

Б. С. РАХИМБАЕВ, А. К. КОБЖАСОВ, Г. Ж. МОЛДАБАЕВА, О. В. АТАНОВА

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТИОСОЛЕЙ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Практически реакции образования тиосолей селена и теллура относятся к гетерогенным, то есть взаимодействие осуществляется на поверхности раздела фаз, и как всякое топохимическое взаимодействие, оно зависит от пространственного расположения реагирующих компонентов, связано с возникновением новых фаз измененного состава и в общем случае состоит из ряда элементарных процессов. Происходит разрушение кристаллической решетки, химическое взаимодействие компонентов, сорбционные процессы на поверхности твердого тела, процессы диффузии и образование на границе раздела фаз продуктов реакции и их кристаллизация [1-4].

Расчет свободной энергии Гиббса показал, что термодинамическая вероятность образования тиосолей селена и теллура осуществима при довольно низких температурах. Однако скорость образования при этих условиях будет незначительной. В связи с этим были проведены исследования кинетики образования тиоселенита и тиотеллурита натрия в интервале температур 573-873 К при продолжительности опыта 5, 10, 15, 30, 60 мин.

Результаты исследования кинетики образования тиосолей селена и теллура в системе металлический селен – сульфид натрия – сера и металлический теллур – сульфид натрия – сера показали, что образование тиосолей селена и теллура идет достаточно эффективно.

Как видно из табл. 1 при температуре 573 К и выдержке 5 мин степень взаимодействия в рассматриваемой системе достигается значительных величин и равна 82,1 %. При температуре 873 К и при той же продолжительности опыта степень

взаимодействия составляет 97,1 %. При этом необходимо отметить, что увеличение температуры оказывает значительное влияние на образование тиосоли селена, в тоже время как увеличение продолжительности опыта влияет гораздо меньше.

Константа скорости в данной системе имеет следующие значения: 1,505 мин⁻¹ при температуре 573 К и 3,449 мин⁻¹ при 873 К, т.е. с повышением температуры увеличивается константа скорости взаимодействия. В интервалах температур 573-673 К, 673-773 К, 773-873 К энергия активации имеет следующие значения: 44,9; 42,1; 38,4 кДж/моль.

Результатами исследования кинетики образования тиосоли теллура показывают, что исходные реагенты активно взаимодействуют в твердых фазах с образованием тиосоли. При нагреве смеси реагирующих компонентов до 573 К в течении 5 мин степень 64,5 % в случае синтеза Na₂TeS₃.

Степень взаимодействия быстро растет с увеличением температуры, достигая 89,2 % при 873 К. При выдержке 60 минут она составляет 93,3 %. Константа скорости при температуре от 573 до 873 К изменяется в сторону увеличения от 0,894 до 2,312 мин⁻¹. В интервалах температур 573-673 К, 673-773 К, 773-873 К энергия активации принимает следующие значения: 29,5; 19,7; 11,4 кДж/моль.

Наряду с этим необходимо отметить, что при осуществлении твердофазных реакций синтеза тиосолей использован порошкообразный сульфид натрия, который находится в активном состоянии и имеющий высокую концентрацию

Таблица 1. Изменение степени взаимодействия в системе Se-Na₂S-S₂

Время, мин	T=573 К	T=673 К	T=773 К	T=873 К
	Степень взаимодействия, %			
5	82,1	88,5	94,3	97,1
10	83,8	90,3	95,1	98,5
15	85,2	91,1	95,4	98,9
30	87,3	92,7	96,1	99,2
60	89,2	93,4	97,2	99,3

Таблица 2. Изменение степени взаимодействия в системе Te-Na₂S-S₂

Время, мин	T=573 К	T=673 К	T=773 К	T=873 К
	Степень взаимодействия, %			
5	54,5	63,6	74,2	89,2
10	63,8	76,3	85,8	90,4
15	68,3	80,7	86,4	90,9
30	74,4	82,1	88,5	91,3
60	91,6	94	97,6	93,3

неравновесных дефектов, образующихся вследствие вакуумной сушки девятиводного кристаллогидрата сульфида натрия. По всей видимости, это обстоятельство в сочетании с дополнительным введением ионов серы значительно увеличивает диффузионную подвижность составных частей кристаллической решетки, повышая скорость взаимодействия. Вместе с тем, увеличение термического воздействия, осуществляемое в ходе реакции, способствует аннигиляции неравновесных дефектов, концентрация которых уменьшается во времени при изотермической выдержке. Из этого следует, что концентрация неравновесных дефектов, образующихся при вакуумной сушке сульфида натрия, оказывает определенное влияние на синтез тиосолей селена и теллура, предопределяя высокую скорость взаимодействия в начальной стадии процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. 374 с.
2. *Болдырев В.В.* Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск, 1958. 332 с.
3. *Розовский А.Я.* Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
4. *Семиохин И.А.* и др. Кинетика химических реакций. М., 1995. 346 с.

Резюме

Селен мен теллур тиотүздарының түзілу кинетикасы қарастырылған.

Summary

In the given work it is considered kinetic formations tiოსalt of selenium and tellurium.

УДК 669.6

КазНТУ им. К. Саттаева

Поступила 17.10.07г.