_2$ . Стандартная энтродия образования  $PbO_2$  (тв) из элементов  $\Delta S^\circ_{298} = -46,19$  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  $\Delta Z^\circ$ .

#### § 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/см<sup>3</sup>, а  $Pb_3O_4$  (ж) —  $8,95$  г/см<sup>3</sup>.

Кубашевский и Гопкинс [127] дают значение температуры плавления  $Pb_3O_4$ , равное  $530^\circ$  С.

#### Теплоемкость и энтродия

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

$T^\circ, K$	100	150	200	298
$C_p$	20,84	26,98	31,29	35,14

Энтродия. Миллар [126] исследовал теплоемкость  $Pb_3O_4$  между  $70$  и  $300^\circ$  К, однако расчет энтродии, 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, энтродия, 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  $25^\circ$ 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  $C_{2v}$ . 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/см<sup>3</sup> [130, 131].

По Россини и др. [122] температура плавления  $PbCl_2$  равна  $498^\circ$  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  $\text{PbCl}_2$ 

Температура °C	P, мм рт. ст.	Литературный источник	Температура °C	P, мм рт. ст.	Литературный источник	Температура °C	P, мм рт. ст.	Литературный источник
400	0,00174	132	740	68,0	11	926,4	557,3	[132]
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  $\text{PbCl}_2$  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  $\text{PbCl}_2$  приведены в табл. 121 и 122.

Таблица 121

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{PbCl}_2$ 

Пределы температур, °C	Теплоемкость		Литературный источник	Пределы температур, °C	Теплоемкость		Литературный источник
	удельная	молярная			удельная	молярная	
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  $\text{PbCl}_2$ 

Температура °C	Теплоемкость		Литературный источник	Температура °C	Теплоемкость		Литературный 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  $\text{PbCl}_2$  в зависимости от температуры Брикке, Капустинский и др. [86] приводят уравнение, составленное по данным Эрхардта [146], Гудвина и Калмуса [147] и Магнуса [50]:

$$C_p = 15,88 + 8,35 \cdot 10^{-3} T (2\%, 273 - 771^\circ).$$

Келли [97] рекомендует для теплоемкости  $\text{PbCl}_2$  следующее уравнение:

$$C_p = 15,96 + 8,00 \cdot 10^{-3} T.$$

Данные по теплоемкости жидкого  $\text{PbCl}_2$  недостоверны. Приведенная в справочниках [86, 97] величина  $C_p = 27,2$  (10%, 771—851°) относительно хорошо выражает теплоемкость жидкого  $\text{PbCl}_2$ .

Теплоты плавления, испарения и возгонки. Данные различных авторов, исследовавших теплоту плавления  $\text{PbCl}_2$ , колеблются в пределах 4450—5810 кал [70, 93, 136, 147—149]. По новейшим данным [155] теплота плавления  $\text{PbCl}_2$  равна 3600 кал.

Рекомендуемые величины для теплоты испарения  $\text{PbCl}_2$ :

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  $\text{PbCl}_2$ , вычисленная Фишером [153], —  $L_{\text{возг}} = 35000$  кал.

Майер [105] подсчитал теплоту испарения  $\text{PbCl}_2$  при разных температурах (табл. 123).

Энтальпия. По уравнениям Келли [97] в табл. 124 подсчитаны значения энтальпии твердого и жидкого  $\text{PbCl}_2$  для ряда температур.

Таблица 123  
ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ  
PbCl<sub>2</sub> [105]

t, °C	L <sub>исп</sub> кал/моль
954,4	29510
926,7	29710
888,0	29800
828,4	30200
762,7	32110
718,9	34010

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 ICT по данным Нернста [36]. Расчет сделан на  $\frac{1}{3}$  PbCl<sub>2</sub> (92,7 г).

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО PbCl<sub>2</sub>  
(из таблиц Митинг), кал/моль  
 $H_{273} - H_0 = 3750$   
 $H_{298} - H_0 = 4200$ 

Температура, °K	$H_T - H_0$	Температура, °K	$H_T - H_0$	Температура, °K	$H_T - H_0$	Температура, °K	$H_T - H_0$
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		

Таблица 124

ЭНТАЛЬПИЯ PbCl<sub>2</sub>  
(по уравнению Келли), кал/моль

Температура, °C	$H_T - H_{298}$	Температура, °C	$H_T - H_{298}$
0	-460	400	7437
25	0	498 (тв.)	9564
100	1408	498 (ж.)	15364
200	3314	600	18140
300	5314		

Таблица 125

Энтропия. Стандартная энтропия PbCl<sub>2</sub> 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 PbCl<sub>2</sub> (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 PbCl<sub>2</sub> (г) подсчитано из энтропии возгонки и энтропии PbCl<sub>2</sub> (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  $\Delta S = \frac{\Delta H^\circ - \Delta Z^\circ}{T}$ .  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta Z^\circ$  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 PbCl<sub>2</sub>

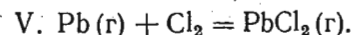
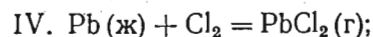
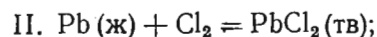
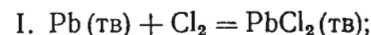
Теплота образования PbCl<sub>2</sub>. Рекомендованными величинами для теплоты образования PbCl<sub>2</sub> из элементов являются:  $\Delta H_{298} = -85850$  кал/моль [122],  $\Delta H_{298} = -85500$  кал/моль [86],  $\Delta H_{298} = -85790$  кал/моль (Фихте [155]).

Таблица 126

ЭНТРОПИЯ PbCl<sub>2</sub> (тв), кал/моль·град

Температура, °K	S	Температура, °K	S	Температура, °K	S	Температура, °K	S
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  $\text{PbCl}_2$  в зависимости от температуры по реакциям:



Фихте [155] составил следующие уравнения:

$$Q_P^I = -86580 + 1,83T + 2,89 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Q_{298} = -85790 \text{ кал/моль};$$

$$Q_P^{II} = -87560 + 0,80T + 3,9 \cdot 10^{-3}T^2;$$

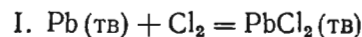
$$Q_P^{III} = -90200 + 12,12T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Q_P^{IV} = -44400 - 1,08T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Q_P^V = -90150 + 0,75T - 0,28 \cdot 10^{-3}T^2.$$

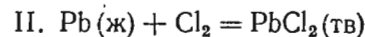
Энтропия образования  $\text{PbCl}_2$ . Из данных, обработанных Фихте [155] для реакции  $\text{Pb (тв)} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 (\text{тв})$ , следует, что  $\Delta S_{298} = +32,65 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Для других температур величины  $\Delta S_T^0$  могут быть вычислены из соотношения  $\Delta S_T = \frac{\Delta H_T^0 - \Delta Z_T^0}{T}$  с использованием уравнений для  $\Delta H_T^0 = f(T)$  и  $\Delta Z_T^0 = f(T)$ .

Изобарный потенциал образования  $\text{PbCl}_2$ . Для расчета величины  $\Delta Z_T^0$  образования  $\text{PbCl}_2$  были использованы измерения электродвижущих сил в гальванических элементах, обработанные Фихте. Для реакций образования из элементов Фихте [155] получил следующие уравнения:

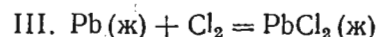


$$\Delta Z_T^0 = -86580 - 4,21T \lg T - 2,89 \cdot 10^{-3}T^2 + 50,12T;$$

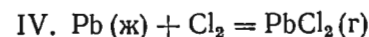
$$\Delta Z_{298}^0 = 75010.$$



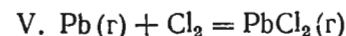
$$\Delta Z_T^0 = -87560 - 1,84T \lg T - 3,9 \cdot 10^{-3}T^2 + 45,76T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -90200 - 27,91T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 121,23T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -44400 + 2,49T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 - 9,99T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -90150 - 1,72T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3}T^2 + 26,60T.$$

#### § 18. СЕРНОКИСЛЫЙ СВИНЕЦ $\text{PbSO}_4$

Молекулярный вес  $\text{PbSO}_4$  равен 303,276.

Тип структуры —  $\text{HO}_2$ . 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  $\text{PbSO}_4$  колеблются в пределах 6,0631—6,34 г/см<sup>3</sup>. Для металлургических расчетов можно принимать плотность равной 6,201 г/см<sup>3</sup>.

Данные ряда авторов, определявших температуру плавления  $\text{PbSO}_4$  [186, 193, 194] колеблются в пределах 1080—1170°С.

#### Теплоемкость, энтальпия, энтропия и функции $\Phi'$ и $\Phi''$

Теплоемкость. Средняя и истинная теплоемкость  $\text{PbSO}_4$  приведена в табл. 127.

Таблица 127

СРЕДНЯЯ И ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{PbSO}_4$

Средняя теплоемкость		Истинная теплоемкость			Литературный источник
интервал температур °C	удельная теплоемкость кал/г·град	температура °C	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  $\text{PbSO}_4$  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  $\text{PbSO}_4$ , кал/моль

Температура °C	$H_T - H_{273}$	$H_T - H_{298}$
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  $\text{PbSO}_4$ .

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  $\text{PbSO}_4$  и рекомендуется.

Из приведенного выше уравнения теплоемкости  $\text{PbSO}_4$ , 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  $\Phi''$ , приведенные в табл. 129 и 130.

Таблица 129

ЭНТРОПИЯ  $\text{PbSO}_4$ ,  
кал/моль·град

Температура		$S_T$
°C	°K	
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  $\Phi''$  для  $\text{PbSO}_4$ ,  
кал/моль·град

Температура		$\Phi''$
°C	°K	
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  $\text{PbSO}_4$

Теплота образования  $\text{PbSO}_4$ . Данные различных авторов, определявших теплоту образования  $\text{PbSO}_4$  из элементов, колеблются в пределах минус 214000 — 219990 кал/моль. Для

металлургических расчетов можно принимать рекомендуемую Келли [158] величину  $\Delta H = -219\,290$  кал/моль.

Для определения теплоты образования  $\text{PbSO}_4$  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  $\text{PbSO}_4$ . Келли [158] дает для энтропии образования  $\text{PbSO}_4$  значение  $\Delta S_{298} = -86,0$  эе.

Изобарный потенциал образования  $\text{PbSO}_4$ . Данные различных авторов, определявших изобарный потенциал образования  $\text{PbSO}_4$  из элементов, колеблются в пределах от —192610 до —193650. Для определения изобарного потенциала образования  $\text{PbSO}_4$  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  $\text{PbSO}_4$  из газообразных элементов по реакции  $\text{Pb (г)} + \frac{1}{2} \text{S}_2 + 2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4 \text{ (тв)}$  получаем

$$\Delta Z_1^\circ = -278780 + 13,98 T \lg T - 9,77 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-1,877 \cdot 10^5 T^{-1} + 90,90 T.$$

Состав газовой смеси, равновесной с  $\text{PbSO}_4 \text{ (тв)}$  при его диссоциации, можно выяснить путем сопоставления последнего уравнения с уравнениями изобарного потенциала реакций образования  $\text{PbO (тв)}$ ,  $\text{SO}_2 \text{ (г)}$  и  $\text{SO}_3 \text{ (г)}$  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	$\Delta Z_I^\circ$	$\Delta Z_{II}^\circ$	$\Delta Z_{III}^\circ$	$\Delta Z_{IV}^\circ$	$\Delta Z_V^\circ$	$-\lg K_I =$ $= \lg p_{\text{Pb}} \cdot p_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{O}_2}$	$-\lg K_{II} =$ $= \lg p_{\text{Pb}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}$	$-\lg K_{III} =$ $= \lg p_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{O}_2}^{3/2}$	$-\lg K_{IV} =$ $= \lg p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}$	$-\lg K_V =$ $= \lg p_{\text{SO}_2}$
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	-33799	-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  $\text{PbSO}_4$  И  $\text{PbO}$ 

Температура °C	$p_{\text{SO}_2}$	$p_{\text{SO}_3}$	$p_{\text{O}_2}$	$p_{\text{Pb}}$	$p_{\text{S}_2}$	$\Sigma p = P$
600	6,457 · 10 <sup>-12</sup>	9,706 · 10 <sup>-9</sup>	4,853 · 10 <sup>-9</sup>	2,438 · 10 <sup>-9</sup>	1,091 · 10 <sup>-36</sup>	1,6997 · 10 <sup>-8</sup>
700	6,026 · 10 <sup>-10</sup>	3,750 · 10 <sup>-7</sup>	1,875 · 10 <sup>-7</sup>	1,239 · 10 <sup>-7</sup>	6,295 · 10 <sup>-31</sup>	6,824 · 10 <sup>-7</sup>
800	1,148 · 10 <sup>-8</sup>	7,146 · 10 <sup>-6</sup>	3,573 · 10 <sup>-6</sup>	2,972 · 10 <sup>-6</sup>	1,545 · 10 <sup>-27</sup>	1,969 · 10 <sup>-5</sup>
900	1,738 · 10 <sup>-7</sup>	7,944 · 10 <sup>-5</sup>	3,972 · 10 <sup>-5</sup>	4,266 · 10 <sup>-5</sup>	1,371 · 10 <sup>-24</sup>	1,618 · 10 <sup>-4</sup>
1000	1,622 · 10 <sup>-6</sup>	4,236 · 10 <sup>-4</sup>	2,118 · 10 <sup>-4</sup>	4,753 · 10 <sup>-4</sup>	1,507 · 10 <sup>-21</sup>	1,111 · 10 <sup>-3</sup>
1200	5,012 · 10 <sup>-5</sup>	1,426 · 10 <sup>-2</sup>	7,129 · 10 <sup>-3</sup>	1,390 · 10 <sup>-2</sup>	4,667 · 10 <sup>-17</sup>	3,529 · 10 <sup>-2</sup>
1400	5,888 · 10 <sup>-4</sup>	1,3002 · 10 <sup>-1</sup>	6,501 · 10 <sup>-2</sup>	2,203 · 10 <sup>-1</sup>	3,013 · 10 <sup>-14</sup>	4,153 · 10 <sup>-1</sup>

$$\text{PbO (тв)} + \text{SO}_3 (\text{г}) = \text{PbSO}_4 (\text{тв})$$

$$\Delta Z_V^\circ = -72085 + 10,830 T \lg T - 7,884 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-1,491 \cdot 10^5 T^{-1} + 6,64 T.$$

Подсчитанные по этим уравнениям термодинамические данные приведены в табл. 131.

Состав газовой смеси, равновесной с твердыми  $\text{PbO}$  и  $\text{PbSO}_4$ , сложен; эта смесь состоит из  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{S}_2$ . Однако в присутствии  $\text{SO}_3$  и  $\text{O}_2$  количество свинца и серы в парах очень мало. Поэтому расчет состава газовой фазы над  $\text{PbSO}_4 + \text{PbO}$  можно провести, подсчитав для реакций (V) и (IV) равновесные давления  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ . Для последних с достаточной точностью имеем  $p_{\text{SO}_2} = 2p_{\text{O}_2}$ .

Используя далее величины констант реакций III и II нетрудно найти парциальные давления  $\text{Pb}$  и  $\text{S}_2$ . Результаты таких подсчетов даны в табл. 132.

### § 19. УГЛЕКИСЛЫЙ СВИНЕЦ $\text{PbCO}_3$

Кристаллическая структура  $\text{PbCO}_3$  ( $M=267,22$ ) относится к типу  $\text{GO}_2$ . 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  $\text{PbCO}_3$ , колеблются в пределах 6,43—6,72 г/см<sup>3</sup>. Для металлургических расчетов плотность  $\text{PbCO}_3$  можно принимать равной 6,58 г/см<sup>3</sup>.

### Теплоемкость, энтальпия и энтропия

Теплоемкость. Данные по теплоемкости  $\text{PbCO}_3$  приведены в табл. 133.

Таблица 133

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{PbCO}_3$ 

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  $\text{PbCO}_3$  следующее уравнение:

$$C_p = 12,39 + 28,6 \cdot 10^{-3} T \quad (298 - 300^\circ \text{K});$$

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]:

$T, ^\circ\text{K}$	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  $\text{PbCO}_3$  Келли и Андерсона, рассчитываем энтальпию  $\text{PbCO}_3$  (табл. 134).

Таблица 134

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{PbCO}_3$ , 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  $\text{PbCO}_3$ , кал/моль · град

Температура		$S_T^\circ$
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$	
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  $\text{PbCO}_3$  составляет  $S_{298}^\circ = 31,3 \pm 0,8$  эе. 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  $\text{PbCO}_3$ .**

Теплота образования  $\text{PbCO}_3$ . Данные различных авторов, определявших теплоту образования  $\text{PbCO}_3$  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  $\text{PbCO}_3$  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  $\text{PbCO}_3$ . Из величин стандартных энтропий получаем:  $\Delta S_{298}^\circ = 59,05$ .

Комбинируя уравнения  $\Delta H$  и  $\Delta Z$  образования  $\text{PbCO}_3$  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  $\text{PbCO}_3$ . 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  $\Delta Z$  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  $\text{PbO}$  (красная) и  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{PbCO}_3$  (тв)

Температура $^\circ\text{C}$	$\Delta Z$	$\lg p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{CO}_2}$ 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

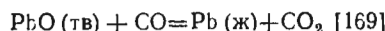
## Восстановление окислов свинца окисью углерода

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 (Pb<sub>2</sub>O). Райт и Люффер [166] подтвердили эти данные, тогда как Леблан и Эбериус [167] не обнаружили при восстановлении PbO окисью углерода наличия Pb<sub>2</sub>O (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 Pb<sub>2</sub>O рентгеноскопически нашли лишь линии Pb и PbO красного цвета.

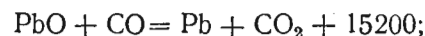
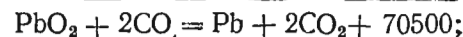
Роде [169] полагает (на основании термического анализа), что реакции восстановления окислов свинца окисью углерода могут быть выражены следующими уравнениями:

Таблица 137

ДАННЫЕ ПО РАВНОВЕСИЮ РЕАКЦИИ



Температура °К	$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$	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  $\text{PbO (тв)} + \text{CO} = \text{Pb (тв)} + \text{CO}_2 + 15200$  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  $\Delta Z^\circ$  для реакций  $\text{Pb (тв)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{PbO (тв)}$ ;  $\text{Pb (ж)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{PbO (тв)}$ ;  $\text{Pb (ж)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{PbO (ж)}$ , приведенных у Ланге, и уравнений  $\Delta Z^\circ$  для реакций  $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$  и  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ , приведенных в гл. III, т. I настоящего справочника, нами выведены следующие уравнения:

1) для реакции  $\text{PbO (тв)} + \text{CO} = \text{Pb (тв)} + \text{CO}_2$  (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  $\text{Pb (ж)} + \text{CO}_2 = \text{PbO (тв)} + \text{CO}$  (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  $\text{Pb (ж)} + \text{CO}_2 = \text{PbO (ж)} + \text{CO}$  (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.

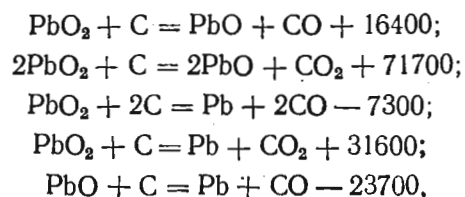
Таблица 138

ИЗОБАРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ и  $\lg K_p$  ДЛЯ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ СВИНЦА ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Температура °С	$-\Delta Z$	$\lg K_p$	Температура °С	$-\Delta Z$	$\lg K_p$	Температура, °С	$-\Delta Z$	$\lg K_p$
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  $\text{Pb}_2\text{O}$ , а вторая — дальнейшему восстановлению  $\text{Pb}_2\text{O}$  до металла.

Таммани и Зворыкин [171] получили данные, несколько отличные от Роде. Они нашли, что смесь  $\text{PbO}$  с углем (полученным из сахара) при 565° темнеет, а при 580° происходит обильное выделение  $\text{CO}$ , 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  $\text{PbO}$  водородом, равной 185—189°. Борхерс [162] отметил при этом образование закиси свинца  $\text{Pb}_2\text{O}$  при 190—211° и полное восстановление до металлического свинца при 235°.

Фрид [174] на основании э. д. с. изученных им гальванических цепей  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2/\text{Pt}$  и  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{PbO}/\text{Pb}$  вычислил тепловой эффект реакции восстановления:  $Q_p = 16\,603 \pm \pm 87$ ; эта величина находится в довольно хорошем согласии с цифрой 15900, полученной из термохимических 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  $\Delta Z^\circ$  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:

для реакции  $\text{PbO} + \text{H}_2 = \text{Pb}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}$  (185—327°)

$$\begin{aligned}\Delta Z^\circ_{\text{I}} &= -30850 + 8,18 T \lg T - 1,70 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ &+ 0,59 \cdot 10^5 T^{-1} + 9,83 T;\end{aligned}$$

для реакции  $\text{PbO}(\text{тв}) + \text{H}_2 = \text{Pb}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}$  (327—890°)

$$\Delta Z^\circ_{\text{II}} = -3430 + 7,25 T \lg T + 0,61 \cdot 10^{-3} T^2 - 36,67 T;$$

для реакции  $\text{PbO}(\text{ж}) + \text{H}_2 = \text{Pb}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}$  (выше 890°)

$$\begin{aligned}\Delta Z^\circ_{\text{III}} &= -3540 + 15,57 T \lg T - 0,92 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ &- 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 60,27 T.\end{aligned}$$

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 $\text{PbO}$

Путем сопоставления данных для промежуточных реакций получаем:

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

$$\begin{aligned}\Delta Z^\circ_{\text{I}} &= -37170 - 29,32 T \lg T + 1,51 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ &+ 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 99,18 T,\end{aligned}$$

$$K_p^{\text{I}} = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{Cl}_2}};$$

2) для реакции  $\text{PbO}(\text{тв}) + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$

$$\begin{aligned}\Delta Z^\circ_{\text{II}} &= 8630 + 1,08 T \lg T + 1,51 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ &+ 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 32,04 T,\end{aligned}$$

$$K_p^{\text{II}} = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{PbCl}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}.$$

Вычисленные по этим уравнениям величины приведены в табл. 140.

Таблица 140  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ  
ХЛОРИРОВАНИЯ ОКИСИ СВИНЦА

Температура °C	$-\Delta Z^I$	$-\Delta Z^{II}$	$\lg K_p^I$	$\lg K_p^{II}$
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.

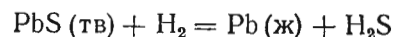
Я. И. Герасимов и Б. П. Беринг [177] проверили эксперимен-

Таблица 141

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
PbS ВОДОРОДОМ

Температура, °C	$K_p$	$\lg K_p$	$\Delta Z^\circ$
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:



$$\Delta H = 19660 - 1,68T - 0,00235T^2 + 0,0674T^3;$$

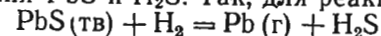
$$\Delta Z^I = 19660 + 3,87T \lg T + 0,00235T^2 - 0,0677T^3 - 26,22T;$$



$$\Delta H = 19756 - 5,98T + 0,00115T^2 + 0,0674T^3;$$

$$\Delta Z^{II} = 19756 + 13,77T \lg T - 0,00115T^2 - 0,0637T^3 - 51,52T.$$

Термодинамические характеристики реакций восстановления PbS водородом можно получить на основании изобарных потенциалов образования PbS и H<sub>2</sub>S. Так, для реакции



$$\Delta Z^{III} = 66305 + 11,815T \lg T + 0,7575 \cdot 10^{-3}T^2 - 72,66T.$$

Вычисленные по этому уравнению величины приведены в табл. 142.

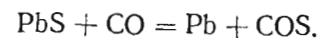
Таблица 142

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И  $\lg K_p$  ДЛЯ  
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ PbS ВОДОРОДОМ  
по уравнению  $\Delta Z^{III}$

Температура, °C	$\Delta Z^\circ$	$\lg K_p$	Температура, °C	$\Delta Z^\circ$	$\lg K_p$
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:  $Q_{850}^\circ = 6900$  кал,  $Q_{903}^\circ = 7300$  кал,  $Q_{950}^\circ = 8700$  кал,  $Q_{1025}^\circ = 48200$  кал,  $Q_{1050}^\circ = 34500$  кал.

8\*

Таблица 143

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
PbS ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Температура, °C	$\lg K_p$	$K_p$	$\Delta Z^\circ$
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:

$$\text{I. } \text{C (аморфн.)} + \text{S}_2 = \text{CS}_2; \quad K_I = \frac{p_{\text{CS}_2}}{p_{\text{S}_2}};$$

$$\text{II. } \text{PbS} + \text{H}_2 = \text{Pb} + \text{H}_2\text{S}; \quad K_{II} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}};$$

$$\text{III. } 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2 + \text{S}_2; \quad K_{III} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{S}_2}}{p_{\text{H}_2\text{S}}^2};$$

$$\text{IV} = \text{I} + 2\text{II} + \text{III};$$

$$\text{C (аморфн.)} + 2\text{PbS} = 2\text{Pb} + \text{CS}_2; \quad K_{IV} = K_I K_{II}^2 \cdot K_{III} = p_{\text{CS}_2}.$$

Для начала заметного выделения  $\text{CS}_2$  (следовательно, восстановления PbS углеродом) они приводят температуру  $1100^\circ\text{C}$ .

## 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  $350^\circ$ .

## Окисление PbS

В различных процессах, происходящих при обжиге PbS, образуются Pb, PbS, PbO, PbSO<sub>4</sub> и SO<sub>2</sub>.

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  $2(\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}) + 3\text{PbS} = 7\text{Pb (ж)} + 5\text{SO}_2$  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  
 $7\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 4(\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbS}) + 4\text{SO}_2$

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{SO}_2}$ атм	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{SO}_2}$ атм	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  
 $2(\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}) + 3\text{PbS} = 7\text{Pb (ж)} + 5\text{SO}_2$

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{SO}_2}$ атм	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{SO}_2}$ атм	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.

Для равновесия  $2(\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}) + 3\text{PbS} = 7\text{Pb}(\text{ж}) + 5\text{SO}_2$

$$\Delta C_p = 7,40 - 38,18 \cdot 10^{-3} T - 10,225 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H = 267410 - 7,40 T - 19,09 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,225 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z = 267410 - 17,04 T \lg T + 19,09 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

$$+ 5,112 \cdot 10^5 T^{-1} - 204,93 T;$$

$$\Delta H_{298} = 27130; \quad \Delta Z^\circ_{298} = 197160.$$

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:

$$\Delta C_p = 20,13 - 47,13 \cdot 10^{-3} T - 8,180 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H = 193300 + 20,13 T - 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,180 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta Z^\circ = 193300 - 46,36 T \lg T + 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

$$+ 4,090 \cdot 10^5 T^{-1} - 56,77 T;$$

$$\Delta H_{298} = 199950; \quad \Delta Z^\circ_{298} = -145550.$$

Характеристика равновесия этой реакции приведена в табл. 146.

ТАБЛИЦА 146

РАВНОВЕСИЕ  
 $10(\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}) + \text{PbS} = 7(\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}) + 4\text{SO}_2$

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{SO}_2}$ атм	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{SO}_2}$ 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:

$$\Delta C_p = 20,13 - 47,13 \cdot 10^{-3} T - 8,180 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H = 192600 + 20,13 T - 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,180 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta Z^\circ = 192600 - 46,36 T \lg T + 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

$$+ 4,090 \cdot 10^5 T^{-1} - 50,34 T;$$

$$\Delta H_{298} = 199250; \quad \Delta Z^\circ_{298} = 146860.$$

Характеристика равновесия этой реакции приведена в табл. 147.

ТАБЛИЦА 147

РАВНОВЕСИЕ

$13(\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}) + \text{PbS} =$   
 $= 10(\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}) + 4\text{SO}_2$  [183]

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{SO}_2}$ атм	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{SO}_2}$ 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

$3(\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}) + \text{PbS} =$   
 $= 13\text{PbO} + 4\text{SO}_2$  [183]

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{SO}_2}$
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]:

$$\Delta C_p = 20,13 - 47,13 \cdot 10^{-3} T^2 - 8,180 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H = 215200 + 20,13 T - 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,180 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z^\circ = 215200 - 46,36 T \lg T + 23,56 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

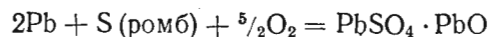
$$+ 4,090 \cdot 10^5 T^{-1} - 69,88 T;$$

$$\Delta H_{298} = 221850; \quad \Delta Z^\circ_{298} = 163640.$$

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:

$$\Delta C_p = -6,75 + 12,76 \cdot 10^{-3} T + 4,692 \cdot 10^5 T^{-2};$$

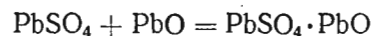
$$\Delta H = -275710 - 6,75 T + 6,38 \cdot 10^{-3} T^2 - 4,692 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z^\circ = -275710 + 15,55 T \lg T - 6,38 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,346 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta H_{298} = -278730;$$

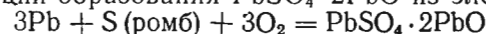
$$\Delta Z_{298}^\circ = -245160.$$

Для реакции образования  $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$  из сульфата свинца и окиси свинца



$$\Delta H_{298} = -7480; \Delta Z_{298}^\circ = -6440; \Delta S_{298} = -3,5.$$

Для реакции образования  $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$  из элементов



$$\Delta C_p = -6,32 + 13,79 \cdot 10^{-3} T + 5,631 \cdot 10^5 T^{-2};$$

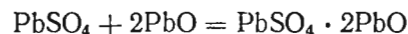
$$\Delta H = -329230 - 6,32 T + 6,90 \cdot 10^{-3} T^2 - 5,631 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z^\circ = -329230 + 14,55 T \lg T - 6,90 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-2,816 \cdot 10^5 T^{-1} + 95,19 T;$$

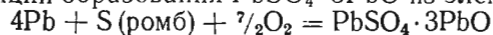
$$\Delta H_{298} = -332390; \Delta Z_{298}^\circ = -291680.$$

Для реакции образования  $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$  из сульфата и окиси свинца



$$\Delta H_{298} = -9150; \Delta Z_{298}^\circ = -7860; \Delta S_{298} = -4,3.$$

Для реакции образования  $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$  из элементов



$$\Delta C_p = -5,89 + 14,82 \cdot 10^{-3} T^2 + 6,570 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H = -382820 - 5,89 T + 7,41 \cdot 10^{-3} T^2 - 6,570 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z^\circ = -382820 + 13,56 T \lg T - 7,41 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$-3,285 \cdot 10^5 T^{-1} + 122,47 T;$$

$$\Delta H_{298} = -386120; \Delta Z_{298}^\circ = -338070.$$

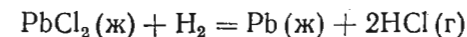
Для реакции образования  $\text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$  из сульфата и окиси свинца  $\text{PbSO}_4 + 3\text{PbO} = \text{PbSO}_4 \cdot 3\text{PbO}$

$$\Delta H_{298} = -10890; \Delta Z_{298}^\circ = -9150; \Delta S_{298} = -5,8.$$

## § 22. РЕАКЦИИ С ХЛОРИДАМИ СВИНЦА

Восстановление  $\text{PbCl}_2$  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  $\text{HCl}$  (г),  $P$  — общее давление газа.

Таблица 149

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
 $\text{PbCl}_2 (\text{ж})$  ВОДОРОДОМ  
(Багдасариан)

Температура, °C	$\Delta Z$	$\lg K_p$	$K_p$
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  $\Delta Z^0$  для реакции  $\text{PbCl}_2(\text{ж}) + \text{H}_2 = \text{Pb}(\text{ж}) + \text{HCl}$ , составленное из уравнений  $\Delta Z^0$  реакций образования  $\text{PbCl}_2(\text{ж})$  и  $\text{HCl}$ , 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  $\text{PbCl}_2(\text{ж})$  водородом следующие:

$t, ^\circ\text{C}$	400	500	600	700	800	900	1000
$\Delta Z^0$	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 $\text{PbCl}_2$ окисью углерода

Белладен, Ноли и Соммарива [190] нашли, что суммарная реакция восстановления  $\text{PbCl}_2$  окисью углерода соответствует уравнению:



Таблица 152  
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ  
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
 $\text{PbCl}_2$  ОКИСЬЮ  
УГЛЕРОДА

Температура $^\circ\text{C}$	$K_p$
650	$0,52 \cdot 10^{-2}$
700	$0,72 \cdot 10^{-2}$
750	$0,98 \cdot 10^{-2}$

откуда

$$K_p = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}}}.$$

Найденные ими экспериментально значения  $K_p$  при разных температурах приведены в табл. 152.

В действительности схема реакции несколько сложнее: при указанных температурах  $\text{CO}$  отчасти распадается на  $\text{C}$  и  $\text{CO}_2$ , последняя в свою очередь на  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ , реагирующие с  $\text{MeCl}_2$ :



откуда можно полагать, что реакция восстановления хлорида металла окисью углерода сводится в конечном итоге к восстановлению окисла металла. Можно получить уравнение  $\Delta Z^0$  для реакции  $\text{PbCl}_2(\text{ж}) + \text{CO} = \text{Pb}(\text{ж}) + \text{COCl}_2$  путем использования уравнений  $\Delta Z^0$  для реакции  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$

$$\Delta Z^0_{\text{II}} = -27106 + 34,07 T$$

и  $\Delta Z^0_{\text{III}}$  для реакции  $\text{Pb}(\text{ж}) + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2(\text{ж})$

$$\Delta Z^0_{\text{III}} = -90200 - 27,91 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 121,23 T.$$

$$\Delta Z^0_{\text{I}} = \Delta Z^0_{\text{II}} - \Delta Z^0_{\text{III}} = 63094 + 27,91 T \lg T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 - 87,16 T.$$

Из этого уравнения получаем:

$t, ^\circ\text{C}$	650	700	750
$\Delta Z^0_{\text{I}}$	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  $\alpha\text{-Sn}$  ( $M=118,7$ ) имеет структуру типа  $A_4$  — кубическая (типа алмаза). Количество атомов в элементарной ячейке 8. Параметр решетки  $a=6,4912\text{Å}$  [282].

Обычное белое олово  $\beta\text{-Sn}$ , устойчивое выше  $18^\circ$ , имеет структуру типа  $A_5$  — тетрагональная. Количество атомов в элементарной ячейке 4. Параметры решетки при  $20^\circ\text{C}$ :  $a_0=5,819 \text{Å}$ ,  $c_0=3,1753 \text{Å}$ . Ромбическое олово  $\text{Sn}(\gamma)$  устойчиво выше  $161^\circ$ . Матуюма оспаривает существование  $\text{Sn}(\gamma)$ . 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  $15^\circ\text{C}$ :  $5,8466 \text{ г/см}^3$  для  $\alpha\text{-Sn}$  и  $7,2984 \text{ г/см}^3$  для  $\beta\text{-Sn}$ .

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  $250$ — $550^\circ\text{C}$ , 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  $231,9^\circ\text{C}$  ( $505,1^\circ\text{K}$ ).

Температура плавления олова в зависимости от давления определяется уравнением [58]  $t=230,61+0,003275 P$ .

Таблица 153

## ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО ОЛОВА

Температура °C	Плотность г/см <sup>3</sup>	Литератур- ный источник	Температура °C	Плотность г/см <sup>3</sup>	Литератур- ный источник	Температура °C	Плотность г/см <sup>3</sup>	Литератур- ный источник
232	{ 6,988	[12, 40]	450	6,81	[42, 43]	800	{ 6,69	[40]
250	{ 6,986	[44]	480	7,003	[13]		{ 6,637	[41]
270	{ 6,982	[41]	500	6,814	[41]		{ 6,61	[42, 43]
300	{ 6,957	[44]	600	{ 6,77	[40]	900	{ 6,578	[41]
320	{ 6,91	[42, 43]		{ 6,755	[41]		{ 6,55	[42, 43]
350	{ 6,943	[41]		{ 6,73	[42, 43]		{ 6,56	[40]
400	{ 6,25	[32]	700	{ 6,695	[41]	1000	{ 6,49	[42, 43]
	{ 6,87	[42, 43]		{ 6,67	[42, 43]	1100	{ 6,43	[42, 43]
	{ 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

Темпера- тура, °C	Давление мм рт. ст.	Метод	Год	Литера- турный источник
730	0,0,142	В вакууме 1 · 10 <sup>-6</sup> мм	1948	[63]
812	0,0,751			
880	0,0,173			
890	0,0,232			
940	0,0,301			
977	0,0,56	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			
1151	0,00192			
1155	0,0031			
1215	0,00597			

Продолжение табл. 154

Темпера- тура, °C	Давление мм рт. ст.		Год	Литера- турный 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			
1660	10	Вычислено	1934	[287]
1727	46	По Кнудсену	1917	[65]
1850	50	Вычислено	1934	[287]
1827	78	По Кнудсену	1917	[65]
1940	100	Вычислено	1910—1912	[67—70]
1970	101	Точки кипения	1919	[71]
2005	126	Точки кипения; измерено опти- ческим пирометром	1919	[67—70]
2045	178	То же	1919	[71]
2100	262			
2160	372			
2190	485	» »	1919	[72]
2195	502			
2200	760			
2218	760	Точки кипения	1908	[73]
2260	760	Вычислено	1920	[74]
2270	755	То же	1917	[71]
		Точки кипения; измерено опти- ческим 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 °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	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	
$\lg P_{\text{мм}} = -19050 T^{-1} + 8,22$	[76]
Жидкое олово	
$\lg P_{\text{мм}} = -18680 T^{-1} + 7,5$	[76]
$\lg P_{\text{мм}} = -14444 T^{-1} + 5,20$	[77]
$\lg P_{\text{мм}} = -15100 T^{-1} + 8,83$	[65]
$4,571 \lg P_{\text{мм}} = K - \frac{\varphi^*}{T}$	[78]
$\lg P_{\text{мм}} = \frac{-\Delta Z_T^0}{4,57 T} + 2,88^{**}$	[62]
$\lg P_{\text{мм}} = -16630 T^{-1} + 9,323$	[138]
$\lg P_{\text{мм}} = -15500 T^{-1} - \lg T + 11,5$	[289]

\*  $\varphi$  — 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, °K	Теплоемкость		Год	Литературный источник	Температура, °K	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	1914	[80]
52,3	—	2,80			256,4	—	5,88		
59,3	—	3,14			264,3	—	5,89		
69,5	—	6,7			273,0	—	5,90		
79,8	0,0319	3,80	1914	[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, °K	Теплоемкость		Год	Литературный источник	Температура, °K	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	—	0,316			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	1923	[79]	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	1913	[85]
72,39	—	4,64	1923	[81]	273,2	0,0536	6,38		
75,11	—	4,74			286,3	0,0528	6,27	1924	[79]
77,71	—	4,83	1914	[80]	288,1	—	—	1914	[80]
79,8	0,0390	4,64			291,2	0,0523	6,40	1900	[87]
80,00	—	4,87	1923	[81]	298	0,0548	6,50	1923	[81]
80,34	—	4,88			301,2	0,0541	6,44	1914	[83]
84,00	—	4,98	1923	[81]	333,2	—	6,57	1903	[84]
86,36	0,0422	5,01			348,2	0,0671	7,37	1926	[90]
87,3	—	4,87	1914	[80]	371,2	0,0569	6,77	1913	[85]
88,9	—	5,07			373,2	0,0564	6,71	1900	[87]
90,00	—	5,11	1923	[82]	373,2	0,0641	7,60	1926	[90]
91,26	—	5,15			423,2	0,0681	8,08		
92,5	0,0439	5,21	1924	[79]	448,2	0,0740	8,79	1916	[88]
93,56	—	5,17	1923	[81]	505,7	0,0589	7,0		
94,8	—	5,07	1914	[80]	505,2	0,0662	7,88		

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	атом- ная				удельная	атом- ная		
505	0,0615	7,32	[1919]	[89]	523	0,061	7,24	[1959]	[284]
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		
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		
166	0,0650	250	0,0600
185	0,0640	300	0,0592
		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. Бартенев 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	удель- ная	атом- ная			от	до	удель- ная	атом- ная		
—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, °C	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: $c_p = 0,061293 - 0,024209 482t + 0,0163 998t^2$	1886	[118, 119, 91]
Твердое: $c_p = 0,05 + 0,044 t$	1855	[120]
Жидкое: (237,8—1100 °C): $c_p = 6,829 \cdot 10^{-3} + 2,99 \cdot 10^{-5} T + 1,639 \cdot 10^{-8} T^2$	1933	[121]
Белое олово твердое (0—203 °C): $c_p = 0,05393 + 0,2285 \cdot 10^{-4} t + 0,45111 \cdot 10^{-7} t^2$	1932	[122]
Твердое (273,1—504,9 °K): $c_p = 5,05 + 4,80 \cdot 10^{-3} T$	1934	[92]

Продолжение табл. 164

Уравнение и пределы применения	Год	Литературный источник
Жидкое (504,9—1273 °K): $c_p = 6,6$	1934	[92]
Твердое (298,1 — $T_{пл}$ ): $c_p = 5,04 + 4,5 \cdot 10^{-3} T$	1950	[34]
Жидкое (231,9—1088 °C): $c_p = 7,12 - 3,42 \cdot 10^{-3} (t - 260,1) + 4,41 \cdot 10^{-6} (t - 260,1)^2$	1943	[291]
Твердое (0—231,9 °C): $c_p = 6,34 + 0,352 \cdot 10^{-2} t^2$	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 °K) $c_p = 7,3$	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 °C	Теплота превращения кал/г-атом	Автор	Литературный источник
Sn (α) ↔ Sn (β)	Комнатная	1133,6	Мейер	[142]
Sn (α) ↔ Sn (β)		532	Бронстед	[80]
Sn (α) ↔ Sn (β)		535±8	Иванович	[296]
		(при 292 °K)		
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	Кубашевский и Эванс	[34]
Sn (α) ↔ Sn (β)	25	550±80		[289]

Бронстед [80], используя свои данные по теплоемкостям модификаций олова и теплоте превращения, составил уравнение для теплоты превращения  $\text{Sn}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Sn}(\beta)$ :

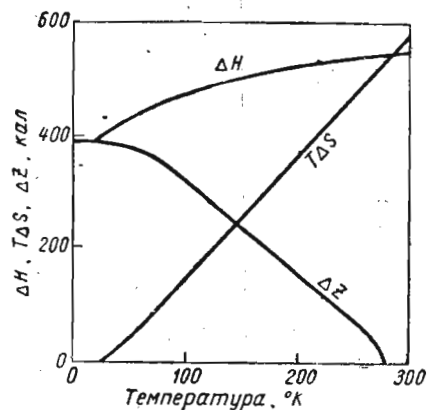
$$Q_P = 332,4 + 1,365 T - 4,37 \cdot 10^{-3} T^2 + 9,72 \cdot 10^{-6} T^3 - 8 \cdot 10^{-9} T^4.$$


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
$1,72 \pm 0,1$	Келли	[136]
1,71	Брицке, Капустинский и др.	[35]
1,69	Россини и др.	[33]
$1,69 \pm 0,03$	Кубашевский и Эванс	[34, 289]

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  $\Phi'$  и  $\Phi''$ 

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	$H_T - H_{298,16}$
Твердое олово		Жидкое олово		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		
150	5,50	6,52	5,97	8,12		
200	5,88	8,32	6,24	9,91	1924	[79]
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	$S_T^0$ э. е.	Теплота и изобарный потенциал перехода из исходного состояния	
				$\Delta H^0$ кал/г-атом	$\Delta Z^0$ 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. Карапетянц [295] рассчитал по своему уравнению  $\Delta Z_{298}^0 \approx A \Delta H_{298}^0 + B$  для газообразного олова  $\Delta Z_{298}^0 = 62,72 \text{ ккал/г-атом}$ .

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  $\Delta C_p$  постоянно. Для вычисления  $Q_p$  и  $\Delta Z$  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

$T, ^\circ\text{K}$	$Q_p$	$\Delta Z^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$Q_p$	$\Delta Z^\circ$
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] По Кубашевскому и Эвансу [34] То же
$\text{Sn}(\beta) \rightleftharpoons \text{Sn}(\gamma)$	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	$1,84 \pm 0,28$	

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  $\Phi'$  и  $\Phi''$ . Рассчитанные нами (по приведенным выше величинам энтальпии и энтропии) функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$  для белого олова приведены в табл. 174.

Таблица 174

ФУНКЦИИ  $\Phi'$  И  $\Phi''$  ДЛЯ БЕЛОГО ОЛОВА, кал/г·атом·град

$T, ^\circ\text{K}$	$\Phi'$	$\Phi''$	$T, ^\circ\text{K}$	$\Phi'$	$\Phi''$	$T, ^\circ\text{K}$	$\Phi'$	$\Phi''$
<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	<i>Жидкое</i>			1000	16,02	17,56
350	7,96	12,38				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 $\text{SnS}$

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления и кипения

Молекулярный вес  $\text{SnS}$  равен 150,77.

Тип структуры  $\text{B}_{29}$  [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/см<sup>3</sup> [2], для температуры плавления 880° С [2, 33, 34] и для температуры кипения 1230° С [2].

## Давление насыщенного пара

Давление насыщенного пара  $\text{SnS}$ , 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 наибо-

лее надежными. В пределах от 936 до 1084° К давления насыщенного пара SnS, полученные Бенуни, Цейдлером и Ричардсом, описываются уравнением:

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{10470}{T} + 7,088.$$

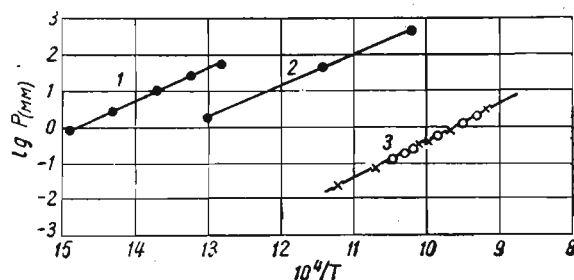


Рис. 2. Давление насыщенного пара SnS по данным различных авторов:  
1 — Клайр, Шиблер, Солет [303]; 2 — Хизао [304];  
3 — Ричардс [302], Бенуни и Цейдлер [301]

Экстраполируя это уравнение, Ричардс рассчитал для SnS температуру кипения, равную  $1210 \pm 5^\circ \text{C}$ .

Кубашевский и Эванс [289] рекомендуют уравнение  $\lg P_{\text{мм}} = -10460T^{-1} + 9,97$  и температуру кипения  $1200^\circ$ .

Таблица 175

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СУЛЬФИДА ОЛОВА

Температура °C	$\lg P_{\text{мм}}$	Год	Литератур- ный источник	Температура °C	$\lg P_{\text{мм}}$	Год	Литератур- ный 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 $\Phi''$

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

$$C_p = 8,53 + 7,48 \cdot 10^{-3} T + 0,9 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (2\%; 298 - 875^\circ \text{K});$$

$$C_p = 9,78 + 3,74 \cdot 10^{-3} T \quad (1\%; 875^\circ - T_{\text{пл}}).$$

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 тем- ператур, °C	Теплоемкость		Год	Литератур- ный 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		
80—952	0,119	17,90	1958	[305]

Таблица 177

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ SnS

Температура °C	Теплоемкость		Год	Литератур- ный 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

$$H_T - H_{298} = 9,38T + 3,70 \cdot 10^{-3} T^2 - 3126 \quad (5\%; 298 - 1000^\circ \text{K}).$$

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:

$$H_T - H_{298,15} = 8,53 T + 3,74 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,90 \cdot 10^5 T^{-1} - 2540 \quad (0,2\%; 298 - 875^\circ \text{K});$$

$$H_T - H_{298,15} = 9,78 T + 1,87 \cdot 10^{-3} T^2 - 2180 (0,2\%; 875 - 1153^\circ \text{K});$$

$$H_T - H_{298,15} = 17,90 T - 1510 (0,2\%; 1153 - 1250^\circ \text{K}).$$

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	$S_T - S_{298}$	$S_T^\circ$
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  $\Phi''$   
ДЛЯ СЕРНИСТОГО ОЛОВА

T, °K	$\Phi''$
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  $\Phi''$ . В табл. 181 приведены значения функции  $\Phi''$  для сернистого олова, вычисленные из данных Келли [140] по энтальпии и энтропии SnS.

Теплота превращения и плавления, энтальпия  
и энтропия газообразного SnS

Опп и Христенсен [305] обнаружили при 875° С превращение из низкотемпературной ( $\alpha$ ) в высокотемпературную ( $\beta$ ) 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. Опп 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:

$$\lg P_{\text{S}_2} = -\frac{15430}{T} + 8,10.$$

Графически температурная зависимость давления диссоциации SnS представлена в книге А. Н. Вольского [160].

Таблица 183  
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ SnS

Температура °К	Давление диссоциации	$\lg P_{\text{ат}}$	Литературный источник
783	0,0 <sub>10</sub> 1219	-10,914	158
788,2	0,0 <sub>10</sub> 174	-10,76	157
882	0,0 <sub>10</sub> 1706	-9,368	159
903,2	0,0 <sub>10</sub> 640	-9,2	157
980	0,0 <sub>10</sub> 2032	-7,692	158
1096	0,0 <sub>10</sub> 1137	-5,944	158
1196	0,0 <sub>10</sub> 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:

$t, ^\circ\text{C}$	510	609	707	823	923
$\Delta Z, \text{ ккал/моль}$	-78 100	-75 560	-68 900	-59 520	-49 540

М. Х. Карапетьянц [295] рассчитал стандартный изобарный потенциал образования  $\Delta Z_{298}^\circ = -18\,240 \text{ ккал/моль}$ . Ричардс [302] из констант равновесия при восстановлении SnS водородом рассчитал  $\Delta Z_{298}^\circ = -24\,190 \pm 700 \text{ ккал/моль}$ .

Россини и др. [33] рекомендуют  $\Delta Z_{298}^\circ = -19\,700 \text{ ккал/моль}$ .

### § 25. ДВУСЕРНИСТОЕ ОЛОВО SnS<sub>2</sub>

#### Кристаллическая структура, плотность и теплоемкость

Молекулярный вес 182,83 [309]. Тип структуры [1, 299] С<sub>6</sub>. Количество молекул в элементарной ячейке 1. Параметры решетки:  $a = 3,639 \text{ нм}$ ;  $c = 5,868 \text{ нм}$ .

Плотность. Данные различных авторов [144, 145, 147], определявших плотность SnS<sub>2</sub>, колеблются в пределах 4,42—4,60 г/см<sup>3</sup>. Рекомендованное значение плотности 4,51 г/см<sup>3</sup> [2].

Теплоемкость. По данным Реньо [154], средняя теплоемкость SnS<sub>2</sub> в пределах 12—85° С составляет 0,1193 ккал/г·град, или 21,85 ккал/моль·град.

Истинная теплоемкость SnS<sub>2</sub> при низких температурах приведена в табл. 184.

Таблица 184

#### ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ SnS<sub>2</sub> [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:

$$C_p = 20,5 + 4,00 \cdot 10^{-3} T \quad (273 - 873^\circ\text{K}).$$

Кубашевский и Эванс [289] рекомендуют уравнение

$$C_p = 15,51 + 4,20 \cdot 10^{-3} T \quad (2\%; 298 - 1000^\circ\text{K}).$$

#### Диссоциация, теплота и изобарный потенциал образования SnS<sub>2</sub>. Энтальпия и энтропия SnS<sub>2</sub>. Функции $\Phi'$ и $\Phi''$

Диссоциация, теплота и изобарный потенциал образования SnS<sub>2</sub>. По данным И. С. Волинского и Н. Н. Севрюкова [163], при диссоциации SnS<sub>2</sub> последовательно образуются Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и SnS; при этом температуры начала диссоциаций следующие: для  $2\text{SnS}_2 \rightleftharpoons \text{Sn}_2\text{S}_3 + \frac{1}{2}\text{S}_2 - 520^\circ\text{C}$ , для  $\text{Sn}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons 2\text{SnS} + \frac{1}{2}\text{S}_2 - 640^\circ\text{C}$ .

Давление диссоциации высших сульфидов олова измерялось Я. И. Герасимовым, Е. В. Кругловой и Н. Д. Розенблум [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  $S_2$  при термической диссоциации  $SnS_2$ :

$t, ^\circ\text{C}$	350	400	450	500
$\lg P_{S_2} \text{ (мм)}$	-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  $SnS_2$ :

$$\Delta H_{298}^\circ = -40,0 \pm 4,0 \text{ ккал/моль}.$$

Энтальпия и энтропия  $SnS_2$ . Опп и Христенсен [305] по своим данным составили уравнение энтальпии  $SnS_2$ :

$$H_T - H_{298} = 15,51 \cdot T - 2,10 \cdot 10^{-3} T^2 - 4800 \text{ (0,2\%; } 298 - 1000^\circ\text{K)}.$$

Вычисленные по этому уравнению энтальпии, а также энтропии  $SnS_2$   $S_{298}^\circ$  принимается равной 20,9 по Кингу и Тодду [306]) приведены в табл. 185.

Таблица 185

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ  $SnS_2$ 

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$ кал/моль	$S_T - S_{298}$ кал/моль·град	$S_T^\circ$ 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  $\Phi''$  для  $SnS_2$ ,  
кал/моль·град

$T, ^\circ\text{K}$	$\Phi''$
400	21,57
600	24,37
800	27,15
1000	29,82

Функция  $\Phi''$  для двусернистого олова. Рассчитанные по данным табл. 185 значения функции  $\Phi''$  представлены в табл. 186.

§ 26. ОКИСЬ ОЛОВА  $SnO$ 

Кристаллическая структура, плотность, давление пара

Молекулярный вес 134,70 [309]. Тип структуры  $B_{10}$ , тетрагональная [164, 299]. Число молекул, приходящихся на ячейку, 2. Параметры решетки при  $20^\circ\text{C}$ :  $a = 3,796 \text{ кХ}$ ;  $c = 4,816 \text{ кХ}$ .

Данные о плотности окиси олова [165—168] колеблются в пределах 5,959—6,60 г/см<sup>3</sup>. Рекомендуемое значение плотности  $SnO$ —6,446 г/см<sup>3</sup> (по М. П. Славинскому [3]).

По данным Мотта [55], температура кипения  $SnO$  составляет  $1000^\circ$ . 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  $SnO_2$  и  $Sn$  (табл. 187) и описал его уравнением:

$$\lg P_{(мм)} = -15217 T^{-1} - 1,91 \lg T - 0,062 \cdot 10^{-3} T + 0,16 \cdot 10^5 T^{-2} + 17,63.$$

Бруер [170] для окиси олова в смеси с  $SnO_2$  и  $Sn$  дает следующие значения давления насыщенного пара  $SnO$ :

$T, ^\circ\text{K}$	1300	1800
$P, \text{ ат}$	$10^{-3}$	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  $1425^\circ\text{C}$  [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  $298$ — $1273^\circ\text{K}$  и рекомендуется в современных справочниках с точностью 5%.

10 Я. И. Герасимов и др.

Таблица 187  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $SnO$   
[208]

Температура		$\lg P_{(мм)}$
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$	
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  $\Delta H_{298}^\circ = -68 350 \pm 50$ . У него даны значения  $\Delta H$  до 1300° К. У Бруера и Мاستика [239] дана таблица для теплоты образования от 298 до 2000° К. Рекомендованные значения для теплоты образования окиси олова (в ккал/моль):

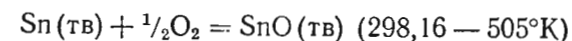
Россини и др. [33]	68,4
Брицке, Капустинский и др. [35]	67,9
Кубашевский и Эванс [289]	68,4 ± 0,3

Энтропия образования SnO. Приняв для энтропий Sn (β) и O<sub>2</sub> величины  $S_{298} = 12,3$  и  $S_{298} = 49,2$  (Льюис) и для энтропии SnO величину 13,5, получаем для энтропии образования  $\Delta S = -23,4$ .

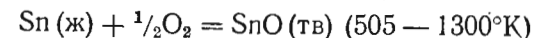
Изобарный потенциал образования SnO. Результаты вычислений у различных авторов колеблются в пределах минус 61 332—63 321 кал/моль [121, 174, 255, 313, 295]. По Хэмфри и О'Бриен [327] для SnO  $\Delta Z_{298}^\circ = -61 400 \pm 600$ . Рекомендованные значения  $\Delta Z^0$  (в ккал/моль):

Россини и др. [33]	-61,5
Бруер [170]	-62,1

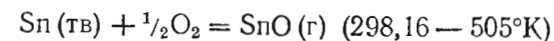
Коулин [313], используя величины теплот образования, полученные в работах других авторов, и результаты измерений равновесия, составил следующие уравнения для изобарного потенциала образования SnO:



$$\Delta Z_1^\circ = -68600 - 3,57 T \lg T + 1,65 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,10 \cdot 10^5 T^{-1} + 32,59 T;$$



$$\Delta Z_2^\circ = -69670 + 3,06 T \lg T - 1,50 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,10 \cdot 10^5 T^{-1} + 18,39 T;$$



$$\Delta Z_3^\circ = -1000 - 0,97 T \lg T + 3,24 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,32 \cdot 10^5 T^{-1} - 17,41 T;$$



$$\Delta Z_4^\circ = -2070 + 5,66 T \lg T + 0,09 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,32 \cdot 10^5 T^{-1} - 31,62 T.$$

Вычисленные по этим уравнениям величины  $\Delta Z_T^\circ$  приведены в табл. 190.

Таблица 190  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{SnO}$  [313], ккал

Температура, °K	$-\Delta Z_1^\circ$	$-\Delta Z_2^\circ$	$-\Delta Z_3^\circ$	$-\Delta Z_4^\circ$	Температура, °K	$-\Delta Z_1^\circ$	$-\Delta Z_2^\circ$	$-\Delta Z_3^\circ$	$-\Delta Z_4^\circ$
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 $\text{SnO}_2$

**Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, давление паров, коэффициент расширения**

Молекулярный вес  $\text{SnO}_2$  равен 150,7 [309]. Тип структуры  $C_4$ . На элементарную ячейку приходится 2 молекулы. Координационное число 11. Параметры решетки при 20° C:  $a = 4,737 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,185 \text{ \AA}$ .

Плотность. Величины плотности двуокиси олова различного происхождения, определенные многочисленными авторами при разных условиях [144, 175—195], колеблются в пределах 6,160—7,044 г/см<sup>3</sup>.

Для металлургических расчетов плотность двуокиси олова, полученной прокаливанием (аморфной) можно принимать равной 7,0096 г/см<sup>3</sup>, а плотность касситерита (кристаллического) — 6,95 г/см<sup>3</sup> [3].

Температура плавления. Согласно данным Н. Н. Мурача [196], двуокись олова при нагревании в циркононом тигле до 1750° еще не плавится, а лишь спекается. Н. Н. Мурач считает, что температура плавления  $\text{SnO}_2$  составляет около 2000°. По данным Сильвермана и др. [315], касситерит плавится при температуре 1625°.

Давление насыщенного пара. Полученные Файзером [314] давления пара  $\text{SnO}_2$  представлены графически на рис. 3.

Обработав данные Файзера, В. К. Веселовский [208] составил уравнение

$$\lg P_{(\text{мм})} = -28800 T^{-1} + 16,5.$$

Коэффициент расширения  $\text{SnO}_2$ . По М. А. Славинскому [3] коэффициент линейного расширения кристаллической двуокиси олова равен  $\alpha = 4 \cdot 10^{-6}$ .

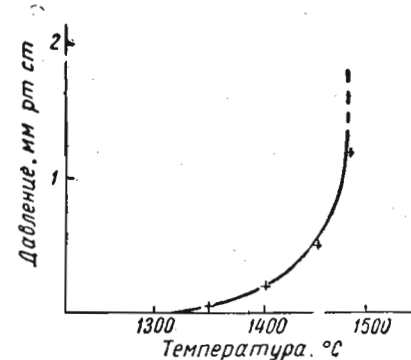


Рис. 3. Давление насыщенного пара  $\text{SnO}_2$  по Файзеру [314]

**Теплоемкость, теплота превращения и плавления, энтропия, энтальпия и функция  $\Phi$**

Теплоемкость. Истинная и средняя теплоемкости двуокиси олова приведены в табл. 191 и 192.

Таблица 191  
ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{SnO}_2$

Температура, °K	Молярная 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° K (по Миллару),  $C_p = 17,40$  для 1000° K и  $C_p = 18,45$  для 1500° K (оба последних значения — из высокотемпературных измерений авторов),

Таблица 192  
СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{SnO}_2$

Пределы температур, °C	Теплоемкость		Год	Литературный источник
	удельная	молярная		
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  $\text{SnO}_2$  от температуры:

$$C_p = 17,874 + 1,929 \cdot 10^{-3} T - 4,649 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (2\%, 273 - 1496^\circ \text{K}).$$

Келли [140], исходя из более поздних данных по высокотемпературным свойствам металлов и их соединений, предлагает уравнение

$$C_p = 17,66 + 2,40 \cdot 10^{-3} T - 5,16 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (3\%, 298 - 1500^\circ \text{K}).$$

Это уравнение рекомендуют Кубашевский и Эванс [289].

Теплоты полиморфных превращений  $\text{SnO}_2$ . Лященко [206] указывает на полиморфные превращения двуокиси олова: первое — при  $703^\circ \text{K}$ , второе — при  $813^\circ \text{K}$ . Согласно этим данным Брикке, Капустинский и др. [35] рекомендуют следующие значения теплот превращений: для  $703^\circ \text{K}$   $\Delta H^0 = -0,45$  ккал/моль; для  $813^\circ \text{K}$   $\Delta H^0 = -0,30$  ккал/моль.

Россини и др. [33] указывают лишь на первое превращение, причем дают для него более низкую температуру  $683^\circ \text{K}$ . Вычисленные ими  $\Delta H^0_{683} = -0,45$  ккал/моль и  $\Delta S^0_{683} = -0,66$  ккал/моль.

Славинский [3] приводит тепловой эффект превращения двуокиси олова из аморфного состояния в кристаллическое:

$$\text{SnO}_2(\text{аморф}) = \text{SnO}_2(\text{крист}) - 1700 \text{ кал.}$$

Теплота плавления. Френкель и Снпишский [205] определили теплоту плавления двуокиси олова, равной 1660 ккал/моль. Это значение соответствует температуре плавления  $1625^\circ \text{C}$ . Поскольку, согласно новым данным, температура плавления  $\text{SnO}_2$  более высокая, теплота плавления, видимо, должна иметь другое значение.

Энтальпия. Келли [140] предложил следующее уравнение для энтальпии  $\text{SnO}_2$ :

$$H_T - H_{298,16} = 17,66 T + 1,20 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,16 \cdot 10^5 T^{-1} - 7103.$$

$$H_T - H_{298,16} = 17,66 T + 1,20 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,16 \cdot 10^5 T^{-1} - 7103.$$

$$\cdot 10^{-3} T^2 + 5,16 \cdot 10^5 T^{-1} - 7103.$$

Вычисленные Келли по этому уравнению значения энтальпии приведены в табл. 193.

Таблица 193  
ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{SnO}_2$  [140],  
кал/моль

$T, ^\circ \text{K}$	$H_T - H_{298}$	$T, ^\circ \text{K}$	$H_T - H_{298}$
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  $\text{SnO}_2$  в интервале  $71 - 290^\circ \text{K}$  Келли [156] принимает величину стандартной энтропии двуокиси олова, равной  $S^0_{298,16} = 12,5 \pm 0,3$ . При этом  $S^0_{70,8} = 1,38$ . Эта величина рекомендуется современными справочниками (Брикке, Капустинский и др. [35], Россини и др. [33]).

Платтеев и Мейер [311] из равновесий рассчитали  $S^0_{298} = 11,6$  и из давления пара  $S^0_{298} = 11,1$ .

Келли [140] рассчитал энтропию двуокиси олова при различных температурах, исходя из своего уравнения теплоемкости для  $\text{SnO}_2$  (см. табл. 194). Эти данные хорошо сходятся с значениями энтропии  $\text{SnO}_2$ , рассчитанными В. К. Веселовским [208] по уравнению теплоемкости  $\text{SnO}_2$ , предложенному Капустинским, Зильберманом и Веселовским [202].

Функция  $\Phi''$ . Вычисленные нами значения функции  $\Phi''$  для двуокиси олова (по данным табл. 193 и 194) приведены в табл. 195.

Функция  $\Phi''$  для  $\text{SnO}_2$ ,  
кал/моль · град

$T, ^\circ \text{K}$	$\Phi''$	$T, ^\circ \text{K}$	$\Phi''$	$T, ^\circ \text{K}$	$\Phi''$	$T, ^\circ \text{K}$	$\Phi''$
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 $\text{SnO}_2$

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  $\text{SnO}_2$   $\Delta H^0_{298} =$

Таблица 194  
ЭНТРОПИЯ ДВУОКИСИ ОЛОВА [140]  
кал/моль · град

$T, ^\circ \text{K}$	$S^0_T - S^0_{298}$	$S^0_T$	$T, ^\circ \text{K}$	$S^0_T - S^0_{298}$	$S^0_T$
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

Таблица 195

$= -138\,800 \pm 150$ . У Коулина дана таблица  $\Delta H_T^0$  до  $2000^\circ \text{ К}$ . Для металлургических расчетов теплоту образования  $\text{SnO}_2$  можно принимать равной  $138,7 \text{ ккал/моль}$  [289].

Приняв для теплоемкости Sn и  $\text{SnO}_2$  уравнения Келли, для  $\Delta H_{298}$  число  $-138500 \text{ кал}$  и для теплоты плавления олова величину  $1720 \text{ кал/моль}$ , Ланге [204] составил следующие уравнения для теплот образования:

Таблица 196

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{SnO}_2$   
при различных температурах, кал

Температура, $^\circ \text{C}$	$-Q_{P,1}$	$-Q_{P,2}$
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 $\text{SnO}_2$

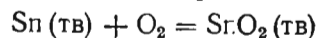
Энтропия образования  $\text{SnO}_2$ . Для реакции  $\text{Sn(тв)} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2(\text{тв})$  Ланге [204], исходя из стандартных энтропий металла, кислорода и двуокиси, принимает  $\Delta S_{298} = -49,06 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Изобарный потенциал образования  $\text{SnO}_2$ . Для реакции образования  $\text{SnO}_2$  из твердого олова и газообразного кислорода при комнатной температуре изобарный потенциал вычислен Милларом и Майером. Из теплового эффекта и абсолютных энтропий (Миллар [171])  $\Delta Z_{298} = -123\,540 \text{ кал/моль}$ . Из электродвижущих сил (Майер [174])  $\Delta Z_{298} = -123\,200 \pm 400 \text{ кал/моль}$ .

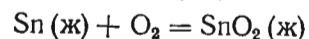
По формуле типа  $\Delta Z_{298}^0 \approx \Delta H_{298}^0 + B$  (М. Х. Карапетьянц [295])  $\Delta Z_{298}^0 = -125\,560 \text{ кал/моль}$ . Вычисленный из равновесий (Платтеев и Мейер [311])  $\Delta Z_{298}^0 = -123\,900 \pm 100 \text{ кал/моль}$ . По Хэмфри и О'Бриен [327]  $\Delta Z_{298}^0 = -124\,250 \pm 250$ .

Рекомендованные значения изобарного потенциала образования  $\text{SnO}_2$ :  $\Delta Z_{298} = -124,2 \text{ ккал/моль}$ . (Россини и др. [33]),  $\Delta Z_{298} = -123,8 \text{ ккал/моль}$  (Ланге [204]).

Ланге [204], исходя из выведенных им уравнений для теплот образования  $\text{SnO}_2$  и данных по равновесию  $\text{SnO}_2 + 2\text{CO}$  и  $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2$  (см. гл. VI), предложил следующие уравнения изо-



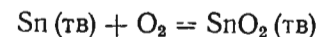
$$Q_{P,1} = -138920 + 0,62 T + 0,30 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,64 \cdot 10^5 T^{-1};$$



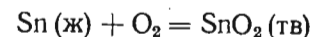
$$Q_{P,2} = -140470 - 0,93 T + 2,70 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,64 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

В табл. 196 представлены вычисленные по этим уравнениям значения для теплот образования  $\text{SnO}_2$ .

барных потенциалов образования  $\text{SnO}_2$  в зависимости от температуры:



$$\Delta Z_1^* = 138920 - 1,43 T \lg T - 0,30 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,32 \cdot 10^5 T^{-1} - 53,74 T;$$



$$\Delta Z_2^* = -140470 + 2,14 T \lg T - 2,70 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,32 \cdot 10^5 T^{-1} + 48,36 T.$$

В табл. 197 приведены вычисленные по этим уравнениям значения  $\Delta Z_T^0$  для двуокиси олова. С ними хорошо сходятся величины  $\Delta Z_T^0$ , рассчитанные по уравнениям, выведенным Коулином [313].

Давление диссоциации  $\text{SnO}_2$ . Давление диссоциации может быть вычислено из изобарного потенциала образования  $\text{SnO}_2$ :

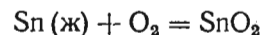


Таблица 197

ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ  
ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{SnO}_2$   
[204], кал/моль

Температура, $^\circ \text{C}$	$-\Delta Z_1^*$	$-\Delta Z_2^*$
25	123880	124620
100	120360	120360
200	116340	114530
400	105680	104990
600	95490	94880
800	86900	86540
1000	76580	74820

Ниже приведено давление диссоциации  $\text{SnO}_2$ , вычисленное из величин  $\Delta Z$ , полученных по уравнению Ланге:

Температура, $^\circ \text{C}$ . . . . .	600	800	1000
$\lg p_{\text{O}_2} \text{ (ат.)}$ . . . . .	-23,83	-17,62	-12,81

При комнатной температуре давление диссоциации  $\text{SnO}_2$  с образованием твердого олова равно  $3,24 \cdot 10^{-91} \text{ ат}$  (вычислено из изобарного потенциала образования  $\text{SnO}_2$  Миллара и Майера).

По вычислениям из рекомендованных величин  $\Delta Z_{298}$  получаем следующие давления диссоциации  $\text{SnO}_2$  при  $298^\circ \text{ К}$  (в ат.):

Россини и др. [33] . . . . .	$6,61 \cdot 10^{-92}$
Ланге [204] . . . . .	$1,32 \cdot 10^{-91}$

А. Н. Вольский [160] на основе обобщения данных различных авторов составил график зависимости давления диссоциации  $\text{SnO}_2$  от температуры.

Более поздние расчеты Капустинского и Грановской [207] дают меньшие значения давления диссоциации, а именно:

Температура, $^\circ \text{C}$ . . . . .	600	800	1000	1200
$p_{\text{O}_2} \text{ (ат.)}$ . . . . .	$1,455 \cdot 10^{-40}$	$1,026 \cdot 10^{-40}$	$5,063 \cdot 10^{-27}$	$6,606 \cdot 10^{-15}$

В. К. Веселовский [208] установил парциальные давления  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{SnO}_2$  в реакции восстановления касситерита окисью углерода при высоких температурах (табл. 198).

Таблица 198  
ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{SnO}_2$   
[208]

Температура °C	Давление, мм рт. ст.			Температура °C	Давление, мм рт. ст.		
	SnO	Sn	SnO <sub>2</sub>		SnO	Sn	SnO <sub>2</sub>
727	$4 \cdot 10^{-4}$	—	—	1227	22	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
827	$8 \cdot 10^{-3}$	—	—	1327	81	0,095	$3 \cdot 10^{-2}$
927	0,1	$3 \cdot 10^{-5}$	—	1427	253	0,39	0,46
1027	0,8	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1527	710	1,4	2,9
1127	6,7	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	1535	760	—	—

## § 28. ДВУХЛОРИСТОЕ ОЛОВО $\text{SnCl}_2$

**Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, давление насыщенного пара**

Молекулярный вес  $\text{SnCl}_2$  равен 189,61 [309].  
Количество молекул в элементарной ячейке 8. Параметры решетки при 20° C:  $a=6,61 \text{ \AA}$ ,  $b=9,34 \text{ \AA}$ ,  $c=9,98 \text{ \AA}$  [164, 300].

Плотность. Данные различных авторов по плотности  $\text{SnCl}_2$  приведены в табл. 199.

Таблица 199  
ПЛОТНОСТЬ ДВУХЛОРИСТОГО ОЛОВА

Плотность г/см³	t, °C	Год	Литера- турный источник	Плотность г/см³	t, °C	Год	Литера- турный источник
Твердое				Газообразное (плотность по водороду)			
3,952	25	1923	[209]	8,76—	639	1888	[213]
3,950	25	1926	[210]	8,34			
				8,57	678		
				8,49	749		
				8,26	759,6		
				7,7	790,2		
Жидкое				7,08	1113		
3,367	245	1925	[211]				
3,310	290	1917	[212]				
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  $\text{SnCl}_2$ .

Таблица 200  
УРАВНЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ  $\text{SnCl}_2$  ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Интервал температур °C	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° C. Современные справочные издания [3, 33, 34] рекомендуют принимать температуру плавления  $\text{SnCl}_2$ , равной 247° C.

Давление насыщенного пара. Величины давления насыщенного пара  $\text{SnCl}_2$ , измеренные рядом исследователей, пользовавшихся различными методами, представлены в табл. 201. Сглаженные величины давления пара приведены в табл. 202.

Таблица 201  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{SnCl}_2$

Температура °C	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
617,5 622,8 626,2 633,9 641 603,2	706,3 760 797,8 882,0 972,4 760	Статический	1925	[221]
		Точка кипения	1895	[222]
606	760	Точка кипения по воздушному термометру	1892	[223]
606,2	760	Точка кипения для препаратов — образцов	1900	[224]
607,7 604,5	754 762,5	Точка кипения измерена воздушным термометром	1888	[213]

Таблица 202  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{SnCl}_2$   
(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  $\text{SnCl}_2$  составляет  $652^\circ \text{C}$ .

Теплоемкость, теплота и энтропия плавления и испарения, теплота и изобарный потенциал образования  $\text{SnCl}_2$

Теплоемкость. По данным Реньо [154], средняя теплоемкость  $\text{SnCl}_2$  в интервале  $20-99^\circ$  равна  $0,1016 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ , или  $19,26 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Реньо [154] предложил уравнение зависимости теплоемкости двуххлористого олова от температуры:

$$C_p = 16,2 + 9,26 \cdot 10^{-3} T,$$

которое описывает теплоемкости  $\text{SnCl}_2$  в интервале  $273-520^\circ \text{K}$ . Это уравнение рекомендуется современными справочниками [34, 35] с точностью 5%.

По Келли [140] для  $\text{SnCl}_2$  (тв)

$$C_p = 16,2 + 9,26 \cdot 10^{-3} T$$

(уравнение приближенное;  $273-520^\circ \text{K}$ ),  
для  $\text{SnCl}_2$  (ж)  $C_p = 24$

(оценка Фихте [230] по правилу Келли).

Теплота и энтропия плавления. Келли [136] из бинарных систем  $\text{SnCl}_2 - \text{CdCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2 - \text{NaCl}$ ,  $\text{SnCl}_2 - \text{CuCl}_2$  и  $\text{SnCl}_2 - \text{SbCl}_3$  рассчитал теплоту плавления двуххлористого олова  $L_{\text{пл}} = 3050 \text{ кал/моль}$ . Энтропия плавления составляет (по Россини и др. [33])  $\Delta S = 5,8 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

Теплота испарения. Рекомендованные значения для теплоты испарения в точке кипения (в  $\text{ккал/моль}$ ).

Брицке, Капустинский и др. [35]	20,74 ( $623^\circ \text{C}$ )
Россини и др. [33]	21,0 ( $623^\circ \text{C}$ )
Кубашевский и Эванс [34, 289]	$19,5 \pm 2,0$ ( $652^\circ \text{C}$ ); $25,8 \pm 3$ ( $25^\circ \text{C}$ )

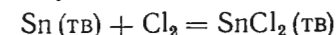
Энтропия испарения по Кубашевскому и Эвансу [34] составляет  $\Delta S = 23 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  (при  $652^\circ \text{C}$ ).

Энтропия  $\text{SnCl}_2$ . Энтропия  $\text{SnCl}_2$  по расчетам Фихте [230] из энтропий реакций с  $\text{SnCl}_2$   $S_{298}^\circ = 31,44$ . Кубашевский и Эванс [34] рекомендуют значение стандартной энтропии  $\text{SnCl}_2$   $S_{298}^\circ = 32,5 \pm 2,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .

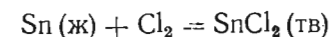
Теплота образования  $\text{SnCl}_2$ . Рекомендуемые значения стандартной теплоты образования (в  $\text{ккал/моль}$ ):

Брицке, Капустинский и др. [35]	$-81,1$ (для $18^\circ \text{C}$ )
Россини и др. [33]	$-83,6$
Кубашевский и Эванс [34, 289]	$-83,6 \pm 1,5$

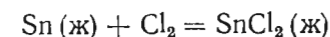
Фихте [230], используя уравнения Келли по теплоемкостям  $\text{Sn}$  (тв),  $\text{Sn}$  (ж) и  $\text{SnCl}_2$ , а также теплоту образования  $\text{SnCl}_2$  по Томсону ( $80790 \text{ кал/моль}$ ), теплоты образования ионов  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  по Д'Ансу и Лаксу [328] и данные Келли [136, 231] по ионным энтропиям и испарению, составил следующие уравнения для различных реакций образования  $\text{SnCl}_2$ :



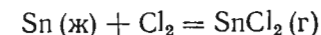
$$Q_p = -81820 + 2,87 T + 1,95 \cdot 10^{-3} T^2;$$



$$Q_p = -83370 + 1,32 T + 4,35 \cdot 10^{-3} T^2;$$



$$Q_p = -83120 + 9,12 T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2;$$



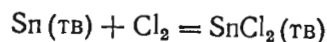
$$Q_p = -53420 - 0,88 T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2.$$



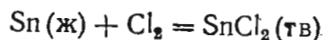
Изобарный потенциал образования  $\text{SnCl}_2$ . Фихте [230] из своего уравнения температурной зависимости  $\Delta Z$  для реакции  $\text{Sn (тв)} + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_2 \text{ (тв)}$  (см. ниже) дает значение стандартного изобарного потенциала образования двухлористого олова  $\Delta Z_{298}^0 = -70\,610 \text{ кал/моль}$ . Он же из электродвижущих сил вычисляет величину  $\Delta Z_{928}^0 = -71\,128 \text{ кал/моль}$ .

М. Х. Карапетянц [295] по своей формуле типа  $\Delta Z_{298}^0 \approx A\Delta H_{298}^0 + B$  рассчитал  $\Delta Z_{298}^0 = -73\,900 \text{ кал/моль}$ .

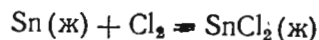
Основываясь на измерениях равновесия реакций  $\text{Cd (ж)} + \text{SnCl}_2 \text{ (ж)} = \text{CdCl}_2 \text{ (ж)} + \text{Sn (ж)}$  и  $\text{Pb (ж)} + \text{SnCl}_2 \text{ (ж)} = \text{PbCl}_2 \text{ (ж)} + \text{Sn (ж)}$ , проведенных Кербером и Ольсеном [232], а также пользуясь данными по э. д. с. и теплотой испарения в точке кипения по Келли [136], Фихте [230] вывел следующие уравнения изобарного потенциала образования  $\text{SnCl}_2$  в зависимости от температуры:



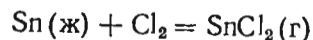
$$\Delta Z^0 = -81820 - 6,61 T \lg T - 1,95 \cdot 10^{-3} T^2 + 54,56 T;$$



$$\Delta Z^0 = -83370 - 3,04 T \lg T - 4,35 \cdot 10^{-3} T^2 + 49,19 T;$$



$$\Delta Z^0 = -83120 - 21,00 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 95,08 T;$$



$$\Delta Z^0 = -53420 + 2,00 T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 - 5,98 T.$$

Кубашевский и Эванс [34] рекомендуют упрощенные уравнения зависимости изобарного потенциала образования  $\text{SnCl}_2$  от температуры (табл. 203).

Таблица 203

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{SnCl}_2$  [34, 289]

Реакция образования $\text{SnCl}_2$	Уравнение	Точность %	Температурный интервал, °C
$\text{Sn}_{\text{(тв)}} + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_{2\text{(тв)}}$	$\Delta Z^0 = -83350 + 32,3 T$	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  $\text{SnCl}_4$ 

Плотность, температура плавления, давление насыщенного пара

Плотность. Данные различных авторов, определявших плотность  $\text{SnCl}_4$ , приведены в табл. 204. Рекомендованное значение плотности при  $20^\circ \text{C}$   $d = 2,226 \text{ г/см}^3$  [2].

Таблица 204

ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО  $\text{SnCl}_4$

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура, °C	Год	Литературный источник
Твердое SnCl <sub>4</sub>			
2,723	—79	1931	[233]
2,857	—195		
2,90	—273		
Жидкое SnCl <sub>4</sub>			
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  $0—270^\circ \text{C}$  через каждые  $10^\circ$ ; по его данным плотность жидкого  $\text{SnCl}_4$  изменяется от  $2,27875 \text{ г/см}^3$  при  $0^\circ \text{C}$  до  $1,4219 \text{ г/см}^3$  при  $270^\circ \text{C}$ , а плотность парообразного  $\text{SnCl}_4$  соответственно от  $0,09$  до  $0,182 \text{ г/см}^3$ .

Температура плавления. В основных справочниках [33—35] рекомендуется температура плавления  $\text{SnCl}_4$  равная минус  $33^\circ \text{C}$ .

Давление насыщенного пара. В табл. 205 приведены данные различных авторов по давлению насыщенного пара  $\text{SnCl}_4$ .

Для выражения температурной зависимости давления насыщенного пара  $\text{SnCl}_4$  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%:

$$\lg P = 1,194840 + 4,813149 \alpha' - 2,848932 \beta',$$

$$\lg \alpha = 0,0326212, \quad \lg \beta = 1,99631718.$$

Таблица 205

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{SnCl}_4$ 

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 1951	[238] [317]
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	То же	Температура кипения	1867	[234]
108,5	652,25				
112,0	755	» »	То же	1926	[242]
112,1	750				
113,9	760	» »	» »	1876—1880	[235]
113,9	760				
113,9	760	» »	Расчет по формуле авторов	1951	[317]
114	765				
114	758	» »	Температура кипения	1910	[245]
120	895,4				
130	1171	» »	То же	1923	[241]
150	1895				
209	5145	» »	Статический	1910	[238]
250	11514				
280	17454				
310	25079				
318,7	28819				
319,35	28079	Критическая точка Критическое давление			

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 $\text{SnCl}_4$

Теплоемкость. Данные о теплоемкости  $\text{SnCl}_4$  приведены в табл. 206 и 207.

Таблица 206

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{SnCl}_4$  [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  $\text{SnCl}_4$ 

Пределы температур °C	Теплоемкость		Литературный источник
	удельная	молярная	
1—15	0,1402	36,52	[248]
14—98	0,1476	38,45	[154]

Для расчета теплоемкости  $\text{SnCl}_4$  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  $\text{SnCl}_4$  в интервале от  $298^\circ \text{K}$  до  $T_{\text{кип}}$  постоянна с точностью 5%.

$$C_p = 38,4;$$

3) уравнение, рекомендуемое Спенсером [318] для температурной зависимости теплоемкости газообразного  $\text{SnCl}_4$  в интервале температур  $273—573^\circ \text{K}$  (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  $\text{SnCl}_4$  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  $\text{SnCl}_4$  от 298° К до  $T_{\text{ки}}$

$$C_p = 36,0;$$

6) уравнение, рекомендуемое Брикке, Капустинским и др. [35] в интервале 273—773° К (точность 1%) для газообразного  $\text{SnCl}_4$  (на основе расчетов теплоемкости  $\text{SnCl}_4$ , 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  $\text{SnCl}_4$  (при минус 33,2° С,) равной 2,19 ккал/моль. Кубашевский и Эванс [34, 289] рекомендуют для теплоты плавления  $\text{SnCl}_4$  величину  $L_{\text{пл}} = 2,2 \pm 0,4$  ккал/моль. Такую же величину рекомендуют Россини и др. [33], а также Брикке, Капустинский и др. [35].

Для энтропии плавления  $\text{SnCl}_4$ , Келли [136] рекомендует  $\Delta S_{\text{пл}} = 9,13$ ; Кубашевский и Эванс [34, 289] рекомендуют  $\Delta S_{\text{пл}} = 9,2$  кал/моль·град.

Теплота и энтропия испарения. Данные Эндрюса [249] и Юнга [238] приведены в табл. 208.

Таблица 208

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ  $\text{SnCl}_4$ 

Температура °С	Теплота испарения		Год	Литературный источник
	удельная кал/г	мольная кал/моль		
112,5	30,53	7960	1849	[249]
100	31,76	8300	1910	[238]
110	31,17	8150		
120	30,54	7980		
200	24,57	6420		
280	15,60	4080		
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  $\text{SnCl}_4$  Келли [138] рекомендует (на основании данных по давлению насыщенного пара)  $\Delta S_{298,1}^{\circ} = 25,1$  кал/моль·град.

Энтропия жидкого  $\text{SnCl}_4$ . Рекомендуются значения стандартной энтропии жидкого  $\text{SnCl}_4$ , кал/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  $\Phi''$  для газообразного  $\text{SnCl}_4$

Келли [156] рекомендует для газообразного  $\text{SnCl}_4$  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  $\text{SnCl}_4$  (г) в интервале 400—1000° К (с точностью 1%), а также энтропию газообразного четыреххлористого олова (табл. 209).

Таблица 209

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО  $\text{SnCl}_4$  [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  $\Phi''$  ДЛЯ ГАЗООБРАЗНОГО  $\text{SnCl}_4$ , кал/моль·град

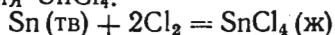
T, °К	$\Phi''$
400	88,24
500	90,04
600	92,07
700	94,10
800	96,10
900	98,00
1000	99,83

Вычисленные нами на основании этих данных значения функции  $\Phi''$  для  $\text{SnCl}_4$  приведены в табл. 210.

Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования  $\text{SnCl}_4$

Теплота образования  $\text{SnCl}_4$ . Данные различных авторов [227, 250, 251, 316], определявших теплоту образования  $\text{SnCl}_4$  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  $\text{SnCl}_4$ :



$$Q_p = -131810 + 14,8 T;$$



$$Q_p = -118120 + 0,9 T;$$



$$Q_p = -119740 + 0,7 T.$$

Энтропия образования  $\text{SnCl}_4$ . По рекомендованным значениям энтропий  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Sn}(\beta)$  и  $\text{SnCl}_4$  (соответственно 50; 12,3 и 62,2) получаем энтропию образования  $\text{SnCl}_4$   $\Delta S_{298} = -50,1$  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  $\text{SnCl}_4$ . Приняв теплоту образования  $\text{SnCl}_4$ , равной 128 010 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.

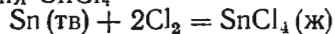
Россини и др. [33] рекомендуют  $\Delta Z_{298}^0 = -113,3$  ккал/моль.

Для определения изобарного потенциала образования  $\text{SnCl}_4$  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)

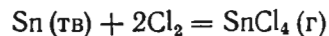
$$\Delta Z^0 = -118700 - 1,16 T \lg T + 38,54 T \quad (3\%; 505 - 1200^\circ\text{K}).$$

$$\Delta Z^0 = -122500 + 36 T \quad (2,5\%; 500 - 1200^\circ\text{K}).$$

Фихте [230] вывел следующие уравнения  $\Delta Z^0$  для различных реакций образования  $\text{SnCl}_4$



$$\Delta Z^0 = -131810 - 34,1 T \lg T + 155,99 T;$$



$$\Delta Z^0 = -118120 - 2,1 T \lg T + 37,77 T;$$



$$\Delta Z^0 = -119740 - 1,6 T \lg T + 39,63 T.$$

## Глава VI

### ТЕРМОДИНАМИКА ОЛОВА. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

#### § 30. РЕАКЦИИ С ОКИСЛАМИ ОЛОВА

##### Восстановление $\text{SnO}_2$ водородом

Мюллер [260] отметил начало реакции  $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$  при  $170^\circ$ . Кларк и Пфаф [261] наблюдали восстановление касситерита (природный минерал  $\text{SnO}_2$ ) в кислородно-водородном пламени.

Финк и Мантель [262] отметили начало восстановления  $\text{SnO}_2$  (прокаленного при  $800^\circ$ ) водородом при  $250^\circ$ ; восстановление идет до металла при температуре выше  $390^\circ$  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  $\text{SnO}$ :  $\text{SnO}_2 + \text{H}_2 = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ . Возможность устойчивого равновесия в этом случае сомнительна, так как  $\text{SnO}$  выше  $250-350^\circ$ , по наблюдению ряда авторов, неустойчива и распадается на  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Sn}$ . 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  $\text{SnO}_2$  до жидкого металла Истмен и Робинзон [258] измерили двумя методами: динамическим (пропускание над  $\text{SnO}_2$  водорода, насыщенного

Таблица 211

КОНСТАНТЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{SnO}_2$  ВОДОРОДОМ [263]

Реакция	Константа реакции	
	при $700^\circ$	при $800^\circ$
$\text{SnO}_2 + \text{H}_2 = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$	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  
SnO<sub>2</sub> [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  $SnO_2 + H_2$  ( $K_1$ ). Для смеси  $CO_2 + CO$  влияние термической диффузии не так велико. Эммет и Шульц вычислили константы реакции  $SnO_2 + H_2$  из констант реакции образования водяного газа и констант реакции  $SnO_2 + CO$  Истмена и Робинсона ( $K_2$ ) и Мейера и Шеффера ( $K_3$ ) [265]. Последние данные, по-видимому, содержат большую ошибку, чем первые. Внеся в них поправку на диффузию (см. Иббс и Кру [266]), получаем величины ( $K_4$ ) близкие к  $K_2$  и  $K_1$  (табл. 213).

Данные Велера и Бальца совершенно отличны от величин Истмена и Робинсона.

Сравнивать следует не константы Велера и Бальца, относящиеся к восстановлению  $SnO_2$  до  $SnO$ , а средние геометрические константы для реакции  $SnO + H_2$ .

Значения  $\Delta Z$  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 ( $H_2$ ) в горячие части при-

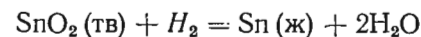
Таблица 213  
КОНСТАНТЫ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
SnO<sub>2</sub> ВОДОРОДОМ ПО РАЗЛИЧНЫМ ДАННЫМ

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<sub>2</sub> ВОДОРОДОМ, КАЛ/МОЛЬ

Температура °C	$\Delta Z^\circ$ [258]	$\Delta Z^\circ$ [264]	Температура °C	$\Delta Z^\circ$ [258]	$\Delta Z^\circ$ [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:



$$\Delta Z_1^\circ = 27\,550 + 15,18 T \lg T + 0,86 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$- 1,26 \cdot 10^5 T^{-1} - 78,72 T.$$

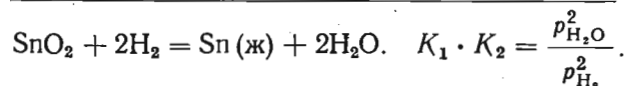
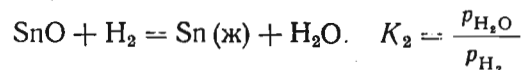
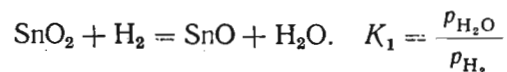
#### Восстановление SnO водородом

Равновесие реакции  $SnO + H_2 = Sn(ж) + H_2O$  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°
$Sn(ж) + H_2O = SnO + H_2$	7,85	9,9
$SnO + H_2 = Sn(ж) + H_2O$	7,95	10,6
Средние величины	7,90	10,25

Из констант Велера и Бальца для ступенчатого восстановления  $\text{SnO}_2$  можно вычислить и константу равновесия прямого восстановления  $\text{SnO}_2$  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  $700^\circ$ ) и 13,7 (при  $800^\circ$ ) 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  $\text{SnO}_2$  приблизительно совпадают с давлениями вычисленными из равновесия  $\text{SnO}_2 + \text{CO}$ ; данные же для последнего довольно близки у трех авторов.

#### Восстановление $\text{SnO}_2$ окисью углерода

При изучении реакции  $\text{SnO}_2 + 2\text{CO} = \text{Sn (ж)} + 2\text{CO}$  Шлагденхауфен и Пажель [267] не наблюдали восстановления  $\text{SnO}_2$  при температуре ниже  $300^\circ$ . Штаммер [268] отмечает восстановление через  $\text{SnO}$ , Гмелин [269] непосредственное восстановление. Лепле и Лоран [270] восстановили  $\text{SnO}_2$  смесью  $\text{CO} + \text{CO}_2$ , полученной из щавелевой кислоты.

Равновесие изучалось рядом авторов. Так, Френкель и Снипишский [135] выдерживали  $\text{CO}$  или  $\text{CO}_2$  в соприкосновении со смесью  $\text{SnO}_2 + \text{Sn (ж)}$ . При этом равновесие достигается в различные сроки: при  $500^\circ$  — недели,  $600^\circ$  — дни,  $670^\circ$  — часы,  $755^\circ$  — 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  $\text{SnO}_2$  ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Температура °C	$K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$	Температура °C	$K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$	Темпера- тура °C	$K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$
Френкель и Снпишский [135]		900	2,783	Капустинский и Зильбер- ман-Грановская [273]	
		967	3,682		
600	3,6	Истмен и Робинзон [258]		600	1,96
610	3,7			830	6,30
700	3,7			1000	12,66
750	3,9			1200	20,20
800	4,0				
850	4,3				
900	4,5				
950	5,5				
1000	7,7				
1050	11,1				
1100	14,0				
1150	17,0				
1200	20,0				
Изутому Маеда [271]		Клэрдинг [272]		Мейер и Шеффер [265]*	
		400	2,55	533	0,464 (0,467)
699	2,679	500	2,75	541	0,472 (0,472)
816	3,075	600	3,18	602	0,525 (0,508)
838	3,222	700	3,48	605	0,525 (0,510)
889	3,461	800	3,78	609	0,496 (0,512)
		850	4,18	614	0,510 (0,514)
		900	5,66	686	0,546 (0,550)
		1000	11,5	715	0,549 (0,563)
		1100	17,5	784	0,584 (0,591)
		1200	24,0	788	0,602 (0,508)
				803	0,606 (0,593)
				810	0,601 (0,600)

\* 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  $\text{SnO}_2$  окисью углерода (см. табл. 217) для реакции, проходящей в две стадии:

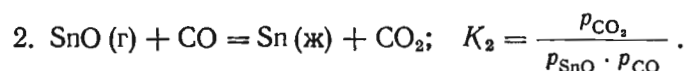
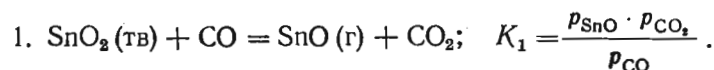


Таблица 217  
КОНСТАНТЫ РЕАКЦИЙ  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{SnO}_2$   
ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА [29]

Температура °K	$K_1$	$K_2$
1500	1,62	$5,5 \cdot 10^{-3}$
1600	6,3	$1,95 \cdot 10^{-2}$
1700	21,8	$5,76 \cdot 10^{-2}$
1800	63	$1,55 \cdot 10^{-1}$

Таблица 218  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
 $\text{SnO}_2$  ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА [121]

Температура °C	— $\Delta Z$				— $\Delta Z$ среднее
	Истмен и Робинзон [258]	Маэда [271]	Френкель и Син- пичский [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  $\text{SnO}$  (1 стадия), правое семейство — восстановлению до жидкого олова (2 стадия). Точки пересечения кривых отвечают сосуществованию трех фаз — твердой  $\text{SnO}_2$ , жидкого олова и газообразной смеси  $\text{SnO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ .

Величины изобарного потенциала реакции восстановления  $\text{SnO}_2$  окисью углерода приведены в табл. 218.

Несмотря на значительные относительные расхождения величин, полученных различными авторами, изобарные потенциалы и давления диссоциации  $\text{SnO}_2$  (вычисляемые отсюда) близки, так как расхождения в пределах 1000 кал имеют малое значение при больших величинах изобарных потенциалов (последние для образования  $\text{SnO}_2$  составляют около 100 000 кал).

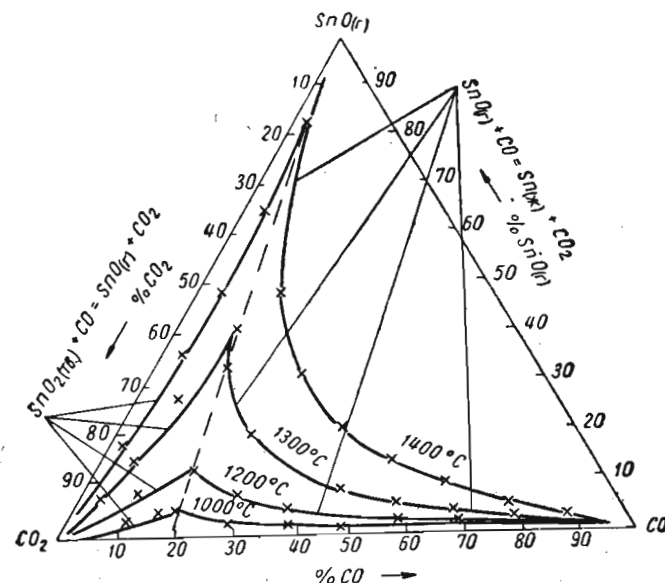


Рис. 4. Диаграмма равновесия при восстановлении  $\text{SnO}_2$  окисью углерода [325]

Ланге [204] на основе обработки данных Истмена и Робинсона [258] рекомендует следующее уравнение для температурной зависимости  $\Delta Z$ :

$$\Delta Z = 4510 + 0,30 T \lg T - 1,28 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,04 \cdot 10^5 T^{-1} - 9,94 T.$$

Изобарные потенциалы, вычисленные по этому уравнению, соответствуют значениям  $\Delta Z$  по Истмену и Робинзону.

#### Восстановление $\text{SnO}_2$ и $\text{SnO}$ углеродом

По Гмелину [269] температура восстановления  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnO}$  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  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnO}$  битуминозным углем идет заметно — выше  $600^\circ$ , быстро — выше  $850^\circ$ ; обожженным углем  $\text{SnO}_2$  восстанавливается с большим трудом [275].

Клердинг [272] также изучал процесс восстановления  $\text{SnO}_2$  различными твердыми углеродистыми восстановителями. Процесс идет в две стадии: а) до  $800\text{--}900^\circ$  с одновременным образованием окиси углерода и уголекислоты; б) выше этой температуры одновременно с восстановлением  $\text{SnO}_2$  начинается реакция  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ .

### Окисление $\text{SnO}$ воздухом

При пропускании сухого воздуха над  $\text{SnO}$  окисление начинается при  $235\text{--}240^\circ$ ; во влажном воздухе при этой же температуре  $\text{SnO}$  очень быстро окисляется (Финк, Мантель [278]).

### § 31. РЕАКЦИИ С ХЛОРИДАМИ ОЛОВА

Начало восстановления  $\text{SnCl}_2$  водородом лежит при  $350^\circ$ , с повышением температуры реакция идет быстрее, но не доходит до конца, вследствие летучести  $\text{SnCl}_2$ .  $\text{SnCl}_4$  начинает восстанавливаться водородом при  $200^\circ$  до  $\text{SnCl}_2$  при  $1000^\circ$  восстановление полное (Мейер, Керштейн [279]).

### § 32. РЕАКЦИИ С СУЛЬФИДОМ ОЛОВА

Восстановление  $\text{SnS}$  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  $\text{SnS}$  при красном калении, содержит от 1,8 до 2,0%  $\text{H}_2\text{S}$  (при белом калении — 4,7%  $\text{H}_2\text{S}$ ). 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  $\text{SnS}$ ) 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  $950^\circ\text{K}$ . Рассчитанные по этому уравнению константы хорошо совпадают с величинами Судо [321].

Таблица 219  
КОНСТАНТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{SnS}$  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	[281]
515	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Еллинек и Цаковский	[157]
533	$1,05 \cdot 10^{-3}$	Судо	[321]
582	$1,611 \cdot 10^{-3}$		
600	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Бричке и Капустинский	[281]
630	$7,3 \cdot 10^{-2}$	Еллинек и Цаковский	[157]
631	$2,761 \cdot 10^{-3}$	Судо	[321]
707	$2,5 \cdot 10^{-2}$		
823	$5,0 \cdot 10^{-2}$	Бричке и Капустинский	[281]
823	$13,2 \cdot 10^{-2}$		
779	$4,624 \cdot 10^{-3}$	Судо	[321]

В табл. 220 приведены теплоты реакции восстановления  $\text{SnS}$  водородом, вычисленные по уравнению изохоры из данных Еллинека и Цаковского [157] и Бричке и Капустинского [281].

Таблица 220  
ТЕПЛОТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{SnS}$  ВОДОРОДОМ, ккал

$t, ^\circ\text{C}$	$-Q_p$	Автор	Литературный источник
511—630	20000	Еллинек и Цаковский	[157]
510—609	6450	} Бричке и Капустинский	[281]
609—707	12820		
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  $\text{SnS}$  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  $\Delta Z_{298}^{\circ} = -16,69$  ккал/моль.

Реакции сульфида олова с окисью и двуокисью олова изучались Д. Н. Клушиным, О. В. Надинской, К. Г. Богаткиной [326].

Для реакции  $2\text{SnO (тв)} + \text{SnS (тв)} = 3\text{Sn (ж)} + \text{SO}_2 \text{ (г)}$  по уравнению

$$\Delta Z^{\circ} = 85416 + 10T \lg T - 3,6 \cdot 10^{-3} T^2 - 71T$$

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  $\text{SnS}$  и  $\text{SnO}$  в интервале температур от 600 до  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Для реакции  $\text{SnO}_2 \text{ (тв)} + \text{SnS (тв)} = 2\text{Sn (ж)} + \text{SO}_2 \text{ (г)}$  по уравнению

$$\Delta Z = 89781 + 18,6T \lg T - 3,6 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,87 \cdot 10^5 T^{-1} - 102T$$

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  $\text{SnS}$  и  $\text{SnO}_2$  в интервале температур от  $750$  до  $1100^{\circ}$ .

## 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 гранецентрированную решетку. Параметр решетки при  $25^{\circ}$  по последним данным [2, 4]  $a = 4,0778$  кХ.

Таблица 221

ПЛОТНОСТЬ СЕРЕБРА  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Плотность г/см <sup>3</sup>	Температура °C	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/см<sup>3</sup>.

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, °C		$\bar{\beta} \cdot 10^4$	$\bar{\alpha} \cdot 10^4$	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:

$$d_t = 10,483 - 8,5 \cdot 10^{-4} t (700 - 900^\circ \text{C}).$$

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  $0^\circ \text{C}$ ;

$\Delta l$  — изменение длины образца;

$\Delta t$  — 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

$\beta \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$	Температура $^\circ \text{C}$	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  $954-968^\circ \text{C}$ . Для металлургических расчетов следует принимать температуру плавления серебра, равной  $961^\circ \text{C}$ .

## Давление насыщенного пара

Величины давления насыщенного пара серебра, по данным различных авторов, приведены в табл. 224.

Таблица 224

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА СЕРЕБРА

Температура $^\circ \text{C}$	Давление мм рт. ст.	Литературный источник	Температура $^\circ \text{C}$	Давление мм рт. ст.	Литературный источник	Температура $^\circ \text{C}$	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*	[39]	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]
1312	0,224*							

\* Из экспериментальных данных по убыли веса (метод Кнудсена).

\*\* Из экспериментальных данных по убыли активности препарата, помеченного Ag<sup>110</sup> (метод Кнудсена).

\*\*\* Вычислено.

Сглаженные величины давления пара серебра [41]:

$T, ^\circ \text{K}$	1630	1773	1848	1931	2016	2068	2244	2363	2485
$P, \text{мм рт. ст.}$	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 Корнееву 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 Джанк-ви [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 <sup>-5</sup>	0,254 · 10 <sup>-3</sup>	[54]	-200	0,0348	3,76	[55]
-271,16	0,580 · 10 <sup>-5</sup>	0,626 · 10 <sup>-3</sup>	[54]	-198,6	0,03769	4,066	[68]
-270,16	0,146 · 10 <sup>-4</sup>	0,157 · 10 <sup>-2</sup>	[54]	-196,16	0,03775	4,07	[55]
-269,16	0,281 · 10 <sup>-4</sup>	0,303 · 10 <sup>-2</sup>	[54]	-189	0,0410	4,42	[55]
-267,76	0,588 · 10 <sup>-4</sup>	0,634 · 10 <sup>-2</sup>	[54]	-188	0,0511	5,51	[55]
-267,16	0,826 · 10 <sup>-4</sup>	0,891 · 10 <sup>-2</sup>	[54]	-173	0,0448	4,83	[57]
-265,16	0,219 · 10 <sup>-3</sup>	0,236 · 10 <sup>-1</sup>	[54]	-173,16	0,0450	4,86	[55]
-263,16	0,440 · 10 <sup>-3</sup>	0,475 · 10 <sup>-1</sup>	[54]	-150	0,0479	5,17	[55]
-261,16	0,769 · 10 <sup>-3</sup>	0,830 · 10 <sup>-1</sup>	[54]	-149	0,04788	5,165	[68]
-259,16	0,1238 · 10 <sup>-2</sup>	0,1336	[54]	-73	0,0540	5,83	[57]
-255,16	0,2686 · 10 <sup>-2</sup>	0,2898	[54]	-73	0,0530	5,78	[55]
-253,16	0,3703 · 10 <sup>-2</sup>	0,3995	[54]	-67,86	0,05334	5,754	[68]
-253	0,36 · 10 <sup>-2</sup>	0,389	[55]	-53,5	0,0496	5,35	[58]
-253	0,369 · 10 <sup>-2</sup>	0,398	[68]	-50	0,0543	5,86	[55]
-250	0,56 · 10 <sup>-2</sup>	0,604	[56]	-40	0,0546	5,89	[55]
-244,6	0,953 · 10 <sup>-2</sup>	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 Дуннелю [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 кал/г-атом.

Таблица 228

## ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ СЕРЕБРА

Теплота плавления		Год	Автор	Литературный источник
атомная кал/г-атом	удельная кал/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 кал/г-атом.

Таблица 229

## ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ СЕРЕБРА

Теплота испарения		Температура °С	Год	Автор	Литературный источник
атомная кал/г-атом	удельная кал/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 кал/г-атом, а при температуре кипения (2485° К) — 60 717 кал/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  $\Phi'$  и  $\Phi''$ 

Приведенные в табл. 230 величины энтальпии, энтропии и функций  $\Phi'$  и  $\Phi''$  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  $S_{298}$  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  $\Phi'$  И  $\Phi''$  ДЛЯ СЕРЕБРА [77 И 91]

Температура °К	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	$S_T^\circ$ кал/г-атом·моль	$\Phi'$ кал/г-атом·моль	$\Phi''$ 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	$S_T^\circ$ кал/г-атом·моль	$\Phi'$ кал/г-атом·моль	$\Phi''$ 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

$$\Phi' = -28,54 + 0,63 \cdot 10^{-3} T + 13,196 \lg T + \frac{378}{T} - \frac{3000}{T^2} \quad (273 - 1234^\circ K);$$

$$\Phi' = -11,59 + 8,2 \lg T - \frac{229}{T} \quad (\text{для жидкого Ag});$$

$$\Phi'' = -28,54 + 0,63 \cdot 10^{-3} T + 13,196 \lg T + \frac{1751}{T} - \frac{3000}{T^2} \quad (273 - 1234^\circ K);$$

$$\Phi'' = -11,59 + 8,2 \lg T + \frac{1144}{T} \quad (\text{для жидкого Ag}).$$

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	$S_T^\circ$ кал/г-атом · град	$\Phi^\circ$ кал/г-атом · град	Образование из стандартного состояния		
				$\Delta H^\circ$ кал/г-атом	$\Delta Z^\circ$ кал/г-атом	lg K <sub>p</sub>
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 Ag<sub>2</sub>S

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 Ag<sub>2</sub>S

Температура превращения, °C	Литературный источник
Ag <sub>2</sub> S (α) ⇌ Ag <sub>2</sub> S (β)	
175	104, 105, 106, 109, 110, 113
178	107
179	108, 111, 115
180	94
176,3 ± 0,5	114
Ag <sub>2</sub> S (β) ⇌ Ag <sub>2</sub> S (высокотемпературная модификация)	
576	110
586 ± 3	114
591,5	116

Таблица 233

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ Ag<sub>2</sub>S

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	Крацек	[114]
837	1947	Иенсен	[116]

Из данных по теплоемкости Келли [112] рассчитал эмпирические уравнения температурной зависимости теплоты и изобарного потенциала для превращения Ag<sub>2</sub>S (α) ⇌ Ag<sub>2</sub>S (β):

$$\Delta H_T = -300 + 3,0T; \quad \Delta H_{298} = 590 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta Z_T^\circ = -300 - 6,9T \lg T + 18,96T;$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = 260 \text{ кал/моль}.$$

Плотность. Для металлургических расчетов плотность Ag<sub>2</sub>S может быть принята равной 7,3 г/см<sup>3</sup>.

Температура плавления. Данные различных авторов приведены в табл. 233. Для металлургических расчетов температуру плавления Ag<sub>2</sub>S можно принимать равной 838° C.

Давление диссоциации

Воеводский и Гольберт [146] из своих данных по равновесию Ag<sub>2</sub>S с водородом вычислили давление диссоциации Ag<sub>2</sub>S. Эти данные приведены в табл. 234.

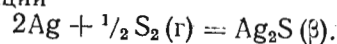
Таблица 234  
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{Ag}_2\text{S}$  [146]

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg P_{\text{S}_2}$	$P_{\text{S}_2}, \text{atm}$
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  $\text{Ag}_2\text{S}$   
(вычисление)

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg P_{\text{S}_2}$	$SP_2, \text{atm}$
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  $\text{Ag}_2\text{S}$  с водородом нами рассчитано уравнение изобарного потенциала образования  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$ 

Температура $^\circ\text{C}$	Теплоемкость	
	удельная $\text{кал/г} \cdot ^\circ\text{град}$	молярная $\text{кал/моль} \cdot ^\circ\text{град}$
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  $\text{Ag}_2\text{S}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}(\beta)$ .

Беллати и Луссана [104] дали следующее эмпирическое уравнение температурной зависимости теплоемкости  $\text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$ , которое хорошо описывает имеющиеся эксперимен-

тальные данные и принимается в известных справочных изданиях (Келли, Брикке, Капустинский и др.):

Таблица 237

### СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ $\text{Ag}_2\text{S}$

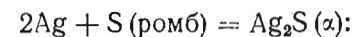
Пределы температур, $^\circ\text{C}$		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
нижний	верхний	удельная $\text{кал/г} \cdot ^\circ\text{град}$	молярная $\text{кал/моль} \cdot ^\circ\text{град}$		
-191,2	-79,7	0,0548	13,55	Ролла	[125]
-190,6	-78,6	0,0549	13,60	»	[125]
-182	15	0,0568	14,08	Тильден	[59]
-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  $\text{Ag}_2\text{S}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}(\beta)$  при 175°С.

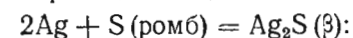
$$C_p = 13,20 + 16,82 \cdot 10^{-3}T \quad (2\%, \quad 273 - 448^\circ\text{K}).$$

Брикке, Капустинский и др. [86] теплоемкость  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{ж})$  принимают равной 30,2  $\text{кал/моль} \cdot ^\circ\text{град}$ .

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  $\Phi'$  и  $\Phi''$ 

Капустинский и Веселовский [113] определили энтальпию  $\text{Ag}_2\text{S}$  в интервале температур 25—570°С. Их данные представлены в табл. 238.

Таблица 238  
ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{Ag}_2\text{S}$  [113]

$t, ^\circ\text{C}$	$^\circ H_T - H_{298}^\circ$ кал/моль	$t, ^\circ\text{C}$	$^\circ H_T - H_{298}^\circ$ кал/моль
25	0	300	6670
100	1415	400	8870
179	3005	500	11070
179	4005	570	12610
200	4470		

Таблица 239  
ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{Ag}_2\text{S}$   
(вычисленная), кал/моль

$T, ^\circ\text{K}$	$^\circ H_T - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$^\circ H_T - H_{298}^\circ$
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  $\text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$  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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\Phi''$  приведены в табл. 240.

Таблица 240  
ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИИ  $\Phi''$ , кал/моль · град  
(вычисленные)

$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^\circ$	$\Phi''$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^\circ$	$\Phi''$	$T, ^\circ\text{K}$	$S_T^\circ$	$\Phi''$
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  $\text{Ag}_2\text{S}$ 

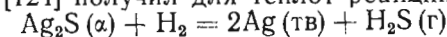
Теплота образования  $\text{Ag}_2\text{S}$ . В табл. 241 приведены теплоты образования  $\text{Ag}_2\text{S}$ , полученные различными методами.

Таблица 241  
ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ПО РЕАКЦИИ  
 $2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{S}(\text{ромб}) = \text{Ag}_2\text{S}$ , кал

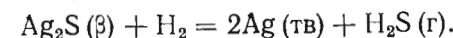
$-\Delta H_{298}^\circ$	Метод определения	Год	Автор	Литератур- ный источник
3000	Калориметрически	1874	Бертло	[129]
5340	»	1879	Томсен	[130]
3330	»	1905	Томсен	[131]
5018	—	1914	Фелсинг	[133]
7562	Э. д. с.	1920	Нейес, Фрид	[149]
5137	Равновесие с $\text{H}_2$	1929	Ватанабе	[132]
7730	—	1932	Капустинский	[134]
7730	Равновесие с $\text{H}_2$	1933	Ватанабе	[111]
7512	Э. д. с.	1934—1935	Кимура	[135]
7603	То же	1934—1935	Кимура	[135]
$6600 \pm 200$ (293,16°K)	Калориметрически	1935	Цеймер, Рот	[136]
7486	Равновесие с $\text{H}_2$	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 $\text{H}_2$	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:

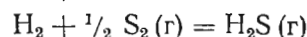


$$\Delta H = +4370 - 6,683T + 3,526 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,101 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,159 \cdot 10^{-9}T^4;$$



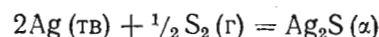
$$\Delta H = 4720 - 9,683T + 3,526 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,101 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,159 \cdot 10^{-9}T^4.$$

Комбинируя эти выражения с теплотой образования сероводорода (см. т. I, стр. 122):

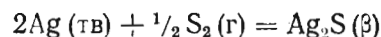


$$\Delta H = -19\,405 - 3,345 T + 1,0325 \cdot 10^{-3} T^2,$$

получаем:



$$\Delta H = -23\,775 + 3,338 T - 2,4935 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 0,101 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,159 \cdot 10^{-9} T^4,$$



$$\Delta H = -24\,125 + 6,338 T - 2,4935 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 0,101 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,159 \cdot 10^{-9} T^4.$$

В табл. 242 приведены значения теплоты образования, рассчитанные по последним двум уравнениям.

Таблица 242

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Ag}_2\text{S}$   
(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  $\text{Ag}_2\text{S}$ . В табл. 243 приведены стандартные величины  $\Delta Z$ , по данным различных исследователей.

Воеводский и Гольберт [146] из своих экспериментальных данных по равновесию восстановления  $\text{Ag}_2\text{S}$  водородом рассчитывают для реакции  $2\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{г}) = \text{Ag}_2\text{S}(\beta)$  следующее уравнение:

$$\Delta Z_I^0 = -19\,200 + 0,94 T \ln T + 0,00165 T^2 - \\ - 0,37 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,67 T \quad (831 - 1\,283^\circ\text{K}).$$

Таблица 243  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ПО РЕАКЦИИ  
 $2\text{Ag} + \text{S}(\text{ромб}) = \text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$

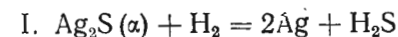
$-\Delta Z_{298,16}$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
9528	Э. д. с.	1920	Нойес, Фрид	[149]
8160	Растворимость	1922	Еллинек, Червинский	[150]
9096	Восстановление $\text{H}_2$	1929	Ватанабе	[132]
9766	»	1933	Ватанабе	[111]
9542	Э. д. с.	1933—1935	Кимура	[135]
9560	Э. д. с.	1933—1935	Кимура	[135]
9770	Восстановление $\text{H}_2$	1937	Воеводский, Гольберт	[146]
9557*	»	1949	Розенквист	[124]

\* Эту величину авторы справочника рекомендуют для металлургических расчетов.

Маколкин [140] изучил реакцию восстановления  $\text{Ag}_2\text{S}$  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

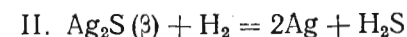
$$\Delta Z_I^0 = -23\,050 - 3,179 T \ln T + 1,520 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 32\,524 T^{-2} + 33,84 T.$$

Обработка данных Розенквиста [124] по восстановлению  $\text{Ag}_2\text{S}$  водородом, которые, по-видимому, следует считать наиболее достоверными, приводит к уравнениям температурной зависимости изобарного потенциала образования обеих модификаций  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Розенквист нашел для реакции



$$\Delta Z_I^0 = 4\,370 + 15,39 T \lg T - 3,526 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 0,051 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,053 \cdot 10^{-9} T^4 - 46,01 T$$

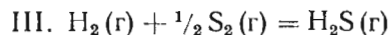
и для реакции



$$\Delta Z_{II}^0 = 4\,720 + 22,29 T \lg T - 3,526 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 0,051 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,053 \cdot 10^{-9} T^4 - 65,11 T.$$

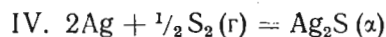
13 Я. И. Герасимов и др.

Используя известные данные для реакции образования сероводорода (см. том I, стр. 122)



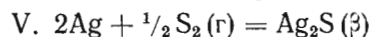
$$\Delta Z_{\text{III}}^{\circ} = -19405 + 7,705 T \lg T - 1,0325 \cdot 10^{-3} T^2 - 12,51 T.$$

Комбинируя реакции I и III, получаем для реакции



$$\Delta Z_{\text{IV}}^{\circ} = -\Delta Z_{\text{I}}^{\circ} + \Delta Z_{\text{III}}^{\circ} = -23775 - 7,685 T \lg T + 2,4935 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,051 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,053 \cdot 10^{-9} T^4 + 33,50 T.$$

Комбинируя реакции II и III, получаем для реакции



$$\Delta Z_{\text{V}}^{\circ} = -\Delta Z_{\text{II}}^{\circ} + \Delta Z_{\text{III}}^{\circ} = -24125 - 14,585 T \lg T + 2,4935 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,051 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,053 \cdot 10^{-9} T^4 + 52,60 T.$$

Данные расчета по последним двум уравнениям приведены в табл. 244.

Таблица 244

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Ag}_2\text{S}$   
(вычисленная), кал/моль

Температура, °C	$-\Delta Z^{\circ}$	Температура, °C	$-\Delta Z^{\circ}$	Температура, °C	$-\Delta Z^{\circ}$
$2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{г}) = \text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$		$2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{г}) = \text{Ag}_2\text{S}(\beta)$			
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  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Маколкин [140] приводит сводку энтропий образования  $\text{Ag}_2\text{S}$ , полученных различными авторами (табл. 245).

Эти величины представляются недостаточно точными. Из данных Розенквиста [124] по равновесию  $\text{Ag}_2\text{S}$  с водородом можно рассчитать энтропию образования  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; при 25° С она равна 6,9 кал/моль·град.

Таблица 245

ЭНТРОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , кал/моль·град

$\Delta S_{298}$	Метод определения	Год	Автор	Литературный источник
6,545	Э. д. с.	1920	Нойес, Фрид	[149]
6,504	То же	1933—1935	Кимвур	[135]
7,547	Равновесие с $\text{H}_2$	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 $\text{Ag}_2\text{O}$

#### Кристаллическая структура, плотность

По данным Ниггли [151]  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $M = 231,76$ ) имеет кубическую решетку типа  $\text{Cu}_2\text{O}$  с параметром  $a = 4,723 \text{ \AA}$ .

Значения плотности  $\text{Ag}_2\text{O}$ , по данным различных авторов [151—156], колеблются в пределах 7,143—8,2558 г/см<sup>3</sup>. В справочнике «Handbook of chemistry and Physics» [103] рекомендуется величина  $d = 7,143 \text{ г/см}^3$  (при 16,6° С).

#### Теплоемкость

Приведенные в табл. 246 данные по теплоемкости  $\text{Ag}_2\text{O}$  взяты из работы Питцера и Смита [166]. В интервале температур 20—50° К 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  $\text{Ag}_2\text{O}$  в интервале температур 317—500° К. 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  $\text{Ag}_2\text{O}$  показывает, что данные Кобаяши довольно хорошо продолжают кривую, полученную Питцером и Смитом.

Таблица 246

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Ag}_2\text{O}$  [166]

Температура, °К	Теплоемкость кал/моль		Температура, °К	Теплоемкость кал/моль		Температура, °К	Теплоемкость кал/моль	
	опытные данные	по сплайсированной кривой		опытные данные	по сплайсированной кривой		опытные данные	по сплайсированной 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  $\Phi''$ 

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  $\text{Ag}_2\text{O}$  в стандартных условиях колеблются в пределах 27,5—29,7. В металлургических расчетах можно принимать  $S_{298}^0 = 29,09$ .

Кобаяши [165] для энтропии  $\text{Ag}_2\text{O}$  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  $\Phi''$  ДЛЯ  $\text{Ag}_2\text{O}$  [165]

T, °K	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ$   $\Phi''$		T, °K	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/моль	$S_T^\circ$   $\Phi''$	
		кал/моль·град				кал/моль·град	
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  $\Phi''$ . Используя уравнение температурной зависимости теплоемкости  $\text{Ag}_2\text{O}$ , полученное Кобаяши [165], и принимая  $S_{298}^0 = 29,09$ , 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  $\Phi''$  для разных температур, рассчитанные по последнему уравнению, приведены в табл. 247.

## Давление диссоциации

Экспериментально диссоциация  $\text{Ag}_2\text{O}$  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  $\text{Ag}_2\text{O}$ , изображенные в координатах  $\lg P - 1/T$ , 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 Ag<sub>2</sub>O

Температура, °C	Давление диссоциации, ат	Автор	Литературный источник	Температура, °C	Давление диссоциации, ат	Автор	Литературный источник
25	5,10 <sup>-4</sup>	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 Ag<sub>2</sub>O.

Теплота образования Ag<sub>2</sub>O. Данные ряда авторов, определявших теплоту образования Ag<sub>2</sub>O различными методами, приведены в табл. 249.

Таблица 249

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ Ag<sub>2</sub>O

-ΔH <sub>298</sub>	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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> )[Ba(OH) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> O]Ag	1942	Маколкин	[164]
7290	Из теплоемкости и данных по э. д. с.	1951	Кобаяши	[165]

Коулин [167] для теплоты образования Ag<sub>2</sub>O при разных температурах рекомендует величины, приведенные в табл. 250.

Для металлургических расчетов можно принимать ΔH<sub>298</sub> = -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  $2Cu + \frac{1}{2}O_2 = Cu_2O$  изменение теплоемкости в реакции  $2Ag + \frac{1}{2}O_2 = Ag_2O$

$$\Delta C_p = 1,0 + 3,0 \cdot 10^{-3}T,$$

получает для температурной зависимости теплоты образования Ag<sub>2</sub>O следующее уравнение (считая ΔH<sub>298</sub> = -6950):

$$\Delta H = -7380 + 1,0T + 1,5 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Используя уравнение для теплоемкости Ag<sub>2</sub>O Кобаяши (см. стр. 195), уравнение для теплоемкости Ag, рекомендуемое Брицке и Капустинским (см. стр. 182) и уравнение для O<sub>2</sub>, приведенное в первом томе настоящего издания (стр. 119), получаем следующее уравнение температурной зависимости теплоты образования Ag<sub>2</sub>O (считая ΔH<sub>298</sub> = -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 Ag<sub>2</sub>O. В табл. 251 и 252 приведена энтропия образования Ag<sub>2</sub>O по различным источникам и рассчитанная нами по данным Коулина [167].

Таблица 251

СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Ag<sub>2</sub>O  
кал/моль · град

-ΔS <sub>298</sub>	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 Ag<sub>2</sub>O [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

Изобарный потенциал образования  $\text{Ag}_2\text{O}$ . В табл. 253 приведены значения изобарного потенциала образования  $\text{Ag}_2\text{O}$  по данным различных авторов.

Таблица 253

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Ag}_2\text{O}$ 

$-\Delta Z_{298}^0$ 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  $\Delta C_p$ , выводит уравнение для реакции  $2\text{Ag(тв)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{O(тв)}$ :

$$\Delta Z^0 = -7380 - 2,30 T \lg T - 1,5 \cdot 10^{-3} T^2 + 22, T.$$

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  $\text{Ag}_2\text{O}$  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  $\text{O}_2$  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  $\text{AgCl}$ Кристаллическая структура,  
плотность, температура плавления

Хлористое серебро  $\text{AgCl}$  ( $M = 143,337$ ) имеет кристаллическую структуру типа  $\text{NaCl}$  с параметром решетки  $a = 5,54$  кХ [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:  $\text{B}_1$  (тип  $\text{NaCl}$ ),  $\text{B}_2$  (тип  $\text{CsCl}$ ),  $\text{B}_3$  (тип кубического  $\text{ZnS}$ ) и  $\text{B}_4$  (тип  $\text{ZnO}$ ). Энергии решетки, рассчитанные для этих модификаций, соответственно равны 205, 199, 194 и 194 ккал/моль. При увеличении температуры направление перехода следующее:  $\text{B}_2 \rightarrow \text{B}_1 \rightarrow \text{B}_4 \rightarrow \text{B}_3$ . Увеличение давления дает другой ряд:  $\text{B}_3$  или  $\text{B}_4 \rightarrow \text{B}_1 \rightarrow \text{B}_2$ .

По Шмарцу [186] коэффициент теплового расширения  $\text{AgCl}$   $\alpha = 32,9 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ .

Таблица 255  
ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ  $\text{AgCl}$ 

Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Год	Автор	Литератур- ный источник
450	1882	Родвелл	[191]
452	1908	Менкемейер	[192]
455	1912	Сандони	[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 $\text{г/см}^3$	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  $\text{AgCl}$  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  $\text{AgCl}$  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.

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ AgCl

Таблица 257

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		
—260,52	12,64	0,00566	0,798	Истмен, Мильнер	[203]
—259,76	13,40	0,00682	0,978		
—259,12	14,04	0,0079	1,006		
—256,48	14,68	0,00782	1,122		
—258,16	15,00	0,00782	1,122	Клузиус, Хартек	[202]
—258,06	15,10	0,00819	1,174		
—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		
—253,94	19,22	0,0130	1,858	Клузиус, Хартек	[202]
—253,51	19,65	0,0134	1,926		
—252,91	20,25	0,0146	2,088		
—261,09	21,07	0,0158	2,259		
—251,86	21,30	0,0156	2,230	Истмен, Мильнер	[203]
—250,96	22,20	0,0170	2,434		
—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		
—247,26	25,90	0,0217	3,110	Истмен, Мильнер	[203]
—244,66	28,5	0,0246	3,538		
—241,46	31,4	0,0278	3,978		
—240,56	32,60	0,0298	4,273		
—240,16	33,0	0,0334	4,790	Истмен, Мильнер	[203]
—235,79	37,37	0,0344	4,941		
—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	Литератур- ный 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		
-107,09	166,07	0,0806	11,548		
-98,88	174,28	0,0808	11,582		
-90,03	183,13	0,0812	11,640		
-81,15	191,01	0,0820	11,760		
-70,76	200,24	0,0828	11,876		
-65,50	207,66	0,0824	11,81		
-63,36	209,80	0,0836	11,993	Эйкен	[205]
-62,62	210,54	0,0839	12,030	Истмен, Мильнер	[203]
-52,34	220,82	0,0840	12,048		
-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		
11,81	284,97	0,0846	12,135	Эвальд	[206]
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:

$$C_p = 9,60 + 9,29 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль } (273 - 728^\circ \text{K});$$

$$C_p = 14,05 \text{ кал/моль } (728 - 806^\circ \text{K}).$$

Кобаяши [197] измерял теплоемкость AgCl в интервале температур 300—773° K. Из своих данных автор дает уравнение для истинной теплоемкости AgCl:

$$C_p = 11,21 + 6,57 \cdot 10^{-3} T - 3,2 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (300 — 460}^\circ \text{K)}.$$

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]

Темпера- тура, °K	C <sub>p</sub> , 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	Литератур- ный 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  $\text{AgCl}$  при  $728^\circ\text{K}$   $L_{\text{пл}} = 3155 \text{ кал/моль}$ .

Используя данные Вартенберга и Боссэ [196] для давления насыщенного пара  $\text{AgCl}$ , Келли [13] рекомендует для теплоты испарения  $\text{AgCl}$ :

$$L_{\text{исп}} = 51\,800 - 5,05T \text{ кал/моль},$$

Отсюда при температуре кипения ( $1837^\circ$ )  $L_{\text{исп}} = 42\,520 \text{ кал/моль}$ , а при комнатной температуре ( $298^\circ$ )  $L_{\text{исп}} = 50\,295 \text{ кал/моль}$ .

Из тех же данных, а также из данных Тарасенкова и Кожмякова [199] для давления насыщенного пара  $\text{AgCl}$  Россини [148] получил для теплоты испарения  $\text{AgCl}$  при температуре кипения ( $1837^\circ$ )  $L_{\text{исп}} = 43\,700 \text{ кал/моль}$ .

Келли [13] рекомендует для теплоты возгонки  $\text{AgCl}$ :

$$L_{\text{возг}} = 54\,180 - 0,60T - 4,64 \cdot 10^{-3}T^2,$$

отсюда при  $298^\circ\text{K}$

$$L_{\text{возг}} = 53\,589 \text{ кал/моль}.$$

Фишер [213] получил для теплоты возгонки при  $1700^\circ\text{K}$   $L_{\text{возг}} = 47\,000 \text{ кал/моль}$ .

Энтальпия, энтропия и функция  $\Phi''$ 

Из приведенного на стр. 205 уравнения зависимости теплоемкости  $\text{AgCl}$  от температуры по Кобаяши [197] могут быть получены следующие уравнения для энтальпии, энтропии и функции  $\Phi''$ :

$$H_T^0 - H_{298}^0 = -3606 + 11,21T + 3,285 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,066 \cdot 10^{-6}T^3,$$

$$S_T^0 - S_{298}^0 = -65,71 + 25,82 \lg T + 6,57 \cdot 10^{-3}T - 1,6 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$\Phi'' = -53,92 + 3,285 \cdot 10^{-3}T - 0,534 \cdot 10^{-6}T^2 + 25,82 \lg T + 3606/T.$$

Рассчитанные по этим уравнениям величины приведены в табл. 260.

Таблица 260

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ  $\Phi''$  ДЛЯ  $\text{AgCl}$   
(вычисленные по уравнениям)

Температура, $^\circ\text{K}$	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T$ кал/моль·град	$\Phi''$	Температура, $^\circ\text{K}$	$H_T^0 - H_{298}^0$ кал/моль	$S_T$ кал/моль·град	$\Phi''$
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  $\text{AgCl}$ , по данным различных авторов, приведены в табл. 261.

Таблица 261

ЭНТРОПИЯ  $\text{AgCl}$ , кал/моль·град

$S_{298}^0$	Год	Автор	Литературный источник
Твердое			
22,5	1913	Рубенс	[214]
24,3	1932	Шибата, Такета	[215]
22,97	1933	Истмен, Мильнер	[203]
$23,00 \pm 0,1$	1935	Келли	[13]
Газообразное			
$58,5 \pm 0,5$	1940	Стивенсон	[216]

Келли [143] рекомендует для энтропии твердого  $\text{AgCl}$   $S_{298} = 23,00 \pm 0,1$ ; Брикке, Капустинский [86]  $S_{298} = 23,01 \pm 1,0$ ; Россини [148]  $S_{298} = 22,97$ .

Для энтропии газообразного  $\text{AgCl}$  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, Кореф	[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	$-\Delta H$
$\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (тв)}$		$\text{Ag (ж)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (ж)}$		$\text{Ag (ж)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (г)}$	
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  $\text{Ag (ж)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{AgCl (ж)}$

$$\Delta H = -28840 + 1,71T - 0,14 \cdot 10^{-3} T^2;$$

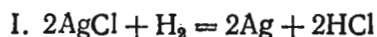
для реакции  $\text{Ag (ж)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{AgCl (г)}$

$$\Delta H = 22960 - 3,34T - 0,14 \cdot 10^{-3} T^2.$$

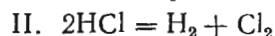
В табл. 263 приведены значения теплоты образования  $\text{AgCl}$ , вычисленные по этим уравнениям.

### Давление диссоциации $\text{AgCl}$

Косвенное вычисление давления диссоциации  $\text{AgCl}$  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:



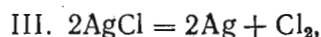
$$K_p^{\text{I}} = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}};$$



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

$$\lg K_p^{\text{II}} = -\frac{9536,7}{T} + 0,756 \lg T - 3,496 \cdot 10^{-6} T - 3,2167 [234].$$

Для диссоциации  $\text{AgCl}$  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  $p_{\text{Cl}_2}$ , 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  $p_{\text{Cl}_2}$ , рассчитанные из уравнений, предложенных Фихте [234] для изобарного потенциала образования  $\text{AgCl}$  (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  $\text{AgCl}$ 

T, °K	Из данных [235]		Из данных [224]		Из $\Delta Z^\circ$ образования $\text{AgCl}$	
	$\lg K_p^{\text{III}}$	$p_{\text{Cl}_2}, \text{ ат}$	$\lg K_p^{\text{III}}$	$p_{\text{Cl}_2}, \text{ ат}$	$\lg K_p^{\text{III}}$	$p_{\text{Cl}_2}, \text{ ат}$
651	—	—	-14,6660	0,014216	-14,6356	0,014231
671	—	—	-14,2045	0,014624	-14,0550	0,014881
690	—	—	-13,6604	0,013218	-13,5388	0,013289
729	—	—	-12,6194	0,012240	-12,5647	0,012272
770	—	—	-11,8421	0,011144	-11,7522	0,011181
813	-11,0570	0,011877	—	—	-10,9916	0,010102
829	—	—	-10,8191	0,010152	-10,7289	0,010186
882	—	—	-10,0198	0,010795	-9,9322	0,010117
911	—	—	-9,6568	0,009220	-9,5364	0,009291
913	-9,4714	0,009338	—	—	-9,5108	0,009308
915	—	—	-9,5745	0,009266	-9,4842	0,009328
983	—	—	-8,7386	0,008182	-8,6616	0,008218
1000	—	—	—	—	-8,4746	-0,008335
1050	—	—	—	—	-7,9600	-0,007110
1100	—	—	—	—	-7,4944	0,007320
1150	—	—	—	—	-7,0716	0,007848
1200	—	—	—	—	-6,6856	0,006260
1234	—	—	—	—	-6,4422	0,006361

Изобарный потенциал образования  $\text{AgCl}$ . Данные различных авторов приведены в табл. 265.

Таблица 265

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{AgCl}$ , кал/моль

$\Delta Z_{298}$	Метод	Год	Автор	Литературный источник
26211±9	Из э. д. с.	1930	Россини	[226]
26190	То же	1932	Шибата, Такета	[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  $\text{AgCl}$  по реакции  $\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (тв)}$ :

$$\Delta Z^\circ = -30\,590 + 0,32 T \lg T - 3,76 \cdot 10^{-3} T^2 + 15,04 T; \quad (1)$$

по реакции  $\text{Ag (тв)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (ж)}$ :

$$\Delta Z^\circ = 28\,210 - 9,93 T \lg T + 0,89 \cdot 10^{-3} T^2 + 37,72 T; \quad (2)$$

по реакции  $\text{Ag (ж)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (ж)}$ :

$$\Delta Z^\circ = -28\,840 - 3,94 T \lg T + 0,14 \cdot 10^{-3} T^2 + 14,66 T; \quad (3)$$

по реакции  $\text{Ag (ж)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl (г)}$ :

$$\Delta Z^\circ = +22\,960 + 7,69 T \lg T + 0,14 \cdot 10^{-3} T^2 - 51,50 T. \quad (4)$$

В табл. 266 приведены значения изобарного потенциала образования  $\text{AgCl}$ , 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  $\text{AgCl}$ . 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  $S_{298} = 26,655 \pm \pm 0,005$ , 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 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

При комнатной температуре  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ( $M = 311,826$ ), имеет ромбическую решетку с параметрами ( $\text{кХ}$ ):  $a = 5,82$ ,  $b = 12,65$ ;  $c = 10,25$  [183]. Существует также высокотемпературная модификация  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Температура превращения по данным различных авторов приведена в табл. 267.

Таблица 267

ТЕМПЕРАТУРА ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

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  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре может быть принята равной  $5,46 \text{ г/см}^3$  [239].

По данным Хюльсмана и Бильца [241] коэффициент объемного расширения  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  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  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , колеблются в пределах  $651 - 676^\circ \text{C}$ . Для металлургических расчетов температуру плавления  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  следует принимать равной  $660^\circ$ .

#### Теплота и энтропия плавления и превращения

Теплота плавления  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  по Келли [122] составляет  $4280 \text{ кал/моль}$ , а по Россини [148]  $4000 \text{ кал/моль}$ . Отсюда и энтропия плавления соответственно равна  $4280 : 933 = 4,6 \text{ э. е.}$  и  $4000 : 933 = 4,3 \text{ э. е.}$

Для теплоты превращения  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  рекомендуется величина  $1900 \text{ кал/моль}$  [53, 148].

#### Теплоемкость

Данные по истинной теплоемкости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  при низких температурах, полученные Латимером, Хиксом и Шутцем [249], приведены в табл. 268.

Таблица 268

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$   
[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  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

$$C_p = 23,1 + 27,9 \cdot 10^{-3} T \quad (3\%; 298^\circ\text{K} - T_{\text{пл}})$$

и для жидкого  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

$$C_p = 49 \quad (7\%; T_{\text{пл}} \text{ и выше}).$$

#### Энтальпия, энтропия и функция $\Phi''$

Используя предложенное Келли [112] уравнение температурной зависимости теплоемкости, авторы настоящего справочника получили следующее уравнение для энтальпии  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ :

$$H_T - H_{298} = -8127,6 + 23,1T + 13,98 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Латимер, Хикс и Шутц [249] из своих данных по низкотемпературной теплоемкости методом графического интегрирования зависимости  $C_p = f(\lg T)$  нашли, что энтропия  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  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  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $S_{298}^0 = 47,76 \pm 0,05$  э. е.

Для температурной зависимости энтропии  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и функции  $\Phi''$  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  $\Phi''$  для ряда температур (в интервале, который рекомендует Келли для уравнения теплоемкости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) приведены в табл. 269.

Таблица 269

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИЯ  $\Phi''$  ДЛЯ  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 

Темпера- тура °K	$H_T-H_{298}$ кал/моль	$S_T^\circ$	$\Phi''$	Темпера- тура °K	$H_T-H_{298}$ кал/моль	$S_T^\circ$	$\Phi''$
		кал./моль·град				кал./моль·град.	
298	0	47,76	47,76	650	12786	75,55	56,17
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 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

Теплота образования  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . По данным различных авторов теплота образования  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  приведена в табл. 270.

Келли [112], обработав данные различных авторов [251, 255—257], получил значения стандартной теплоты образования  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  в пределах 170 040—176 000 кал/моль. На основе этих данных Келли рекомендует для  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$   $\Delta H_{298} = -170110$  кал/моль.

Таблица 270

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 

$-\Delta H_{298}^0$ кал/моль	Температура °C	Год	Автор	Литературный источник
167280	Комнатная	1905	Томсен	[131]
170500	25,0	1933	Ишикава	[250]
169260	25,0	1935	Ишикава, Хагизава	[251]
170500	25,0	1954	Жук	[252]

Используя это значение стандартной теплоты образования и вышеприведенное уравнение для температурной зависимости теплоемкости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , 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  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Стандартную свободную энергию  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  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  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  в пределах 146 730—152 690 кал/моль. На основе этих данных Келли рекомендует для  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$   $\Delta Z_{298}^0 = -146 800$  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.

Энтродия образования  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

Из цифр, рекомендуемых Келли для  $\Delta Z_{298}^0$  и  $\Delta H_{298}$ , получаем:

$$\Delta S_{298}^0 = -\frac{146800 - 170110}{298,16} = 78,179 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

## Давление диссоциации

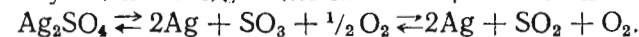
Данные различных авторов, определявших давление диссоциации  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , приведены в табл. 271.

Таблица 271

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 

Температура °C	Давление диссоциации		Год	Автор	Литературный источник
	мм рт. ст.	ат			
920	20		1924	Бутон, Риддель, Дюшак	[200]
1022	200		1903	Бредфорд	[253]
1095	760	1	1910	Фридрих	[254]
1085	760	1			

Маршалл [255], изучая давление диссоциации  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , измеряя 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  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  [255]

Температура °C	Давление, мм рт. ст.				Температура °C	Давление, мм рт. ст.			
	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{SO}_3}$	$P_{\text{SO}_2}$	$P_{\text{O}_2}$		$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{SO}_3}$	$P_{\text{SO}_2}$	$P_{\text{O}_2}$
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  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , Келли получил для реакции  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{ж}) = 2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{SO}_2 + \text{O}_2$

$$\Delta C_p = -18,13 + 4,67 \cdot 10^{-3}T - 3,922 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$\Delta H = 110\,200 - 18,13T + 2,34 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,922 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta Z^\circ = 110\,200 + 41,75T \lg T - 2,34 \cdot 10^{-3}T^2 +$$

$$+ 1,965 \cdot 10^5 T^{-1} - 206,00T.$$

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 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

#### Плотность

Карстен [154] нашел плотность  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ( $M = 275,77$ ) при  $20^\circ\text{C}$  равной  $6,077$  г/см<sup>3</sup>. Эту величину рекомендует справочник химика [259].

#### Теплоемкость

Истинная теплоемкость  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  приведена в табл. 273.

Таблица 273

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  от температуры Кобаяши [261] выражает уравнением:

$$C_p = 18,97 + 2,585 \cdot 10^{-2}T \text{ кал/моль } (300 - 430^\circ\text{K}).$$

#### Энтальпия, энтропия и функции $\Phi'$ и $\Phi''$

Энтальпия. Из данных Кобаяши [261] по теплоемкости  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , 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  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$   $S_{298}^\circ = 40,0 \pm 0,9$  э. е.

Таблица 275

ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИИ  $\Phi'$  и  $\Phi''$  ДЛЯ  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , кал/моль-град

T, °K	$S_T^\circ$	$\Phi''$	$\Phi'$	T, °K	$S_T^\circ$	$\Phi''$	$\Phi'$
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  $\Phi'$  по Кобаяши [261]. В этой же таблице даны значения функций  $\Phi''$ , рассчитанные нами по формуле

$$\Phi'' = \frac{H_T^* - H_{298}^*}{T} + S_T.$$

#### Теплота образования и давление диссоциации

Теплота образования  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Данные различных авторов приведены в табл. 276.

Таблица 276

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , 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	» »	1934	Дрейк, Бентон	[264]
(135°C) 19 440	» »	1952	Кобаяши	[261]

Используя уравнения для теплоемкостей  $\text{Ag}$  (стр. 182),  $\text{C}$ ;  $\text{O}_2$  (т. 1, стр. 119) и  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (стр. 219), для реакции  $2\text{Ag (тв)} + \text{C (графит)} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{CO}_3$ , получаем

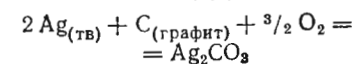
$$\Delta H_T^* = \Delta H^* - 7,565T + 10,157 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{387\,000}{T}.$$

Используя рекомендуемую Россини [148]  $\Delta H_{298}^* = -120\,970$  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  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ПО РЕАКЦИИ

Используя уравнения теплоемкости для  $\text{Ag}_2\text{O}$  (стр. 195),  $\text{CO}_2$  том I, стр. 119) и  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (стр. 219), для реакции  $\text{Ag}_2\text{O (тв)} + \text{CO}_2 \text{ (г)} = \text{Ag}_2\text{CO}_3 \text{ (тв)}$  получаем:

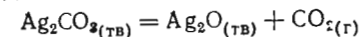
$$\Delta H_T^* = \Delta H_0^* - 1,39T - 0,41 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,443 \cdot 10^{-5}T^3 - 2,30 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Отсюда из данных Дрейка и Бентона [264]  $\Delta H_0^* = -16\,406$  и из данных Кобаяши [261]  $\Delta H_0^* = -18\,336$ .

t, °C	T°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

Давление диссоциации  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . В табл. 278 представлены данные различных авторов по диссоциации  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Таблица 278

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 

t, °C	P мм рт. ст.	Год	Автор	Литературный источник
132 167 182 210 218	6 99 173 547 752	1901	Кольсон	[265]
132 167 182 210 218 219	21,0 112,5 183,2 559,4 763,0 760,0	1926	Центнершвер, Брусс	[268, 269]
120,1 150,1 170,8 191,6 201,3	9,0 46,0 126,5 303,5 454,0	1930—1933	Ватанабе	[111, 263]
111 118 132 139 159	6 9 20 29 17	1934	Дрейк, Бентон	[264]



Зависимость давления диссоциации  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  от температуры Центнершвер и Крустинсон [262] выражают уравнением

Таблица 279  
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  
 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$   
(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

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{17510}{4,571T} + 1,75 \lg T + 6,081 (453 - 523^\circ\text{K}). \quad (1)$$

Ватанабе [111] получил для давления диссоциации  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

$$\lg P_{\text{атм}} = -\frac{3855,9}{T} + 7,9040 (393 - 493^\circ\text{K}). \quad (2)$$

Нами из данных Дрейка и Бентона [264] было получено уравнение

$$\lg P_{\text{атм}} = -\frac{3817,7}{T} + 7,8444 (384 - 432^\circ\text{K}). \quad (3)$$

В табл. 279 приведены давления диссоциации  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , рассчитанные по уравнениям (1—3).

### Изобарный потенциал и энтропия образования $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

Изобарный потенциал образования  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Из теплосмостей  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  для реакции  $\text{Ag}_2\text{O} (\text{тв}) + \text{CO}_2 = \text{Ag}_2\text{CO}_3 (\text{тв})$  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  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  из элементов по реакции  $2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{C}(\text{графит}) + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{тв})$  может быть рассчитана из  $\Delta Z_{298}^\circ$  для предыдущей реакции и реакций:

$2\text{Ag} (\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Ag}_2\text{O} (\Delta Z_{298}^\circ = -2540 \text{ кал/моль, см. стр. 200}), \text{C} (\text{графит}) + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{CO}_2 (\text{г}) (\Delta Z_{298}^\circ = -94230 \text{ кал/моль, см. т. I, стр. 121})$ . 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 теплосмостей серебра, графита, кислорода и углекислого серебра (стр. 219) и теплоты образования  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$   $\Delta H_{298}^\circ = -120970 \text{ кал/моль}$ , 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  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$   $\Delta Z_{298}^\circ = -104480 \text{ кал/моль}$  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
$\Delta Z^\circ$ , кал/моль	-104480	-99265	-97101	-95029

Энтропия образования  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . 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

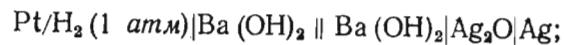
## ТЕРМОДИНАМИКА СЕРЕБРА. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

## § 39. РЕАКЦИИ С ОКИСЛОМ СЕРЕБРА

Восстановление  $\text{Ag}_2\text{O}$  водородом

Реакция начинается уже при  $40^\circ\text{C}$  [270], при  $63^\circ\text{C}$  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, $^\circ\text{C}$	15	25	35
$\Delta Z^\circ$ , кал	-54 340	-54 080	-53 820
$\Delta H$ , кал	—	-61 790	—
$\Delta S^\circ$ 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:

$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ :

$$\Delta H_{298} = -57,798 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta Z^\circ_{298} = -54,636 \text{ ккал/моль}.$$

$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ :

$$\Delta H_{298} = -68,317 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta Z^\circ_{298} = -56,590 \text{ ккал/моль} [178] \text{ (т. I стр. 111)}$$

$\text{Ag}_2\text{O}(\text{тв})$ :

$$\Delta H_{298} = -7,200 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta Z^\circ_{298} = -2,500 \text{ ккал/моль}$$

(см. стр. 199)

получаем для реакции  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

$$\Delta H_{298} = -50,598 \text{ ккал};$$

$$\Delta Z^\circ_{298} = -52,136 \text{ ккал};$$

$$\Delta S_{298} = 9,16 \text{ э. е.}$$

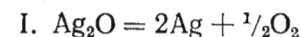
и для реакции  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

$$\Delta H_{298} = -61,117 \text{ ккал};$$

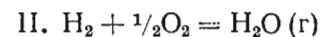
$$\Delta Z^\circ_{298} = -54,190 \text{ ккал};$$

$$\Delta S^\circ_{298} = -23,23 \text{ э. е.}$$

Зависимость изменения изобарного потенциала от температуры можно легко рассчитать по известным данным для следующих реакций:



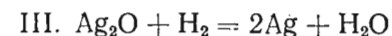
$$\Delta Z^\circ_{\text{I}} = 6525 - 13,268T \lg T + 10,652 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,222 \cdot 10^{-5} T^3 + 0,318 \cdot 10^5 T^{-2} + 16,82T;$$



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

(см. т. I, стр. 121).

Отсюда для реакции



получаем

$$\Delta Z^\circ_{\text{I}} + \Delta Z^\circ_{\text{II}} = \Delta Z^\circ_{\text{III}} = -49935 - 4,608T \lg T + 10,652 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 0,222 \cdot 10^{-5} T^3 + 0,318 \cdot 10^5 T^{-2} + 2,20T.$$

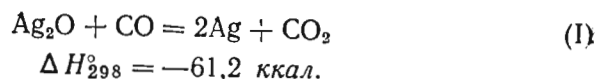
Рассчитанные по последнему уравнению величины приведены в табл. 280.

Таблица 280  
ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ВОДОРОДОМ

Температура		$-\Delta Z$ кал/моль	Температура		$-\Delta Z$ кал/моль
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$		$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$	
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  $\text{Ag}_2\text{O}$  окисью углерода

Дежу [272] показал, что в присутствии влаги при комнатной температуре  $\text{CO}$  действует на  $\text{Ag}_2\text{O}$  и эта реакция сильно экзотермична:



Расчет из стандартных данных дает для этой реакции:

$$\text{CO}_2(\text{г}): \Delta Z_{298}^\circ = -94,260 \text{ ккал/моль}; \Delta H_{298} = -94,052 \text{ ккал/моль};$$

(см. т. I, стр. 109).

$$\text{CO}(\text{г}): \Delta Z_{298}^\circ = -32,808 \text{ ккал/моль}; \Delta H_{298} = -26,419 \text{ ккал/моль};$$

(см. т. I, стр. 107).

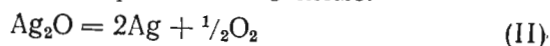
$$\text{Ag}_2\text{O}(\text{тв}): \Delta Z_{298}^\circ = -2,500 \text{ ккал/моль}; \Delta H_{298} = -7,200 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{CO}_2} - \Delta H_{\text{CO}} - \Delta H_{\text{Ag}_2\text{O}} = -60,430 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta Z^\circ = \Delta Z_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta Z_{\text{CO}}^\circ - \Delta Z_{\text{Ag}_2\text{O}}^\circ = 58,952 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S^\circ = -\frac{60430 + 58952}{298,16} = -4,96 \text{ э. е.}$$

Расчет зависимости изменения изобарного потенциала (а следовательно, и константы равновесия) реакции восстановления  $\text{Ag}_2\text{O}$  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),

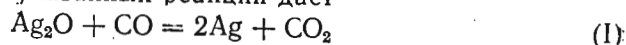


$$\Delta Z_{\text{III}}^\circ = -67980 + 0,92T \lg T - 0,71 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

$$+ 0,68 \cdot 10^5 T^{-1} + 19,25T.$$

(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  $\Delta Z_T^\circ$ , рассчитанные по последнему уравнению.

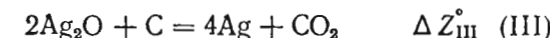
Таблица 281

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Температура		$-\Delta Z$ ккал/моль	Температура		$-\Delta Z$ ккал/моль
°C	°K		°C	°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  $\text{Ag}_2\text{O}$  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  $\text{Ag}_2\text{O}$  углеродом для стандартных условий дает:

$$\Delta H_{\text{III}, 298} = \Delta H_{\text{II}} + 2\Delta H_{\text{I}} = -79,652 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta Z_{\text{III}, 298} = \Delta Z_{\text{II}} + 2\Delta Z_{\text{I}}^\circ = -89,280 \text{ ккал/моль}.$$

$$\Delta S_{\text{III}}^\circ = 32,29 \text{ э. е.}$$

## § 40. РЕАКЦИИ С СУЛЬФИДОМ СЕРЕБРА

Восстановление  $\text{Ag}_2\text{S}$  водородом

Константа равновесия реакции  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{тв}) + \text{H}_2 = 2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г})$  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]

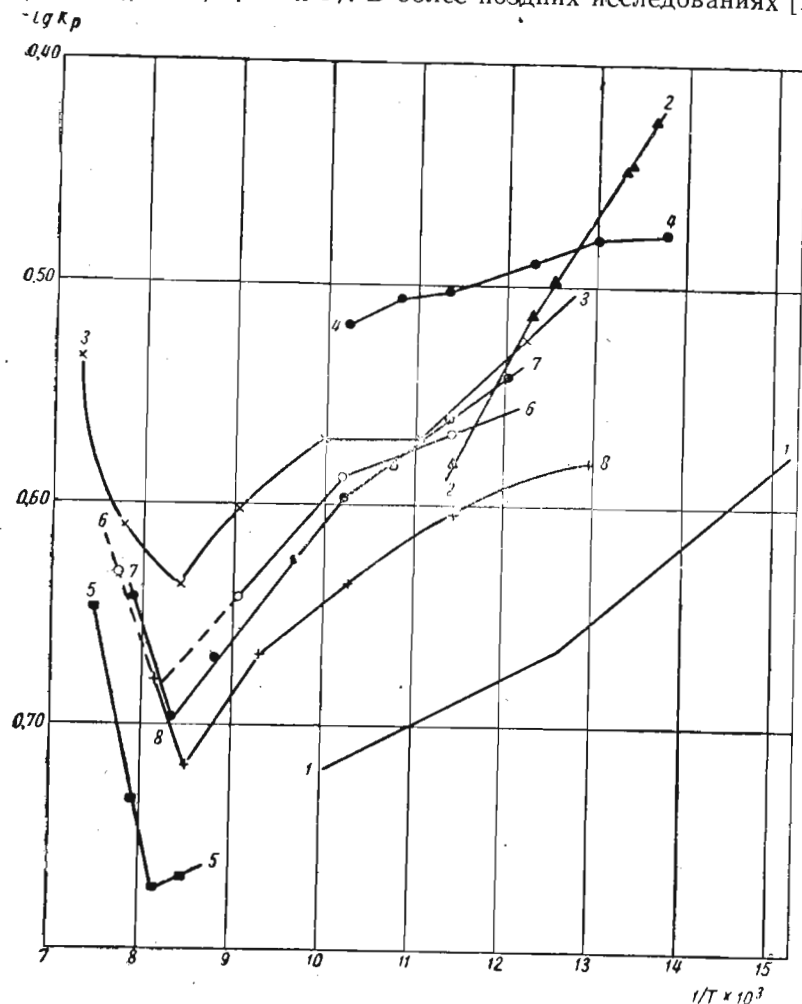


Рис. 5. Температурная зависимость константы равновесия восстановления  $\text{Ag}_2\text{S}$  водородом

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 сказалось 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 <sub>p</sub> вычисленное	
°C	°K	K <sub>p</sub>	lg K <sub>p</sub>	$\Delta Z = -\frac{RT}{T} \ln K_p$		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			$\Delta Z$ , вычисленное по уравнению (4)
°C	°K	K <sub>p</sub>	lg K <sub>p</sub>	$\Delta Z$	
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  $\text{Ag}_2\text{S}(\alpha) + \text{H}_2 = 2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}$

$$\Delta H = 4370 - 6,683T + 3,526 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,101 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,59 \cdot 10^{-9} T^4, \quad (1)$$

$$\Delta Z^\circ = 4370 + 15,39T \lg T - 3,526 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,051 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,053 \cdot 10^{-9} T^4 - 46,01T \quad (2)$$

и для реакции  $\text{Ag}_2\text{S}(\beta) + \text{H}_2 = 2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г})$

$$\Delta H = 4720 - 9,683T + 3,526 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,101 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,159 \cdot 10^{-9} T^4, \quad (3)$$

$$\Delta Z^\circ = 4720 + 22,29T \lg T - 3,526 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,051 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,053 \cdot 10^{-9} T^4 - 65,11T. \quad (4)$$

Розенквист полагал, что переход  $\text{Ag}_2\text{S}(\beta) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}$  (высокотемпературный) (859° K) можно не учитывать в расчетах, так как теплота перехода весьма мала ( $\Delta H_{859} < 100$  кал/моль [114]). Теплоемкость  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  принималась равной теплоемкости высокотемпературной модификации  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Келли [143] из данных Кейса и Фельзинга [274], Еллинека и Цаковского [275] и Ватанабе [111] получил для реакции  $\text{Ag}_2\text{S}(\alpha) + \text{H}_2 = 2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г})$

$$\Delta H = 3640 - 7,07T + 2,76 \cdot 10^{-3} T^2,$$

$$\Delta Z^\circ = 3640 + 16,28T \lg T - 2,76 \cdot 10^{-3} T^2 - 48,91T$$

и для реакции  $\text{Ag}_2\text{S}(\beta) + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$

$$\Delta H = 3940 - 10,07T + 2,76 \cdot 10^{-3} T^2,$$

$$\Delta Z^\circ = 3940 + 23,19T \lg T - 2,76 \cdot 10^{-3} T^2 - 67,90T.$$

В табл. 284 приведены величины изобарного потенциала реакции восстановления  $\text{Ag}_2\text{S}$  водородом и логарифмы констант равновесия, рассчитанные по уравнениям, полученным Воеводским и Гольбертом, Розенквистом и Келли.

Реакцию восстановления ромбоэдрической модификации  $\text{Ag}_2\text{S}(\alpha)$  изучали методом э. д. с. Нойес и Фрид [149], Кимура [135], Капустинский и Маколкин [277, 140]. Ими было получено для реакции  $2\text{Ag}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{S}(\text{г}) = \text{Ag}_2\text{S}(\alpha) + \text{H}_2$ .

$$\Delta Z_{298}^\circ = -1688 \text{ (Нойес и Фрид)},$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -1705 \text{ (Кимура)},$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -1710 \text{ (Маколкин)}.$$

Таблица 284

ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ,  
РАССЧИТАННЫЕ ПО УРАВНЕНИЯМ ВОЕВОДСКОГО И ГОЛЬБЕРТА [146],  
РОЗЕНКВИСТА [124] И КЕЛЛИ [143]

Температура		$\Delta Z^\circ$			$-\lg K_p$		
°C	°K	[146]	[124]	[143]	[146]	[124]	[143]
$\text{Ag}_2\text{S}(\alpha) + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$							
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
$\text{Ag}_2\text{S}(\beta) + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$							
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 $2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2$

Пелабон [273] нашел, что для установления равновесия этой реакции при температуре  $590^\circ\text{C}$  требуется более 1 часа, при  $440^\circ\text{C}$  — более 15 час., при  $360^\circ\text{C}$  — более 200 час., а при  $180^\circ\text{C}$   $\text{H}_2\text{S}$  не действует на серебро.

Лиленфельд и Уайт [278] в согласии с данными Кабелль [279], Хана [280] и Пелабона [273] нашли, что до  $190^\circ\text{C}$   $\text{Ag}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  не реагируют и в присутствии воды, если нет свободного кислорода. При  $190^\circ\text{C}$   $\text{Ag}$  и сухой  $\text{H}_2\text{S}$  реагируют медленно.

## § 41. РЕАКЦИИ С ХЛОРИСТЫМ СЕРЕБРОМ

### Восстановление $\text{AgCl}$ водородом

Ишикава и Ватанабе [224] для реакции  $2\text{AgCl}(\text{тв}) + \text{H}_2 = 2\text{Ag}(\text{тв}) + 2\text{HCl}(\text{г})$  получили следующие данные:

Температура, °C	383	398	417
$\lg K_p$	0,9641	1,0867	1,2306
$\Delta Z^\circ$	-2894	-3337	-3886

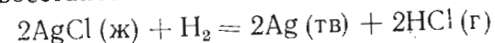
Из этих данных Фихте [234] обычным методом (см. т. I) рассчитал для указанной реакции:

$$\Delta Z^\circ = 17540 + 2,82T \lg T + 7,36 \cdot 10^{-3} T^2 - 44,02T;$$

$$\Delta H = 17540 - 1,22T - 7,36 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = 7150 \text{ кал}; \quad \Delta H_{298} = 16520 \text{ кал}.$$

Реакцию восстановления жидкого  $\text{AgCl}$  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  $\text{HCl}(\text{г})$

$$\Delta H_{298} = -22064 \text{ кал/моль}; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -22769 \text{ кал/моль},$$

(т. I, стр. 108),

для  $\text{AgCl}(\text{тв})$

$$\Delta H_{298} = -30300 \text{ кал/моль}; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -26205 \text{ кал/моль}$$

(стр. 208),

получаем для реакции  $2\text{AgCl}(\text{тв}) + \text{H}_2 = 2\text{Ag}(\text{тв}) + 2\text{HCl}(\text{г})$

$$\Delta H_{298}^\circ = 16472 \text{ кал},$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = 6872 \text{ кал},$$

$$\Delta S_{298} = 32,20.$$

Таблица 285

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА  
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{AgCl(ж)}$  ВОДОРОДОМ

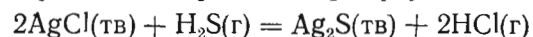
Температура		$\lg K_p$   $-\Delta Z$		Температура		$\lg K_p$   $-\Delta Z$					
°C	°K	опытные	вычисленные	°C	°K	опытные	вычисленные				
Жунио [281] 1897 г.				Ишикава, Ватанабе [224] 1933 г.							
526	799	1,3594	4970	1,6384	5990	456	729,1	1,5146	5052	1,4766	4926
605	878	1,5159	6090	1,7780	7143	497	770,1	1,5780	5560	1,5768	5556
705	978	1,7542	7850	1,9070	8534	556	829,1	1,6957	6432	1,6702	6336
Еллинек, Улот [235] 1926 г.											
540	813,1	1,6903	6288	1,7914	6665	609	882,1	1,7838	7200	1,7841	7201
640	913,1	1,9539	8163	1,9024	7948	638	911,1	1,7921	7471	1,8257	7611
						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 $\text{AgCl}$

Реакция сульфирования  $\text{AgCl}$  изучена экспериментально Еллинеком и Подъяски [282] динамическим методом. Для некоторых температур равновесие реакции достигалось с обеих сторон; расхождение экстраполированных величин при  $280^\circ \text{C}$  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:

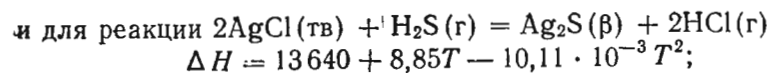
Температура, °C	230	280	419
$\lg K_p$	0,2674	0,8574	2,063
$\Delta Z$	-615	-2170	-6532

Келли [143] из этих данных рассчитал для реакции  $2\text{AgCl(тв)} + \text{H}_2\text{S(г)} = \text{Ag}_2\text{S(а)} + 2\text{HCl(г)}$

$$\Delta H = 13940 + 5,85T - 10,11 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$\Delta Z^\circ = 13940 - 13,47T \lg T + 10,11 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,71T;$$

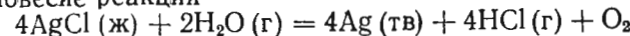
$$\Delta H_{298} = 14790 \text{ кал}; \quad \Delta Z^\circ_{298} = 5690 \text{ кал}$$



$$\Delta Z^\circ = 13640 - 20,38T \lg T + 10,11 \cdot 10^{-3} T^2 + 21,70T.$$

### Окисление $\text{AgCl}$ 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:

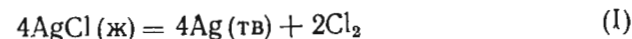
$$\Delta Z^\circ_T = 131940 - 0,08T \ln T - 0,34 \cdot 10^{-2} T^2 + 0,74 \cdot 10^{-6} T^3 - 52,72T.$$

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  $\text{AgCl}$  ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Температура		Экспериментальные данные [200]		Вычислено [200]		Вычислено авторами справочника	
°C	°K	$K_p$	$\Delta Z^\circ = -RT \ln K_p$	$K_p$	$\Delta Z^\circ$	$K_p$	$\Delta Z^\circ$
900	1173,1	$6,7 \cdot 10^{-14}$	70650	$4,9 \cdot 10^{-13}$	66000	$8,2 \cdot 10^{-13}$	6460
1000	1273,1	$3,4 \cdot 10^{-14}$	66700	$4,5 \cdot 10^{-11}$	60200	$6,4 \cdot 10^{-11}$	5905



$$\Delta Z^\circ_I = 4(28210 + 9,93T \lg T - 0,89 \cdot 10^{-3} T^2 - 37,72T)$$

(см. т. I, стр. 140);



$$\Delta Z^\circ_{II} = 2(56460 - 8,66T \lg T + 0,92 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

$$+ 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 14,62T)$$

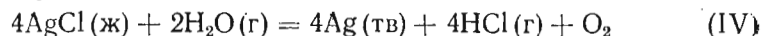
(т. I, стр. 121);



$$\Delta Z_{\text{I,II}}^\circ = 4(-21\,820 + 1,73T \lg T - 0,08 \cdot 10^{-3} T^2 - 7,36T)$$

(т. I, стр. 125)

Суммированием указанных реакций получаем:



$$\Delta Z_{\text{IV}}^\circ = \Delta Z_{\text{I}}^\circ + \Delta Z_{\text{II}}^\circ + \Delta Z_{\text{III}}^\circ = 138\,480 + 29,32T \lg T - \\ - 2,04 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,94 \cdot 10^5 T^{-1} - 151,08T.$$

**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, Металлургия, 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. Бартенев. 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, Menthén, Durrer. Fortschr. 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. Truith. 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 CuS с парами воды. Сборник научных трудов Минцветмет-золото, № 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. Chad, 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. Kopp. 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, Cu<sub>2</sub>S, Diss. Berlin, 1909.
156. В. Ванюков, Н. Киселева. Юбилейный сборник научных трудов № 7. Минцветметзолото. Metallurgizdat, 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. Metallurgia тяжелых цветных металлов. Metallurgizdat, 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. Ishikawa, 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. Staud. 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. Kopp. 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, Krumphaar. 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. Dollitz 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, Heldermaun. Z. physik. Chem., 89, 733, 1915.
5. Richards, Wandsworth. J. Am. Chem. Soc., 38, 221, 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. Tōhoku 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, Rinkenlach. 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. Duxon, 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. Tōhoku 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. Crotoy. 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 spezifischen 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, Металлургиздат, 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. Brislée. 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, 449, 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, Töpfer. Z. anorg. Chem., 157, 130, 1926.
44. Matsuymama. 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. Metallg. 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. Hardeck. 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. Ruif, Bergdahl. Z. anorg. Chem., 106, 76, 1919.
72. Ruif, 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, ГОИТИ, 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 плавок. Металлургиздат, 1943.
161. Mixer. Amer. Journ. Sci. (4), 27, 229, 1909.
162. Andrews. Phil. Mag. (3), 32, 321, 1848.
163. И. С. Вольский, Н. Н. Севрюков. ЖОХ, 25, 13, 2380, 1955.
164. Wyckoff. 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, Hallopean. 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. Stevanowic. 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. Металлургиздат, 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. Металлург, 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. Stiefelwagen. 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, Shibler, 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. Гульяев, Петров. Физика твердого тела. I, 3, 368, 1959.
308. Киреев. 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. Crepaz. 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. Keysseltz, Kohlmeyer. Met. Erz., 30, 185, 1933.
323. Spandau, Kohlmeyer. Z. anorg. Chem., 254, 65, 1947.
324. Spandau, Kohlmeyer. 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, Mackay, Phys. Rev., 30, 207, 1927.
10. Sauerwald. Z. Metallk., 14, 460, 1922.
11. Jouriaux, 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, Dane. 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. Guldbe. 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. Forcrand. 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. Kok. 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. Tilden. 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. Hoar, 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, Carrauld. 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 Quim. (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 Technology 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. Sill. 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, Pokorny. 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. Sandomini. Rend. Linc (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. Hyôshima 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. Berer. 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.
- Х. 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. Чижигов. Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов, Цветметиздат, 1936.
- Д. М. Чижигов. 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.
- Х. К. Аветисян. Металлургия черновой меди, Металлургиздат, 1954.
- Х. К. Аветисян. Исследование штейнов медной плавки; о форме соединения меди в шлаках, Цветметиздат, 1932.
- Х. К. Аветисян. Металлургия меди, Металлургиздат, 1943.
- С. И. Барабошкин. 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 $\text{Cu}_2\text{O}$	21
§ 3. Окись меди $\text{CuO}$	30
§ 4. Полусернистая медь $\text{Cu}_2\text{S}$	37
§ 5. Сернистая медь $\text{CuS}$	43
§ 6. Сернокислая медь $\text{CuSO}_4$	46
§ 7. Хлористая медь $\text{CuCl}$	49
§ 8. Хлорная медь $\text{CuCl}_2$	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 $\text{PbS}$	80
§ 14. Окись свинца $\text{PbO}$	86
§ 15. Двуокись свинца $\text{PbO}_2$	93
§ 16. Закись-окись свинца $\text{Pb}_3\text{O}_4$	96
§ 17. Хлористый свинец $\text{PbCl}_2$	97
§ 18. Сернокислый свинец $\text{PbSO}_4$	103
§ 19. Углекислый свинец $\text{PbCO}_3$	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 $\text{SnS}$ .....	137
§ 25. Двусернистое олово $\text{SnS}_2$ .....	143
§ 26. Окись олова $\text{SnO}$ .....	145
§ 27. Двуокись олова $\text{SnO}_2$ .....	148
§ 28. Двухлористое олово $\text{SnCl}_2$ .....	154
§ 29. Четырехлористое олово $\text{SnCl}_4$ .....	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 $\text{Ag}_2\text{S}$ .....	186
§ 35. Окись серебра $\text{Ag}_2\text{O}$ .....	195
§ 36. Хлористое серебро $\text{AgCl}$ .....	201
§ 37. Серноокисное серебро $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .....	213
§ 38. Углекисное серебро $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .....	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	оль	кал/моль	Тип.
54	Табл. 66, гр. 1	278000	27800	Авт.
59	14 стр.	$= \lg \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}}$	$= \lg \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$	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.	$\text{SnCl}_2$	$\text{SnCl}_4$	Считч.
167	Табл. 214, гр. 4	-800 -900 -1000	800 900 1000	Ред.
168	8 св.	$K = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} =$	$K = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} =$	Считч.
168	16 св.	$\text{SnO}_2 + 2\text{CO} =$ $= \text{Sn(ж)} + 2\text{CO}]$	$\text{SnO}_2 + 2\text{CO} =$ $= \text{Sn(ж)} + 2\text{CO}_{2\text{ж}}$	Считч.
210	4 св.	$\Delta H^\circ = 22960 -$	$\Delta H = - 22960 -$	Авт.
220	4 св.	$\Phi'' = \frac{H^\circ_T - H^\circ_{298}}{T} + S_T$	$\Phi'' = - \frac{H^\circ_T - H^\circ_{298}}{T} + S_T$	»
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 × 92<sup>1</sup>/<sub>8</sub> — 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 Металлургиздата,  
Москва, Цветной б., 30