

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 оксидов 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 оксидов, ортосиликат никеля — гидропирокхимическим 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 ₂ O ₄	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (ч.д.а.) Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (ч.д.а.)	350	20
NiFe ₂ O ₄	NiO (о.ч.), Fe ₂ O ₃ (о.ч.)	1200	100
NiCr ₂ O ₄	NiO (о.ч.), Cr ₂ O ₃ (ч.д.а.)	1350—1400	48
Ni ₂ SiO ₄	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O (ч.) NiSO ₄ (ч.д.а.)	1200	90
NiAl ₂ O ₄	NiO (о.ч.), Al ₂ O 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: NiCo₂O₄ 480° К, NiFe₂O₄ 620°, NiCr₂O₄ 960°, Ni₂SiO₄ 983°, NiAl₂O₄ 1080°. Соответственно температуры начала термической диссоциации для NiFe₂O₄ 1430°, NiCr₂O₄ 1505°, Ni₂SiO₄ 1600°, NiAl₂O₄ 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.

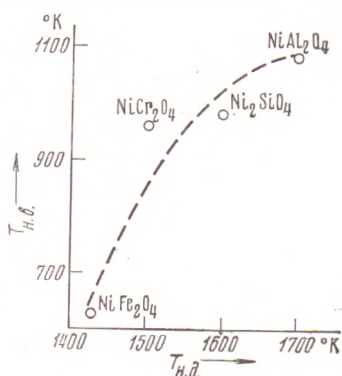


Рис. 1. Зависимость температуры начала взаимодействия соединений с водородом от температуры начала термической диссоциации

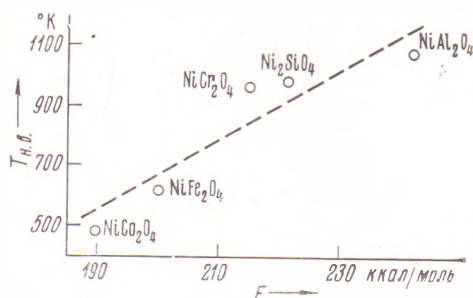


Рис. 2. Зависимость температуры начала взаимодействия с водородом от энергии связи кислорода с катионами

NiCo_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 и NiAl_2O_4 обладают структурой шпинели ⁽⁶⁾, 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

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

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

Для исследуемых соединений это выражение будет выглядеть следующим образом:

$$E_{\text{NiCo}_2\text{O}_4} = \varepsilon_{\text{Co-O}}^4 + \frac{3}{2}\varepsilon_{\text{Co-O}}^6 + \frac{3}{2}\varepsilon_{\text{Ni-O}}^6, \quad (2)$$

$$E_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = \varepsilon_{\text{Fe-O}}^4 + \frac{3}{2}\varepsilon_{\text{Fe-O}}^6 + \frac{3}{2}\varepsilon_{\text{Ni-O}}^6, \quad (3)$$

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

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

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

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

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	$E_{\text{дисс.}}$, ккал/моль	К. ч.	Единичная энергия связи, ккал/моль	Оксид	Катион	Валентность	$E_{\text{дисс.}}$, ккал/моль	К. ч.	Единичная энергия связи, 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 ₃ 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 металлургии 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. Всесоюз. конфер. 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 феррошпнелей, М., 1969. ⁷ В. 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.