

УДК 669.094.1+541.6

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР д. м. чижиков, б. с. гольдман,
Е. К. КАЗЕНАС

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ

Одной из важных величин, характеризующих реакционную способность вещества, является температура начала реакции, т. е. температура, при которой взаимодействие между реагентами идет с заметной скоростью. В работе ⁽¹⁾ установлено, что температура начала взаимодействия ряда простых окислов металлов с водородом находится в прямой зависимости от величины свободной энергии реакции их образования. Нами исследована взаимосвязь между температурой начала заметного взаимодействия кобальтита, феррита, хромита, ортосиликата и алюмината никеля с водородом и прочностью этих соединений. За меру прочности принята энергия связи кислорода с катионами. Температуры начала взаимодействия с водородом сопоставлены с температурами начала термической диссоциации.

Феррит, хромит и алюминат никеля готовились спеканием на воздухе из соответствующих окислов, ортосиликат никеля — гидропирохимическим способом по методике, описанной в ⁽²⁾, кобальтит никеля — из растворов азотнокислого никеля и кобальта. Режимы синтеза приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Реагенты	Т-ра отжига, °С	Время, час
NiCo_2O_4	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.)	350	20
NiFe_2O_4	NiO (о.ч.), Fe_2O_3 (о.ч.)	1200	100
NiCr_2O_4	NiO (о.ч.), Cr_2O_3 (ч.д.а.)	1350—1400	48
Ni_2SiO_4	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.) NiSO_4 (ч.д.а.)	1200	90
NiAl_2O_4	NiO (о.ч.), Al_2O_3 (х.ч.)	1350—1450	50

Температура начала заметного взаимодействия с водородом была определена на проточной установке с применением термокондуктометрического анализа газовой фазы ⁽³⁾. Исследование термической диссоциации соединений было проведено с помощью масс-спектрометра ⁽⁴⁾. В парогазовой фазе над соединениями были обнаружены только ионы кислорода и никеля. Начало диссоциации фиксировалось по появлению ионов кислорода, что соответствовало давлению $3 \cdot 10^{-8}$ атм.

Температура начала взаимодействия с водородом имеет следующие значения: NiCo_2O_4 480° К, NiFe_2O_4 620°, NiCr_2O_4 960°, Ni_2SiO_4 983°, NiAl_2O_4 1080°. Соответственно температуры начала термической диссоциации для NiFe_2O_4 1430°, NiCr_2O_4 1505°, Ni_2SiO_4 1600°, NiAl_2O_4 1700°. Кобальтит никеля устойчив лишь до температуры 700° К ⁽⁵⁾. Зависимость температуры начала взаимодействия соединений с водородом от температуры начала термической диссоциации иллюстрирует рис. 1.

Для оценки относительной прочности соединений была рассчитана энергия связи кислорода с ближайшими катионами. Расчет велся следующим образом.

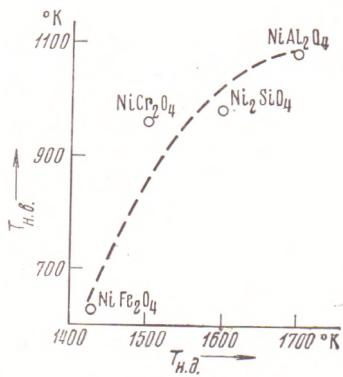


Рис. 1. Зависимость температуры начала взаимодействия соединений с водородом от температуры начала термической диссоциации

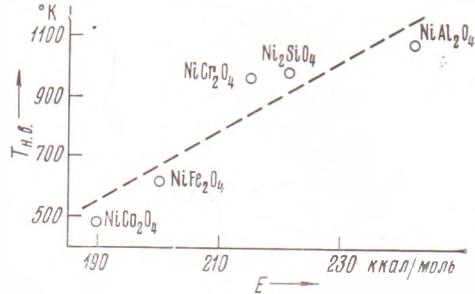


Рис. 2. Зависимость температуры начала взаимодействия с водородом от энергии связи кислорода с катионами

NiCo_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 и NiAl_2O_4 обладают структурой шпинели⁽⁸⁾, при этом каждый атом кислорода окружен тремя катионами, находящимися в октаэдрическом кислородном окружении и одним — в тетраэдрическом. Если принять, что энергия связи кислорода с катионами является суммой единичных энергий связи, то последняя будет определяться выражением

$$E = 3\epsilon_{\text{Me}-\text{O}}^6 + \epsilon_{\text{Me}-\text{O}}^4, \quad (1)$$

где $\epsilon_{\text{Me}-\text{O}}^6$ — единичная энергия связи в случае октаэдрического, а $\epsilon_{\text{Me}-\text{O}}^4$ — в случае тетраэдрического окружения катиона ионами кислорода.

Для исследуемых соединений это выражение будет выглядеть следующим образом:

$$E_{\text{NiCo}_2\text{O}_4} = \epsilon_{\text{Co}-\text{O}}^6 + \epsilon_{\text{Co}-\text{O}}^4 + \epsilon_{\text{Ni}-\text{O}}^6, \quad (2)$$

$$E_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = \epsilon_{\text{Fe}-\text{O}}^6 + \epsilon_{\text{Fe}-\text{O}}^4 + \epsilon_{\text{Ni}-\text{O}}^6, \quad (3)$$

$$E_{\text{NiCr}_2\text{O}_4} = \epsilon_{\text{Ni}-\text{O}}^6 + 3\epsilon_{\text{Cr}-\text{O}}^6, \quad (4)$$

$$E_{\text{NiAl}_2\text{O}_4} = \frac{1}{4}\epsilon_{\text{Ni}-\text{O}}^6 + \frac{3}{4}\epsilon_{\text{Al}-\text{O}}^6 + \frac{9}{8}\epsilon_{\text{Ni}-\text{O}}^6 + \frac{15}{8}\epsilon_{\text{Al}-\text{O}}^6. \quad (5)$$

Ортосиликат никеля обладает кристаллической решеткой типа оливина⁽⁷⁾. Кислород окружен тремя катионами Ni^{2+} , занимающими октаэдрические пустоты и одним Si^{4+} в тетраэдрической

$$E_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} = 3\epsilon_{\text{Ni}-\text{O}}^6 + \epsilon_{\text{Si}-\text{O}}^4. \quad (6)$$

Расчет единичных энергий связи проводился по Коттреллу⁽⁸⁾, из расчета энергии диссоциации окисла MeO_x , где $x=m/n$, m и n — соответственно индексы при кислороде и металле

$$E_{\text{дисс}} = \Delta H_f - \Delta H_{\text{Me}} - x\Delta H_{\text{O}}, \quad (7)$$

где ΔH_f — теплота образования окисла, ΔH_{Me} — теплота сублимации металла, ΔH_{O} — теплота атомизации кислорода (соответствующие данные приводятся в⁽⁹⁾). Полученные значения энергии диссоциации делились на координационное число металла (см. табл. 2).

Соединения	NiCo_2O_4	NiFe_2O_4	NiCr_2O_4	Ni_2SiO_4	NiAl_2O_4
Энергия связи, ккал/мол	190,58	199,96	215,17	221,15	241,72

Таблица 2

Катион	Валентность	Едисс, ккал/моль	К. ч.	Единичная связь, ккал/моль	Оксид	Катион	Валентность	Едисс, ккал/моль	К. ч.	Единичная связь, ккал/моль	Оксид
Ni	2	219,66	6	36,61	NiO	Fe	3	290,08	6	48,35	Fe ₃ O ₄
Ni	2	219,66	4	54,92	NiO	Fe	2	290,08	4	72,52	Fe ₂ O ₄
Co	3	271,34	6	45,22	Co ₃ O ₄	Fe	2	223,88	6	37,31	FeO
Co	3	271,34	4	67,83	Co ₃ O ₄	Fe	2	223,88	4	55,97	FeO
Co	2	219,06	6	36,51	CoO	Cr	3	320,69	6	53,45	Cr ₂ O ₃
Co	2	219,06	4	54,77	CoO	Al	3	367,59	6	61,27	Al ₂ O ₃
Fe	3	287,29	6	47,88	Fe ₂ O ₃	Al	3	367,53	4	91,90	Al ₂ O ₃
Fe	3	287,29	4	71,82	Fe ₂ O ₃	Si	4	445,29	4	111,32	SiO ₂

Из полученных результатов следует, что возрастание температуры начала заметного взаимодействия соединений с водородом происходит в той же последовательности, что и увеличение расчетных значений энергий связи кислорода с катионами (рис. 2).

Таким образом, установлена прямая зависимость между температурой начала взаимодействия с водородом, температурой начала термической диссоциации и прочностью исследуемых соединений.

Институт metallurgии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Комаров, ЖФХ, т. 27, № 12, 1748 (1953). ² А. М. Егоров, М. Н. Смирнова, ЖНХ, т. 8, № 8, 1987 (1963). ³ Ю. И. Кусаев, Ю. В. Цветков, В сборн. Металлургия цветных и редких металлов, «Наука», 1969, стр. 73. ⁴ Е. К. Казенас, Ю. В. Цветков, Тр. Всесоюзн. конфэр. по теплофизическим свойствам веществ при высоких температурах, Новосибирск, июль 1966 г., 1969, стр. 425. ⁵ L. Lotgering, Phil. Res. Rep., v. 11, № 3, 190 (1956). ⁶ Ж. Бляссе, Кристаллохимия феррошинелей, М., 1969. ⁷ Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М.-Л., 1950. ⁸ Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, 1956. ⁹ В. А. Киреев, Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, М., 1970.