

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.3+546.175—323+546.131

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕЛЕНА СО СМЕСЬЮ АЗОТНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТ

Г. Г. БАБАЯН, Г. С. ЧТЯН, Г. С. ПАНОСЯН и М. В. АСЛАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 I 1972

Установлены кинетические параметры взаимодействия селена со смесью азотной и соляной кислот в температурном интервале, охватывающем кинетическую и диффузионную области измерений. Выведены эмпирические выражения зависимости эффективной константы скоростей взаимодействия для обеих областей измерения. Количественно оценена величина селенсодержащего комплексного иона в растворе.

Табл. 4, библиографические ссылки 6.

Одним из способов получения металлического селена высокой чистоты является гидрометаллургический, поэтому установление кинетических параметров изучаемого элемента с минеральными кислотами и их смесью, помимо теоретического, представляет и практический интерес. Для решения этой задачи был применен метод вращающегося диска [1].

Экспериментальная часть

Изменение концентрации смеси кислот со временем установлено по концентрации селена колориметрическим методом [2].

В приведенных опытах начальная концентрация кислот была постоянной—4,6 н. Отдельными сериями измерений был установлен строго прямолинейный характер  $\tau = f(\lg c)$  функции во всех приведенных исходных соотношениях кислот, что доказывает справедливость применения уравнения (1) для расчетов констант взаимодействия (табл. 1).

$$K = \frac{2,303v}{S \cdot \tau n^{1/2}} \lg \frac{c_0}{c} \quad (1)$$

Данные табл. 1 показывают, что константа скорости взаимодействия зависит от исходных соотношений кислот и его максимальное значение достигается при  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 3 : 1$ . Кинетические параметры взаимодействия селена со смесью азотной и соляной кислот были установлены именно при соотношении кислот, при котором обеспечивается максимальная скорость выщелачивания.

Таблица 1

Среднее значение констант скорости взаимодействия при различных исходных соотношениях смеси кислот (площадь диска  $S=8,850 \text{ см}^2$ , температура реактора  $25^\circ$ , исходный объем смеси кислот  $0,25 \text{ л}$ , число оборотов диска  $60 \text{ об/мин}$ )

Исходные объемные соотношения кислот	Время выщелачивания, сек	Общая концентрация кислот в конце выщелачивания, $n$	Константа скорости реакции в период времени $K$ , $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^3$	Среднее значение констант скорости выщелачивания за весь период реакции, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^3$
250 : 1	10800	4,27	4,67	4,54
	14400	4,26	4,47	
	18000	4,24	4,48	
220 : 30	4200	3,93	8,55	8,55
	14700	3,73	8,38	
	17400	3,67	8,73	
187,5 : 62,5	11400	3,30	10,69	10,94
	13200	3,26	11,56	
	14100	3,24	10,13	
125 : 125	14400	2,19	5,70	5,88
	17400	2,17	5,83	
	29100	2,11	6,10	
62,5 : 187,5	18000	1,12	4,07	4,12
	21600	1,11	4,11	
	23400	1,11	4,20	
37,5 : 212,5	36000	0,65	3,80	3,81
	39600	0,65	3,73	
	40200	0,64	3,90	

В табл. 2 приведены результаты отдельной серии измерений, в которых установлена зависимость констант скорости взаимодействия от обратной величины температуры.

Таблица 2

Зависимость влияния температуры на скорость выщелачивания селена со смесью азотной и соляной кислот

Исходный объем смеси кислот, л	Общая концентрация кислот в начале реакции, $n$	$1/T, ^\circ\text{K}$	Число оборотов диска, об/мин	Среднее значение констант скорости выщелачивания за весь период реакции, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^3$	$\lg K$
0,25	3,45	0,00335	60	10,65	-6,97
0,25	3,45	0,00324	60	25,20	-6,60
0,25	3,45	0,00324	60	34,51	-6,46
0,25	3,45	0,00304	60	55,43	-6,25
0,25	3,45	0,00294	60	60,83	-6,22
0,25	3,45	0,00287	60	76,32	-6,12

Анализ приведенных данных показывает, что в изучаемом взаимодействии имеются две области измерения, отличающиеся друг от друга по механизму. Начиная с  $55^\circ$  наблюдается резкое изменение констант взаимодействия.

Прямолинейный характер функции  $\lg K = f(1/T)$  в обеих областях позволяет эмпирически рассчитать константы уравнения Аррениуса, следовательно, и экспериментальное значение температурного коэффициента, величину энергии активации процесса, среднее значение которых приведено в табл. 3.

Таблица 3  
Среднее значение констант уравнения Аррениуса, энергии активации и температурного коэффициента взаимодействия при исходном соотношении азотной и соляной кислот 3:1

Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	Среднее значение констант ур. Аррениуса		Энергия активации $E$ , ккал/моль	Среднее значение температурного коэффициента
	А	Б		
15—55	—5232	1,59	10,40	2,02
55—75	— 781	2,23	1,55	1,15

Данные табл. 3 подтверждают кинетический характер взаимодействия [3] в температурном интервале  $25\text{—}55^\circ$ . Начиная с  $55^\circ$  наблюдается резкое изменение механизма процесса.

Установление кинетического характера процесса в температурном интервале  $25\text{—}55^\circ$  дает возможность рассчитать истинные кинетические параметры взаимодействия селена со смесью азотной и соляной кислот при их исходном соотношении 3:1. После перерасчета среднее значение констант уравнения Аррениуса соответственно составляет  $A = -5296$ ,  $B = 5,53$ , значение энергии активации реакции  $E = 10,53$  ккал/моль, среднее значение температурного коэффициента 2,52.

Измерение удельной электропроводности и вязкости растворов смеси азотной и соляной кислот после взаимодействия с селеном в идентичных условиях показало наличие четко выраженного минимума при исходном соотношении  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 3 : 1$ . Для количественной оценки размеров селеносодержащего иона в изучаемом растворе было выбрано уравнение Стокса, Робинсона и Вишо [4,6].

Расчет на основании данных табл. 4 показал, что радиус гидратированного иона равен  $9,0 \text{ \AA}$ .

Таблица 4

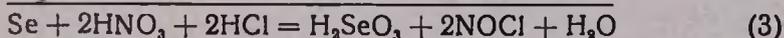
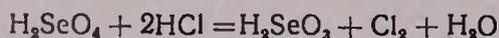
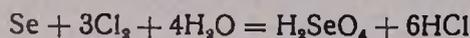
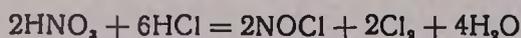
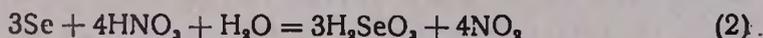
Данные измерения эквивалентной электропроводности и вязкости раствора смеси азотной и соляной кислот с исходным соотношением 3:1

Температура, °С	Экв. электропроводность $\lambda$ , $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1}$	Экв. электропроводность при б/р $\lambda_{\text{б/р}}$ , $\text{см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1}$	Вязкость раствора $\eta$ , $\text{спз}$	$\eta_{\text{б/р}}$	Среднее значение $\lambda_{\eta}$
20	216	225	1,40	265	264
40	390	400	0,65	263	
60	540	560	0,47	263	
70	600	670	0,40	268	

### Обсуждение результатов

Реакция селена со смесью азотной и соляной кислот, независимо от области взаимодействия, хорошо согласуется с кинетическим уравнением первого порядка, между тем как значение констант скорости реакции зависит от исходных соотношений кислот в смеси. Складывается впечатление, что в каждом отдельном исходном соотношении кислот происходит новое характерное для этой смеси взаимодействие со специфичным механизмом.

Очевидно, в зависимости от исходных соотношений кислот на поверхности диска протекают две различные реакции:



При избытке соляной кислоты в смеси превалирует реакция (3), при максимальном значении констант скорости взаимодействия создаются благоприятные условия протекания обеих реакций. Из анализа данных табл. 1 вытекает, что величина констант реакции (3) должна быть больше, чем в (2). Это косвенно подтверждает вышеприведенную трактовку обсуждаемого явления.

В изучаемой системе в довольно широком интервале температур (ниже 55°) механизм взаимодействия имеет диффузионный характер. Это обусловлено не только специфичностью химических реакций на поверхности диска, но и состоянием частиц в растворе исходных и конечных продуктов реакции.

Вследствие высокого потенциала ионы многовалентных элементов, как правило, не могут существовать в водных растворах в виде свободных катионов с зарядом, равным степени его окисления, а подвергаются гидролизу, гидравлической полимеризации даже в сильноокислых рас-

творах, образуя комплексные ионы. Слабовыраженное диффузирующее свойство селеносодержащего иона увеличивает его роль в качестве экранлирующего агента в физических и химических процессах, происходящих непосредственно на границе раздела двух фаз.

Строго количественная трактовка обсуждаемой аномалии осложняется тем, что состав и размеры комплексного иона сильно зависят от начальных соотношений кислот в растворе.

### ԱԶՈՏԱԿԱՆ ԵՎ ԱՂԱԹՔՎԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ՍԵԼՆԻ ՓՈԽԱԶԳՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Ս. ՉԹՅԱՆ, Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Մ. Վ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կինետիկական բոլոր շափումները կատարված են  $\text{HNO}_3/\text{HCl}=3:1$  հարաբերության պայմաններում, որում փոխարկման հաստատունն ունի մաքսիմալ արժեք: Որոշված են սելենի կինետիկական պարամետրերը փոխազդման կինետիկական դիֆուզիոն ջերմաստիճանային տիրույթներում: Հաստատված է, որ  $25-55^\circ$  ջերմաստիճանային տիրույթում Արրենիուսի հավասարման հաստատունները համապատասխանաբար ունեն  $A=-5232$  և  $B=1,59$  արժեքներ: Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում նկատվում է հիշատակված հաստատունների, ինչպես նաև աղտիվացման էներգիայի և ջերմաստիճանային գործակցի արժեքների խիստ փոփոխություն, որոնք հաստատում են փոխազդման մեխանիզմի դիֆուզիոն բնույթի ընթացքը արդեն բարձր ջերմաստիճանում:

Քանակապես գնահատված է լուծույթում սելենի պարունակող հիդրատացված իոնի շառավիղը, որը նշվում է  $9,0 \text{ \AA}$ :

### THE KINETICS OF INTERACTION OF SELENIUM WITH A MIXTURE OF HYDROCHLORIC AND NITRIC ACIDS

H. G. BABAYAN, G. S. CHTIAN G. S. PANOSSIAN and M. V. ASLANIAN

The kinetics of the reaction of selenium with a 3:1 molar ratio mixture of hydrochloric and nitric acids has been studied at different temperatures. It has been found that at temperatures above  $50^\circ\text{C}$  the reaction is diffusion controlled.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
2. Ю. Н. Книпович, Анализ минерального сырья, Гос. научно-техн. изд. хим. лит., Л., 1956, стр. 847.
3. М. С. Захаревский, Кин. и кат. Л., ун-т, 1963., стр. 107.
4. R. Stoks, J. Am. Chem. Soc., 76, 1988 (1954).
5. R. Stoks, J. Am. Chem. Soc., 76, 1991 (1954).
6. B. Wishaw, J. Am. Chem. Soc., 76, 2065 (1954).