



Университет „Проф. д-р Асен Златаров” Бургас
Факултет по природни науки
Катедра „Химия”

Денчо Иванов Михов

**Експериментални и теоретични изследвания
на селенатни системи**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен
„Доктор”, Област на висше образование 4. Природни науки,
математика и информатика, Професионално направление
4.2. Химически науки, Докторска програма 01.05.02.
Неорганична химия

Научен ръководител:
Доц. д-р Румяна Янкова-Аврамова

Бургас, 2022

Дисертационният труд съдържа 143 машинописни страници, включващи 30 таблици, 24 фигури, списък на 199 литературни източници, от които 169 на латиница и 30 на кирилица.

Съдържание

I. Увод	5
I.1. Актуалност и значимост на научната проблематика	5
I.2. Цел и задачи на изследването	5
II. Литературен обзор	7
III. Развитие на термодинамичните изследвания на смесени разтвори на силни електролити	11
III.1. Закономерности на равновесното получаване на смесени кристали и двойни соли из трикомпонентни водно-солеви системи ..	11
III.2. Методи за взаимно пресмятане коефициентите на активност и осмотичните коефициенти на разтвори на електролити.....	12
<i>III.2.1. Методи на основата на уравнението на Гибс-Дюхем</i>	12
<i>III.2.2. Методи на основата на уравнението на Дебай-Хюкел</i>	13
III.3. Метод на Питцер.....	14
<i>III.3.1. Бинерни системи</i>	15
<i>III.3.2. Многокомпонентни системи</i>	18
<i>III.3.3. Приложение на метода на Питцер.....</i>	19
III.4. Определяне на някои основни термодинамични величини – топлоемкост, ентропия, енталпия, енергия на Гибс	21
<i>III.4.1. Теплоемкост</i>	21
<i>III.4.2. Ентропия</i>	22
<i>III.4.3. Енталпия</i>	23
<i>III.4.4. Енергия на Гибс</i>	23
IV. Експериментални данни от изследване на равновесието в тройни водно-солеви селенатни системи	24
IV.1. Методика на експеримента и чистота на реактивите, използвани в работата	24
IV.2. Получени резултати и дискусия.....	26
<i>IV.2.1. Състави на съществуващите равновесни фази в системи от вида $Me_2SeO_4 - Me'SeO_4 - H_2O$ от прост евтоничен тип</i>	26
<i>IV.2.2. Състави на съществуващите равновесни фази в системи от вида $Me_2SeO_4 - Me'SeO_4 - H_2O$ при които се получават двойни соли</i>	29

V. Експериментални данни от изопиестичното изследване селенатни системи	41
V.1. Изследване зависимостта активност на вода – молалност на компонента в бинерни разтвори на алкални селенати по изопиестичния метод	41
V.2. Резултати от изопиестичните изследвания на системите $M_2SeO_4 - H_2O$ ($M = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs$).....	43
VI. Топлинни капацитети, енталпия, ентропия и термохимичен потенциал на селенатни твърди фази	47
VI.1. Методика за получаване на селенатите.....	47
VI.2. Подготовка на пробите за калориметрични изследвания.....	47
VI.3. Определяне термодинамичните величини на синтезираните селенати	50
<i>VI.3.1. Апаратура и принцип на метода</i>	50
<i>VI.3.2. Топлинни капацитети, енталпия, ентропия и термохимичен потенциал на алкални селенати</i>	52
VII. Интерпретация на диаграмите на разтворимост на селенатни системи при 25°C	61
VII.1. Метод на Майснер и Кусик.....	61
VII.2. Метод на Питцер за междуионни взаимодействия.....	66
VIII. Литература	69
IX. Научни приноси	73
X. Научни публикации по темата	75
XI. Участие в научни форуми	76

I. Увод

I.1. Актуалност и значимост на научната проблематика

За нуждите на химическата промишленост и съвременните технологии са необходими неорганични соли с техническа, химическа и специална чистота. При производството на соли най-често се изхожда от многокомпонентни системи. В този случай първият и основен въпрос, който трябва да бъде решен, е да се определи полето на равновесно съществуване на дадената сол в многокомпонентната система. Вторият въпрос – това е въпросът за чистотата на получаваните соли, т.е. кои от присъстващите в разтвора примеси и в каква степен се включват в крайния продукт.

Изучаването на различните многокомпонентни солеви системи, имащи значение за практиката, способства решението на проблемите за извличане на химични елементи от руди и някои отпадъчни продукти на солевите производства. Паралелно с това се създават и предпоставки за обобщение на натрупания материал, отразяващо различните случаи на проявяване на изоморфизъм, както и формулиране на общи фундаментални закономерности. Последните най-пълно и последователно могат да бъдат описани на езика на термодинамиката или в рамките на определени моделни (напр. кристалохимически) представи. Изучаването на процесите на образуване на смесени кристали и двойни соли и овладяването на закономерностите, на които се подчиняват, трябва да доведе до възможността да бъде прогнозиран типа на диаграмите на разтворимост.

I.2. Цел и задачи на изследването

Целта на дисертационният труд е: термодинамично изследване на фазовите равновесия в системи на метални селенати с оглед получаване на нови соли. Обект на изследване са системи от типа: $M_2SeO_4 - MeSeO_4 - H_2O$ (където $M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$, и $Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), т.е. комбинация на алкални селенати и селенати на двувалентни метали – предимно от първия ред на преходните метали. Да бъдат получени нови експериментални данни, описващи водните разтвори на селенати; да бъдат изведени количествени закономернос-

ти, описващи пълно състоянието на тези системи с възможности за прогнозиране и теоретични разчети на техните диаграми на разтворимост. От експерименталните данни за коефициентите на активност на бинерните разтвори да се направи количествено описание на трикомпонентните системи, включващо както тройните термодинамични параметри (осмотични коефициенти, коефициенти на активност, активност на вода, химичен потенциал, енергия на Гибс и др.), така и теоретичен разчет на изотермите на разтворимост на трикомпонентните системи, комбинации от съответните бинерни.

За да се постигне целта, са поставени следните **задачи**:

1. В изотермични условия ($T = 25^{\circ}\text{C}$) да бъдат изследвани изотермите на разтворимост на системи от типа $\text{Me}_2\text{SeO}_4 - \text{Me}'\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ и $\text{Me}' = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$). Да се определят съставите на съществуващите равновесни фази в целия интервал на концентрации на компонентите.

2. Да се определи съставът на двойните соли чрез физикохимичен анализ по метода на Шрайнемакерс и чрез дериватографски анализ.

3. Рентгенофазов анализ на двойните соли.

4. По изопиестичния метод да се определи активността на водата при различни концентрации на компонентите в бинерните разтвори на алкални селенати, като се изчислят осмотичните коефициенти и коефициентите на активност.

5. Чрез диференциално-сканираща калориметрия да се определят моларните изобарни топлинни капацитети на алкални селенати (C_p , J/mol.K). По метода на най-малките квадрати да се определят емпиричните коефициенти в уравнението $C_p = a + bT + cT^2$. На базата на температурната зависимост и стандартната ентропия да се изчислят енталпията и термохимичния потенциал на съединенията за различни температури.

6. Да се използват уравненията на Кусик и Майснер за интерпретация на тройните системи. Да се изчислят q , $\ln P$ и G_f^0 както за отделните компоненти, така и за двойните соли.

7. Чрез регресионен анализ по данни от изопиестичните изследвания в бинерните системи да се определят вириалните коефициенти в уравненията на Питцер за алкални селената и за селенатни системи.

II. Литературен обзор

До началото на осемдесетте години на миналия век трикомпонентните системи от този вид са почти неизследвани при 25°C. Изключение правят четирите системи: $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$,¹ $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CdSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$,² $\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$,³ като втората е от прост евтоничен тип, а при останалите се получават двойните соли, съответно: $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

След деветдесетте години интересът към селенатните системи, както и върху селенатите като цяло се засилва. Войтишек изследва системите: $\text{M}_2\text{SeO}_4 - \text{MeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (където $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$),^{4,5,6,7} като доказва при всичките образуването на двойната сол $\text{K}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Аналогично е изследването и на серията системи $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{MeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, където се получават двойните соли $(\text{NH}_4)_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (изключение $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Същият автор е изследвал и системите $\text{M}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) – двойна сол $\text{M}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.^{8,9,10}

Изследвани са и системите: $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.^{11,12,13}

Системи от горепосочения тип с участието на литиев, натриев, рубидиев и цезиев селенат са почти неизследвани (освен споменатите изключения).

¹ King G. B., Beckman W. A., J. Am. Chem. Soc., 67, (1945), 957.

² Mayer J., Aulich N., Z. Anorg. Chem., 172, (1928), 321.

³ Hill A. E., Soth G. C., J. Am. Chem. Soc., 62, (1940), 2717.

⁴ Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 25(11), (1985), 414.

⁵ Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 27(6), (1987), 229.

⁶ Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 27(9), (1987), 345.

⁷ Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 29(7), (1989), 265.

⁸ Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 29. (6), (1989), 220.

⁹ Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 27(10), (1987), 375.

¹⁰ Vojtisek F., Ebert M., Z. Chem., 27(7), (1987), 266.

¹¹ T. Ojkova, D. Barkov, A. Popov, Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 131, (2000), 727–732.

¹² M. Fleck, G. Giester, Journal of alloys and compounds, 351, (2003), 77–83.

¹³ M. Wildner, D. Marinova, D. Stoilova, Journal of Molecular Structure, 1106, (2016), 440–451.

Структурите на селенатите също са малко изследвани. Изследвани са структурите на алкалните селенати.^{14,15,16}

Синтезиран е рубидиев селенат и е охарактеризиран чрез рентгеноструктурен анализ и инфрачервена спектроскопия. Използван е анализът на повърхността на Хиршфелд, за да се обсъдят силата на взаимодействията в рубидиевия селенат. Подробния анализ на междумолекулните взаимодействия чрез анализ на повърхността на Хиршфелд и диаграмите на пръстовите отпечатащи разкри, че почти 86,2% от общата повърхност е свързана с $\text{Rb}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{Rb}$ взаимодействия. Най-предпочитаните контакти, изразени чрез стойност на коефициента на обогатяване (E_r) от 1,75 са $\text{O}\cdots\text{Rb}$, последвани от $\text{Se}\cdots\text{Rb}$ ($E_r = 1,68$). Отблъскващ характер притежават взаимодействията $\text{Se}\cdots\text{O}$; $\text{O}\cdots\text{O}$ и $\text{Rb}\cdots\text{Rb}$, които са със значително ниски стойности на коефициента на обогатяване.¹⁷

Синтезиран е кобалтов селенат пентахидрат и охарактеризиран чрез рентгеноструктурен и инфрачервен анализи. Солта принадлежи към триклинната кристална система, група $P1$. Анализа на повърхността на Хиршфелд показва, че най-важен принос за кристалната опаковка имат взаимодействията $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ (69,4%) и $\text{H}\cdots\text{H}$ (22,6%). Установено бе, че 57,40% от общата повърхност се генерира от водородните атоми, а 39,90%, от кислородните атоми. Най-предпочитаните контакти (изразени със стойност E_r от 2,51) са $\text{O}\cdots\text{Co}$, последвано от $\text{Se}\cdots\text{O}$ ($E_r = 2,35$). Анализът на градиента на намалена плътност (RDG) показва, че най-отрицателните стойности на знака (λ_2) ρ (-0,05, -0,04, а.у.) отразяват взаимодействията $\text{Co}\cdots\text{O}-\text{Se}$ и $\text{Co}\cdots(\text{OH}_2)$. Стойностите на пика при знак (λ_2) ρ от -0,015 и -0,007 а.у са свързани със силни водородни връзки ($\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$). Стойностите на знака (λ_2) ρ от +0,008 а.у. илюстрират отблъскващите взаимодействия между кислородни атоми в селенитните групи и кислородни атоми от водата.

Съществуват оскъдни данни за получаването на циркониев и цериев селенат тетрахидрат ($\text{Zr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ce}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).¹⁸ Синтезиран е и хафниев селенат $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, установено е, че притежава орторомбична симетрия, с пространствена група $Fddd$.

¹⁴ Gatov G., Acta Cryst., 15, (1962), 419.

¹⁵ Pertlik F., Armin H., Acta Cryst., C45, (1989), 158.

¹⁶ Tokahaschi I., Onodera A., Shiozaki J., Acta Cryst., C43, (1987), 179.

¹⁷ Yankova, R., Chemical Data Collections, 2020, 28, pp. 100463.

¹⁸ Nabar, M.A., R Ajaonkar. Journal of Applied Crystallography, 11, (1978), 56–57.

Въпросът със структурите на двойните соли е все още обект на бъдещи изследвания. За момента са публикувани данни от кристалографски изследвания на $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,¹⁹ $\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CdSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,²⁰ $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.²¹

Синтезирана е двойната сол $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ²² и е изследвана нейната кристална структура чрез рентгеноструктурен анализ. Установено е, че двойната сол кристализира в моноклинна кристална система, пространствена група $\text{P}2_1/\text{n}$. Стойностите на параметрите на елементарната клетка са: $a = 7.4674(5) \text{ \AA}$, $b = 7.9152(5) \text{ \AA}$, $c = 11.7972(9) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 106.363(7)^\circ$, $V = 669.04(8) \text{ \AA}^3$ и $Z = 2$. Анализирани са инфрачервените спектри. Чрез квантовохимични изчисления са определени електронните свойства на двойната сол – $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Чрез Теорията на функционала на плътността са изчислени електростатичния потенциал, атомните заряди, порядъка на връзките.²³ Определени са: йонизационен потенциал, електронно сродство електроотрицателност, химичен потенциал, твърдост, меко-та, електрофилен индекс. Експериментално и теоретично са изследвани електронните (UV-Vis) спектри.²⁴ Изследвани са междумолекулните взаимодействия в кристалната структура на двойната сол чрез използване анализа на повърхността на Хиршфелд. Направено е сравнително експериментално (UV-vis) и теоретично (чрез теорията на функционала на плътността, DFT) изследване на нелинейните оптични свойства (NLO) на $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2$. Изследвани са спектрите на поглъщане на съединенията в диапазон от 200 до 1100 nm. Експериментално регистрираните електронни преходи са сравнявани с теоретично изчислените (чрез DFT). Изчисленият диполен момент и хиперполяризацията от първи ред на $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2$ са значително по-високи от тези на еталонния кристален калиев дихидроген фосфат, което ги прави обещаващи NLO материали.

Синтезирана е двойната сол $\text{Rb}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SeO}_4)_2$ ²⁵ и е изследвана нейната кристална структура чрез рентгеноструктурен анализ и инф-

¹⁹ Peytavin S., Philippot E., Cryst. Struct. Commun., 2, (1973) 221.

²⁰ Peytavin S., Philippot E., Cryst. Struct. Commun., 2, (1973) 163.

²¹ Montgomery H., Acta Cryst., B36, (1980) 440.

²² Yankova, R., S. Genieva. Chemical Data Collections, 2019, 21, pp. 100234.

²³ Tankov, I., R. Yankova, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2021, 56, pp. 467–487.

²⁴ Yankova, R., I. Tankov, Journal of Molecular Structure, 2021, 1224, pp. 129047.

²⁵ Yankova, R., Chemical Data Collections, 2020, 27, pp. 100379.

рачервена спектроскопия. Установено е, че двойната сол кристализира в моноклинна кристална система, пространствена група $P2_1/c$. Стойностите на параметрите на елементарната клетка са: $a = 6.363(2) \text{ \AA}$, $b = 12.431(4) \text{ \AA}$, $c = 9.373(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 104.33(4)^\circ$, $V = 718.3(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Кристалът е съставен от $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ октаедри и SeO_4 тетраедри, свързани с водородни връзки и катиони на рубидия. Анализът на повърхността на Хиршфелд установи наличието на $\text{O}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{M}$ връзки в двойната сол. Почти половината (60,3%) от общата повърхност е свързана с $\text{O}\cdots\text{H}$ взаимодействия, които характеризират водните молекули, свързани с медния атом. Координираните водни молекули около медния атом са резултат от взаимодействията $\text{Cu}\cdots\text{O}$, 8,9%. Анализът на изчислените коефициенти на обогатяване показва, че контактите $\text{Rb}\cdots\text{H}$ и $\text{Cu}\cdots\text{H}$ са резултат от взаимодействията $\text{Rb}\cdots\text{O}-\text{H}$ и $\text{Cu}\cdots\text{O}-\text{H}$. Значително ниските стойности на коефициентите на обогатяване за $\text{H}\cdots\text{H}$ и $\text{O}\cdots\text{O}$ показват, че този тип взаимодействия имат отблъскващ характер.

Почти неизследвани са активностите и коефициентите на активност в бинерните и тройни системи на селенати. Изключение са бинерните системи сол – вода на някои двувалентни селенати CuSeO_4 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и K_2SeO_4 .

Термодинамиката, като метод за обобщение на експерименталните данни, дава възможност за такива прогнози и теоретични разчети. За реални разтвори, уравненията на състоянието са значително по-сложни от тези на идеалните и за да бъде облекчено термодинамичното им изучаване е въведена функцията активност. С въвеждането на активността вместо концентрация, се дава възможност за преминаване от законите на идеалните системи към реалните разтвори, без да се измени функционалната зависимост между параметрите на състоянието на системата.

III. Развитие на термодинамичните изследвания на смесени разтвори на силни електролити

III.1. Закономерности на равновесното получаване на смесени кристали и двойни соли из трикомпонентни водно-солеви системи

От кристалохимична гледна точка неорганичните соли с йонни кристални решетки следва да се разглеждат като йонни координационни съединения. Металните йони играят ролята на комплексообразувател, а анионите или някои от молекулите на разтворителя (водните молекули), включени в кристалите, образуват координационното обкръжение около тях. Като комплексообразувател следва да се разглеждат и главните елементи на многоатомните анионни съставки в съответното координационно обкръжение. Образованите по този начин полиедри чрез тяхното последователно подреждане изграждат кристалните структури на неорганичните соли.

Координационните полиедри, изграждащи кристалните структури на различните соли, се различават помежду си по броя, вида и позиционната симетрия на лигандите, координирани около съответните метални йони. За прогнозирането се използва концепцията на Пирсън за твърди и меки Люисови киселини и основи и съставената на нейна база количествена скала на Клопман.^{26,27,28}

Дали из дадена трикомпонентна водно-солева система ще изкристализира чиста сол или смесени кристали, от първостепенно значение са кристалните структури на чистите солеви компоненти.

В случаите, когато солите не проявяват изоморфна или изодиморфна съкристализация е възможно получаването на двойни соли. Двойните соли са стехиометрични съединение на две прости соли, между които не се наблюдава измеримо комплексообразуване, а образуват обща йонна кристална решетка. Двойните соли имат собствено поле на съществуване в диаграмите на състоянието на системата, наред с полетата на съществуване на простите соли.

²⁶ Pearson R. G., J. Am. Chem. Soc., 85, (1963) 3553.

²⁷ Klopman G., J. Am. Chem. Soc., 90, (1968) 223.

²⁸ Balarew Chr., Phase Equilibria in Three-Component Systems Salt-Salt-Water. CODATA 82, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1983.

III.2. Методи за взаимно пресмятане коефициентите на активност и осмотичните коефициенти на разтвори на електролити

Термодинамичните свойства на разтворите на електролити се охарактеризират задоволително чрез активността на разтворителя и коефициентите на активност на електролита. Определяйки по изопиестичния метод парното налягане над разтворите на електролити, получаваме данни за активността на разтворителя в разтвора за различни концентрации, от които можем да пресметнем осмотичните коефициенти с помощта на формулата:

$$\varphi = \frac{1000.2,303}{v.m.M} \cdot \lg a_w$$

където: φ – практическия осмотичен коефициент; v – броят йони, на които се дисоциира една молекула електролит в разтвора; m – молалната концентрация на разтвора; M и a_w – молната маса и активността на разтворителя.

По-сложна задача се явява изчисляването на коефициентите на активност по стойностите на осмотичните коефициенти, определени експериментално. Разбира се нередко пред изследователите се явява и обратната задача – по данни за коефициентите на активност да се изчисли парното налягане над разтвора.

III.2.1. Методи на основата на уравнението на Гибс-Дюхем

Основите на метода за съответните изчисления, базиращи се на уравнението на Гибс-Дюхем, са заложили още от Люис и Рендал,²⁹ като описаните от тях графични и аналитични методи по-късно са подложени на съществени подобрения. Скечард^{30,31} предлага формален, чисто аналитичен метод за разлагане на коефициентите на активност и осмотичните коефициенти в степенен ред по концентрацията или йонната сила. Дитер и Гелен³² предлагат способ, също основан на разлагане на $d(\lg a_w)/dm$ в ред по цели степени m , като коефициентите се определят от опитни данни по метода на най-малките квадрати.

²⁹ Люис, Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.

³⁰ Scatchard G., Prentiss S. S., J. Am. Chem. Soc., 56, (1934), 1486.

³¹ Scatchard G., J. Am. Chem. Soc., 62, (1940), 2426.

³² Dieter H., Gehlen H., Z. Phys. Chem. (DDR), 200, (1952), 41.

Гугенхайм и Стокс³³ предлагат методика за 1-2 и 2-1 електролити, основана на емпиричната формула в трето приближение на теорията на Дебай-Хюкел. Лицке и Стоутън³⁴ обобщават предходните уравнения в следния вид:

$$\lg \gamma = -\frac{s\sqrt{I}}{1 + A\sqrt{I}} + (2B)I + \left(\frac{3}{2}C\right)I^2 + \left(\frac{4}{3}D\right)I^3 + \dots$$

където: S – константа от теорията на Дебай-Хюкел (S=1,172 при 25°C); A, B, C, D – константи, определят се по метода на най-малките квадрати по данни от осмотичните коефициенти.³⁵ Методът дава висока точност в широк интервал от концентрации.

Всички тези графични и числени методи са или недостатъчно точни, или твърде сложни и трудоемки. Микулин³⁶ предлага два нови параметъра – x и y, които участват в подинтегралната функция в уравнението на Гибс-Дюхем, но основният проблем, за точността на определяне на граничните стойности, особено при ниски концентрации, остава нерешен и до наши дни.

III.2.2. Методи на основата на уравнението на Дебай-Хюкел

Друга група методи за определяне на коефициентите на активност се основават на уравнението на Дебай-Хюкел:³⁷

$$\lg \gamma_i = -\frac{A|z_1||z_2|\sqrt{I}}{1 + B_a\sqrt{I}}$$

където: A и B – константи, зависещи от температурата и диелектрическата проницаемост на разтворителя; z_1, z_2 – зарядите на йоните; I – йонната сила на разтвора.

Съществуват следващи модификации на уравнението от Гюнтелберг, Гугенхайм:, Девис, а отново Лицке и Стоутън предлагат (в областта на концентрации до 6m) следното уравнение:

$$\lg \gamma_i = -\frac{A|z_1||z_2|\sqrt{I}}{1 + B_1\sqrt{I}} + B_2I + B_3I^2 + B_4I^3$$

³³ Guggenheim E. A., Stockes R. H., Trans. Faraday Soc., 54, (1958), 1646.

³⁴ Lietzke M. H., Stoughton R. W., J. Phys. Chem., 66, (1962), 508.

³⁵ Margenau H., Murphy G., The Mathematics of Physics and Chemistry, N. Y., 1956.

³⁶ Микулин Г. И., Резник Ф. Я., Укр. хим. ж., 33, (1967), 555.

³⁷ Debye P., Hukel E., Z. Physik, 24, (1923), 185.

Майснер³⁸ разработва метод за оценка на коефициентите на активност, основан на това, че зависимостта на функцията $\gamma_i = \gamma_i \cdot 1/z_1 z_2$ от йонната сила при 25°C за различни електролити, представлява универсално семейство криви. Крюз и Ренън³⁹ разработват метод за изчисляване коефициентите на активност в бинерни разтвори във всички области на концентрацията, представляващи по себе си „хибрид“ между модела и представите на Дебай-Хюкел и Борн. Предложените уравнения съдържат 3 – 6 параметъра за всеки електролит. Областта на приложение на този метод обаче е ограничена само за бинерни разтвори.

III.3. Метод на Питцер

През 1973 г. Питцер предлага система уравнения, които имат проста форма, описват както бинерни, така и многокомпонентни системи, включват неголям брой параметри, имащи определен физичен смисъл и описват термодинамичните свойства на разтворите в широка област на концентрации. Идеята, на която са основани уравненията на Питцер, се състои в анализ на модела на Дебай-Хюкел с помощта на функцията на радиалното разпределение.^{40,41,42,43,44,45} Ключов момент в този анализ се явява отчитането на йонните сили в ефект на краткодействащи взаимодействия, които се отчитат чрез модифицирани съответстващи вириални коефициенти.

Изходното уравнение в метода на Питцер се явява следното представяне на допълнителна свободна енергия на разтвора:

$$\frac{G^{\text{ex}}}{RT} = n_w f(I) + \frac{1}{n_w} \sum_{ij} \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{n_w^2} \sum_{ijk} \mu_{ijk} n_i n_j n_k$$

където: n_w – масата на разтворителя, kg; n_i , n_j , n_k – броя молекулни йони i , j , k ; λ_{ij} и μ_{ijk} – втори и трети вириални коефициенти в разлагането на G^{ex} по n_i . Величините λ_{ij} и f се явяват функции на йонната сила; $\lambda_{ij}(I)$ характеризира краткодействащите взаимодействия между йо-

³⁸ Meissner H. P., Tester J. W., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 11, (1972), 661.

³⁹ Cruz J. -L., Renon H., C. R. Acad. Sci., Paris, 282, (1976), 477.

⁴⁰ Pitzer K. S., J. Phys. Chem., 77, (1973), 268.

⁴¹ Pitzer K. S., Mayorga G., J. Phys. Chem., 77, (1973), 2300.

⁴² Pitzer K. S., Mayorga G., J. Sol. Chem., 3, (1974), 539.

⁴³ Pitzer K. S., Kim J., J. Am. Chem. Soc., 96, (1974), 5701.

⁴⁴ Pitzer K. S., J. Sol. Chem., 4, (1975), 249.

⁴⁵ Pitzer K. S., Acc. Chem. Res., 10, (1977), 371.

ните i и j ; μ_{ijk} съответства на тройните взаимодействия между йоните i , j и k , и се предполага, че не зависи от йонната сила.

Чрез диференциране на горното уравнение по състава се получават изразите за осмотичния коефициент и коефициента на активност на електролита:

$$\begin{aligned} \varphi - 1 &= -\frac{dG^{ex}}{RT \sum_i m_i} = \left(\sum_i m_i\right)^{-1} [(If' - f) + \\ &+ \sum_{ij} m_i m_j (\lambda_{ij} + I \lambda'_{ij}) + 2 \sum_{ijk} m_i m_j m_k \mu_{ijk}] \\ \ln \gamma_i &= -\frac{1}{RT} \frac{dG^{ex}}{dn_i} = \frac{z_i^2}{2} f' + \sum_j m_j \lambda_{ij} + \\ &+ \sum_{jk} m_j m_k \left(\frac{z_i^2}{2} \lambda'_{jk} + 3\mu_{ijk}\right) \end{aligned}$$

където: $f' = \frac{df}{dI}$; $\lambda'_{ij} = \frac{d\lambda_{ij}}{dI}$; $m_j = \frac{n_j}{n_w}$

III.3.1. Бинерни системи

За бинерни разтвори $MX-H_2O$ чрез приетата от Питцер система за обозначение, уравненията се записват по следния начин:

$$\begin{aligned} \frac{G^{ex}}{n_w RT} &= f^G + m^2 (2\nu_M \nu_X) B_{MX}^G + m^3 [(2\nu_M \nu_X)^{3/2}] C_{MX}^G \\ \varphi - 1 &= |z_M z_X| f^\varphi(I) + m \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} B_{MX}^\varphi + m^2 \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} C_{MX}^\varphi \\ \ln \gamma_{MX} &= |z_M z_X| f^\gamma(I) + m \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} B_{MX}^\gamma + m^2 \frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} C_{MX}^\gamma \end{aligned}$$

Функциите f_G , f_φ и f_γ характеризират приноса на електростатичните сили, съгласно модела на Дебай-Хюкел и имат следния вид:

$$f^G(I) = -A^\varphi (I^{1/2}/B) \ln(1 + BI^{1/2})$$

$$f^{\varphi}(I) = -A^{\varphi} [I^{1/2} / (1 + BI^{1/2})]$$

$$f^{\gamma}(I) = -A^{\gamma} [(I^{1/2} / (1 + BI^{1/2})) + \frac{2}{b} \ln(1 + BI^{1/2})]$$

където: A – коефициент на Дебай-Хюкел, за вода при 25°C $A=0,3921$; $I=0,5\sum m_i z_i^2$ – йонната сила; $b=1,2$ – за всякакъв вид електролити.

Величините B_{MX}^G , B_{MX}^{φ} и B_{MX}^{γ} представляват съотношенията:

$$B_{MX}^G(I) = \beta_{MX}^{(0)} + 2 \frac{\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} [1 - (\exp(-\alpha I^{1/2})) (1 + \alpha I^{1/2})]$$

$$B_{MX}^{\varphi}(I) = \lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \left| \frac{z_X}{2z_M} \right| (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) +$$

$$+ \left| \frac{z_N}{2z_X} \right| (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) =$$

$$\beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \cdot \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \cdot \exp(-\alpha_2 I^{1/2})$$

$$B_{MX}^{\gamma}(I) = 2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + \left| \frac{z_M}{2z_X} \right| (\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) +$$

$$+ \left| \frac{z_X}{2z_M} \right| (\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) =$$

$$= 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} [1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I) \cdot \exp(-\alpha_1 I^{1/2})] +$$

$$+ \frac{2\beta_{MX}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} [1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I) \cdot \exp(-\alpha_2 I^{1/2})]$$

Величините B_{MX}^{φ} и B_{MX}^{γ} , както се вижда от уравненията, представляват по себе си комбинации от вторите вириални коефициенти (λ_{ij}) и характеризират краткодействащите взаимодействия между йоните ММ, МХ и ХХ. Концентрационната зависимост B_{MX}^{φ} и B_{MX}^{γ} Питцер изразява чрез параметрите $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ и $\beta_{MX}^{(2)}$. Основен принос в $\beta^{(1)}$, внасят краткодействащите взаимодействия на разноименно заредените йони, които са определящи при ниски стойности на йонната сила. Параметърът $\beta^{(0)}$ отчита взаимодействието както на разнои-

менно, така и на едноименно заредените йони, относителният дял на които зависи от взаимодействието на йоните при високи концентрации. В болшинството от случаите $\beta^{(1)} > \beta^{(0)}$. Параметърът $\beta^{(2)}$ в горните уравнения се използва само в случаите на електролити от типа 2-2 (например сулфати на двувалентни метали). Електролитите от този тип са отличават със специфична асоциация на йоните на основа на електростатичните сили в областта 0,1 m. Пръв обръща внимание на този ефект Биерум.⁴⁶ Ефектът на асоциация на йоните се потвърждава и чрез по-късни спектроскопични⁴⁷ и ултразвукови⁴⁸ изследвания. Съгласно теоретичните разчети,⁴⁹ кривите на разпределение на заряда за 1-1 и 2-2 електролити значително се различават в областта на ниските концентрации, като при по-високи концентрации и двете криви проявяват подобни зависимости.

За отчитане на всичките тези особености Питцер⁵⁰ въвежда параметър $\beta^{(2)}$ с показател α_2 . За установяване на оптималните стойности на величините α_1 . α_2 са използвани експериментални данни за редица системи. За 2-2 електролити са приети стойностите $\alpha_1=1,4$, $\alpha_2=12$,⁵¹ а за всякакъв друг тип електролити – $\alpha_1=2$, и $\beta^{(2)}=0$.^{52,53}

Параметърът C_{MX}^ϕ се изразява чрез трети вириален коефициент μ_{ijk} чрез съотношението:

$$C_{MX}^\phi = 3 \left| \frac{z_X}{z_M} \right|^{\frac{1}{2}} \cdot \mu_{MMX} + \left| \frac{z_M}{z_X} \right|^{\frac{1}{2}} \cdot \mu_{MXX}$$

Както следва от уравненията, C_{MX}^ϕ характеризира тройните взаимодействия между йоните MMX и MXX и внася значителен принос само при високи концентрации. Обикновено параметърът C_{MX}^ϕ има малки стойности.

Параметрите C_{MX}^G и C_{MX}^γ се изразяват чрез C_{MX}^ϕ :

$$C_{MX}^G = \frac{1}{2} C_{MX}^\phi, \quad C_{MX}^\gamma = \frac{3}{2} C_{MX}^\phi$$

⁴⁶ Bjerrum N., Kgl. Danske videnskab. Selskab. Mats. -Rys. Medd., 7, (1926), 3.

⁴⁷ Davies A. R., Oliver B. G., J. Phys. Chem., 77, (1973), 1315.

⁴⁸ Atkinson G., Kor S. K., J. Phys. Chem., 71, (1967), 673.

⁴⁹ Rasaiah I. C., J. Chem. Phys., 56, (1972), 3071.

⁵⁰ Pitzer K. S., Mayorga G., J. Sol. Chem., 3, (1974), 539.

⁵¹ Pitzer K. S., Mayorga G., J. Sol. Chem., 3, (1974), 539.

⁵² Pitzer K. S., J. Phys. Chem., 77, (1973), 268.

⁵³ Pitzer K. S., Mayorga G., J. Phys. Chem., 77, (1973), 2300.

С други думи, за термодинамичното описание на бинерни системи по метода на Питцер са необходими не повече от четири параметъра: $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ и C , които могат да се определят от данни за зависимостта на осмотичния коефициент или коефициента на активност на електролита от състава.

III.3.2. Многокомпонентни системи

В случая за многокомпонентни системи, уравненията за осмотичния коефициент и коефициента на активност на електролита имат следния вид:

$$\begin{aligned} \varphi - 1 &= (\sum m_i)^{-1} \left\{ 2If^\varphi + 2\sum_{ca} m_c m_a [B_{ca}^\varphi + \frac{\sum mz}{(z_c z_a)^{1/2}} \cdot C_{ca}^\varphi] + \right. \\ &+ \sum_{cc'} m_c m_{c'} [\theta_{cc'} + I\theta_{cc'}^1 + \sum_a m_a \psi_{cc'a}] + \\ &+ \left. \sum_{aa'} m_a m_{a'} [\theta_{aa'} + I\theta_{aa'}^1 + \sum_c m_c \psi_{caa'}] \right\} \\ \ln \gamma_{MX} &= |z_M z_X| f^\varphi + (2v_m / v) \sum_a m_a [B_{MA} + (\sum mz) C_{MA} + (v_X / v_M) \theta_{XA}] + \\ &+ (2v_X / v) \sum_c m_c [B_{CX} + (\sum mz) C_{CX} + (v_M / v_X) \theta_{MC}] + \\ &+ \sum_{ca} m_c m_a \{ |z_M z_X| B'_{CA} + v^{-1} [2v_M z_M C_{CA} + v_M \psi_{MCA} + v_X \psi_{CAX}] \} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{cc'} m_c m_{c'} [(v_X / v) \psi_{CC'X} + |z_M z_X| \theta'_{CC'}] + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{aa'} m_a m_{a'} [(v_M / v) \psi_{MAA'} + |z_M z_X| \theta'_{A'A}] \end{aligned}$$

където: $(\sum mz) = \sum m_c z_c = \sum m_a z_a$; c, c', a, a' – индекси, използвани за сумиране по всички катиони и аниони; $m_c, m_{c'}, m_a, m_{a'}$ – молалностите на съответните йони; $B = B' - B$; $B' = (2B - B')/I$.

От уравненията се вижда, че при описание на свойствата на многокомпонентните системи се появяват нови параметри: θ, θ' и ψ , които се определят чрез вторите (λ_{ij}) и третите (μ_{ijk}) вириални коефициенти.

Например за система от типа $MX - NX - H_2O$ имаме:

$$\theta_{MN} = \lambda_{MN} - \frac{z_N}{2z_M} \lambda_{MM} - \frac{z_M}{2z_N} \lambda_{NN}$$

$$\theta'_{MN} = \frac{d\theta'_{MN}}{dI} = \lambda'_{MN} - \frac{z_N}{2z_M} \lambda'_{MM} - \frac{z_M}{2z_N} \lambda'_{NN}$$

$$\psi_{MNX} = 6\mu_{MNX} - \frac{3z_N}{z_M} \mu_{MMX} - \frac{3z_M}{z_N} \mu_{NNX}$$

където: θ_{MN} – характеризират взаимодействието на катионите MM, MN и NN; θ'_{MN} – изразява зависимостта на θ_{MN} от концентрацията; ψ_{MNX} – характеризира тройните взаимодействия MNX MMX и NNX.

Стойностите на параметрите θ и ψ по силата на отблъскване на йони с еднакъв заряд обикновено са неголеми. Ролята на параметъра θ' в системи с едно- и двувалентни йони е достатъчно малка, поради което в болшинството от случаите се пренебрегва.^{54,55}

На базата на експериментални данни за зависимостта γ_{MX} или $\ln\gamma_{MX}$ от състава по уравнения (35) и (36) Питцер пресмята тройните параметри θ и ψ за 699 три- и четирикомпонентни системи. В работата⁵⁶ се отбелязва, че някои системи могат да бъдат описани само на основата на техните бинерни параметри, тройните могат да бъдат включвани само за постигане на максимална точност.

III.3.3. Приложение на метода на Питцер

Благодарение на относителната простота и достатъчната прецизност в предоставянето на резултатите от експеримента, системата уравнения на Питцер намират все по-широко приложение за изчисляване на термодинамични характеристики на бинерни и многокомпонентни системи. В серия работи^{57,58,59,60,61} е направено сравнение на резултатите от изчисленията на коефициентите на активност на компонентите в системите HCl – MCl₂ – H₂O (M = Ba, Mg, Ca, Ni, Co) при 25°C по методите на Скечард и Питцер. Показано е, че по точност на възпроизвеждане на експерименталните данни методът на Питцер не

⁵⁴ Pitzer K. S., Mayorga G., J. Phys. Chem., 77, (1973), 2300.

⁵⁵ Pitzer K. S., Mayorga G., J. Sol. Chem., 3, (1974), 539.

⁵⁶ Pitzer K. S., Kim J., J. Am. Chem. Soc., 96, (1974), 5701.

⁵⁷ Khoo K. H., Lim T. K., Chee-Yan Chan, J. Sol. Chem., 6, (1977), 855.

⁵⁸ Khoo K. H., Chee-Yan Chan, Lim T. K., J. Sol. Chem., 6, (1977), 651.

⁵⁹ Khoo K. H., Lim T. K., Chee-Yan Chan, J. Sol. Chem., 7, (1978), 291

⁶⁰ Khoo K. H., Lim T. K., Chee-Yan Chan, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 74, (1978), 2037.

⁶¹ Khoo K. H., Chee-Yan Chan, Lim T. K., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 74, (1978), 837.

отстъпва на метода на Скечард, въпреки че съдържа наполовина по-малко параметри.^{62,63,64,65,66}

Уитфилд⁶⁷ използва метода на Питцер за изчисляване на термодинамични функции на морска вода, която се моделира като воден разтвор на хлориди и сулфати на Na, K, Mg и Ca. Изчислените коефициенти се съгласуват добре с намерените в литературата експериментални данни. Установено е, че методът на Питцер в сравнение с другите модели значително опростява изчисляването на коефициентите на активност не само на основните, но и на второстепенните компоненти в морската вода.

В работа⁶⁸ с помощта на уравненията на Питцер са изчислени изотермите на разтворимост на тройни системи, образувани от соли на алкални хлориди, нитрати и нитрити. Авторите отбелязват, че във всички изучени системи доброто възпроизвеждане на експерименталните данни се обезпечават само от двата бинерни ($\beta^{(0)}$ и $\beta^{(1)}$) и един троен (θ или ψ) параметри на Питцер.

В работи на Филипов със съавтори методът на Питцер е реализиран успешно за изчисляване на термодинамични функции и фазови равновесия при 25°C в системи $M_2SO_4 - CoSO_4 - H_2O$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$),⁶⁹ $Rb_2SO_4 - CdSO_4 - H_2O$,⁷⁰ $K_2SO_4 - ZnSO_4 - H_2O$ ⁷¹ и $Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O$.⁷²

Харви и Уеър⁷³ са смятали в системата $Na - K - Ca - Mg - Cl - SO_4 - H_2O$ разтворимости в три-, пет- и седем компонентни подсистеми при 25°C. Резултатите от изчисленията се съгласуват добре с експерименталните данни, което потвърждава адекватността на представянето чрез уравненията на Питцер термодинамични функции на многокомпонентни системи само на основата на данни за съставлящите ги трикомпонентни подсистеми.

⁶² Pitzer K. S., Peiper J. C., J. Phys. Chem., 84, (1980), 2396.

⁶³ Bahia A. M., Lilley T. H., Tasker I. R., J. Chem. Thermodyn., 10, (1978), 683.

⁶⁴ Lima M. C. P., de, Pitzer K. S., J. Sol. -Chem., 12, (1983), 187.

⁶⁵ Phutela R. C., Pitzer K. S., J. Sol. Chem., 12, (1983), 201.

⁶⁶ Rard J. A., Miller D. G., J. Chem. Eng. Data, 26, (1981), 33.

⁶⁷ Whitfield M., Marine Chem., 3, (1975), 197.

⁶⁸ Furst W., Renon H., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 21, (1982), 396.

⁶⁹ Филипов В. К., Яковлева С. И., Дмитриев Г. В., Вестн. ЛГУ, 16, (1979), 58.

⁷⁰ Филипов В. К., Антонова В. А., ЖПХ, 55, (1982), 1265.

⁷¹ Филипов В. К., Антонова В. А., Фоланд П., Чайко И. Г., Вестн. ЛГУ, 22, (1982), 63.

⁷² Филипов В. К., Черемных Л. М., ЖПХ, 56, (1983), 1475.

⁷³ Harvi C. E., Weare J. H., Geochim. et Cosmochim. Acta, 44, (1980), 981.

III.4. Определяне на някои основни термодинамични величини – топлемост, ентропия, енталпия, енергия на Гибс

В природата селенът се среща в свързано състояние под формата на селениди, изоморфно или механически включени в сулфидите на цветните метали. При пирометалургичното разработване на тези руди селенидите се окисляват до селенити и селенати. Извличането на селена в газова фаза зависи от термичната устойчивост на тези съединения. За предсказване на процесите, протичащи при окислителното пържене на селенидните концентрати е необходимо да се разполага с данни за диагностичните характеристики на тези съединения: рентгенометрични данни, термична стабилност и други.

Голяма част от селенатите са основа за получаването на селениди със стехиометричен състав чрез редуцията им с водород или въглероден оксид. Освен това една част от селенатите намират приложение в медицината, селското стопанство, като витамини за подхранване на растенията, като инсектициди за борба с вредителите по овощните дръвчета и др. За разработването на една рационална технология за тяхното получаване е необходимо определянето на кинетичните параметри при получаването. Не по-малко важно за разработване на една научно обоснована технология е определянето на термодинамичните величини на тези съединения.

III.4.1. Топлемост

Топлемостта е количеството топлина, необходимо за изменение температурата на системата с един градус.

Атомната топлемост при температурата на Дебай е еднаква при веществата в твърдо състояние.

Молната топлемост на твърди съединения е приблизително равна на сумата от атомните топлемости на елементите, съдържащи се в дадено съединение.

Интерполационните уравнения, описващи температурната зависимост на топлемостта са:

$$C_p = a + bT$$

$$C_p = a + bT + cT^2$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

Коефициентите, влизащи в уравненията, са различни по стойности константи. Второто уравнение най-добре изразява зависимостта между C_p и температурата. При високи температури зависимостта между C_p и T е праволинейна, а при ниски температури е криволинейна. Неголямата екстраполация е свързана с неголеми отклонения. За по-малък температурен интервал и за описание на температурите на полиморфни превръщания, се използва първото уравнение. За определяне на коефициентите се използва метода на най-малките квадрати.

За определяне на топлоемкостта се използват: методът на йонните инкременти, метода на Ландия, методът на Айнщайн и Дебай.

III.4.2. Ентропия

Ентропията е функция на състоянието на системата и е мярка за нейната подреденост.

Ентропията е мярка за безпорядъка, увеличава се с повишаване на температурата – при топене, кипене, сублимация на веществата. С увеличаване на порядъка тя намалява – при кондензация, кристализация, охлаждане; с увеличаване на налягането намалява.

Тя зависи от природата на веществата – в аморфно и стъклообразно състояние S_{298}^0 е по-голяма, тъй като тези състояния са неравновесни. С увеличаване на молекулната маса се повишава ентропията. За удобство при сравнение тя се отнася при условия $T = 298,15 \text{ K}$ и $p = 1 \text{ atm}$. Такава ентропия се означава стандартно с S_{298}^0 .

Абсолютната ентропия се определя:

$$S_t^0 = S_0 \frac{T_\alpha \xrightarrow{C_{p\alpha}} \beta}{T} dt + \frac{\Delta H_\alpha^0 \rightarrow \beta}{T_\alpha \rightarrow \beta} + \int_{T_\alpha \rightarrow \beta}^{T_{\text{топ}}} \frac{C_p^\beta}{T} dt + \\ + \frac{\Delta H_{\text{топ}}^0}{T_{\text{топ}}} + \int_{T_{\text{топ}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p}{T} dt + \frac{\Delta H_{\text{кип}}^0}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p}{T} dt$$

Методите за определяне на стандартната ентропия на твърди вещества са: методът на Вернер, методът на Тредвели-Модерли и някои адитивни методи за изчисляване на стандартната ентропия – чрез използване на йонни инкременти: метод на Капустински и Яцимирски, метод на Карапетянц, метод на Яцимирски, метод на Кумок, метод на Кели, метод на Филипин, метод на Туркдоган-Пирсън.

III.4.3. Енталпия

Енталпията е функция на състоянието и мярка за енергията на системата.

$$dH = dU + pV$$

За твърди вещества $dH \approx dU$.

Известни са няколко метода за определяне стандартната енталпия на образуване: от енергията на кристалната решетка (по цикъла на Борн-Хабер), правило на Капустински, метод на Лоте-Карапетянц, Метод на Беркенхайм, Метод на Резницко а на кислородосъдържащи съединения – с използване на йонни инкременти.

Стандартната енталпия на сложни кислородосъдържащи соли се определя чрез използването на стандартните енталпии на окисите и температурата на съединенията. Използва се за силикати, борати, фосфати и германати.

$$\Delta H_{f298}^0(bBdD) = b\Delta H_{f298}^0(B) + d\Delta H_{f298}^0(A) + \Delta H_{fR}^0$$

III.4.4. Енергия на Гибс

Физическият смисъл на $G_{T,p}$ е мярка на полезната работа, която системата извършва при равновесен процес при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Отнесена към определени стандартни условия тя се нарича стандартна енергия на Гибс.

Стандартната енергия на Гибс се определя по следния начин:

а) по уравнението на Гибс-Хелмхолц:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 ;$$

б) по метода на Хес с използване на стандартните енергии на Гибс на индивидуалните вещества;

в) въз основа на уравнение на изотермични химични реакции:

$$\Delta G_{298}^0 = -R.T. \ln K_p ;$$

г) по метода на Гьомкин-Шварцман:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(a\mu_0 + b\mu_1 + c\mu_2 + c'\mu_2) ;$$

д) по метода на йонните инкременти;

е) по метода на Карапетянц;

ж) чрез величината Е.Д.С. на галваничния елемент.

IV. Експериментални данни от изследване на равновесието в тройни водно-солеви селенатни системи

Експерименталните данни от изследването на съкристализацията на селенатите на алкални и двувалентни метали са получени по метода на Хлопин за бързо изотермично снемане на пресищането.

Изучени са съставите на съществуващите равновесни фази на следните тройни системи:

1. $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
2. $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
3. $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
4. $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{MnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
5. $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
6. $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
7. $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
8. $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
9. $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CdSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
10. $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
11. $\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
12. $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
13. $\text{Rb}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
14. $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
15. $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
16. $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

IV.1. Методика на експеримента и чистота на реактивите, използвани в работата

За да се достигне равновесно разпределение на компонентите между течната и твърдата фаза е избран метода на кристализация из преситени разтвори по пътя на охлаждане на горещи концентрирани разтвори. Методът е разработен от Хлопин⁷⁴ и е бърз, прост и надежден. Същността на метода се състои в следното: горещият наситен разтвор на основната сол, съдържащ определено количество от ком-

⁷⁴ Хлопин В. Г., Труды РИАН 4 (1938), 34.

понента-примес, се охлажда бързо до крайната температура на опита. При това бързо охлаждане с едновременно енергично разбъркване разтворът се пресища и се получават фини кристалчета, които растат из хомогенна фаза.

За работата са необходими като реактиви селенати на алкалните метали ($\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, K_2SeO_4 , Rb_2SeO_4 , Cs_2SeO_4 , и $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$) и на следните двувалентни метали: $\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Солите на селеновата киселина се получават при неутрализация на съответните метални карбонати и селеновата киселина. Процесът е екзотермичен и протича по следната схема:



В зависимост от разтворимостта на металните карбонати във вода се различават два метода на работа:

а) Получаване на селенати от разтворими метални карбонати (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3).

Приготвя се разреден разтвор на Me_2CO_3 и при индикатор фенолфталеин се титрува с H_2SeO_4 до обезцветяване. Разтворът се кипи до пълното отделяне на CO_2 , концентрира се и се оставя да изкристализира Me_2SeO_4 . Получените кристали се филтрат под вакуум и се сушат във филтърна хартия при стайна температура.

По този начин се получават $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, K_2SeO_4 , Rb_2SeO_4 , и Cs_2SeO_4 .

б) Получаване на селенати, изхождайки от неразтворими метални карбонати.

Приготвя се разреден разтвор на селенова киселина, към която се прибавя на порции твърд метален карбонат до получаване на излишък от последния. Излишната утайка се филтрува, филтратът се кипи до пълното отделяне на въглеродния диоксид, концентрира се и се охлажда до стайна температура. Получените кристали от съответния метален селенат се отделят чрез филтруване под вакуум. Сушат се във филтърна хартия при стайна температура.

По този начин се получава $\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и селенатите на двувалентните метали.

Тъй като железният (II) селенат е нестабилен, то при получаването на FeSeO_4 се подхожда по следния начин. Смесват се разредени разтвори на железен (II) сулфат и натриев карбонат в еквивалентни

количества, получената утайка от основен железен карбонат се филтрува, промива се с вода до отрицателна проба за сулфатни йони и се прибавя на порции към разреден разтвор на селенова киселина по гореописаната методика. За да се предотврати окисляването на Fe^{2+} до Fe^{3+} и последващата хидролиза, е необходимо да се следи рН на разтвора да не бъде повече от 3.

IV.2. Получени резултати и дискусия

IV.2.1. Състави на съществуващите равновесни фази в системи от вида $\text{Me}_2\text{SeO}_4 - \text{Me}'\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ от прост евтоничен тип

Измежду изучените от нас системи от прост евтоничен тип, т.е. изкристализират само чисти соли, са следните системи: $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C.

Системите са изследвани в целия концентрационен интервал, т.е. от микроколичества на единия от компонентите, до микроколичества на другия. Анализът на равновесните течни и твърди фази в системите се провеждаше комплексометрично, по различни методи, в зависимост от състава на анализирания разтвор. Действителното съдържание на компонентите в твърдата фаза се определяше по метода на Шрайнемакерс.

За определяне концентрацията на магнезиевите йони към проба от разтвора се прибавя амонячен буфер (рН=9) и се титрува с 0,05М разтвор на комплексон III при индикатор ериохромчерно Т.

Кобалтовите йони се определяха обратно комплексометрично при рН=5 и индикатор ксиленолоранж.

Сумарно селенатните йони се определят като се утаяват с излишък от 0,05М разтвор на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, утайката се филтрува през филтър синя лента, и остатъкът от оловен нитрат във филтрата се титрува при рН=5 (среда на уротропин) с комплексон III при индикатор ксиленолоранж. При известна концентрация на магнезиевия/кобалтовия/никеловия селенат, останалите селенатни йони отговарят на концентрацията на литиевия селенат.

В системите $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ никеловите йони се определяха обратнокомплексометрично при рН=5, а литиевите, респ. натриевите – по съответните им селенатни йони.

Получените резултати са представени в таблици и графично по метода на Розебом.

Таблица IV.1.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Li_2SeO_4	MgSeO_4	Li_2SeO_4	MgSeO_4	
1.	0,00	35,43	0,00	60,76	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2.	4,50	31,53	0,64	57,50	– " –
3.	10,18	26,60	0,48	59,15	– " –
4.	10,38	25,94	0,43	58,00	– " –
5.	11,63	25,66	0,39	59,01	– " –
6.	21,05	18,87	3,75	52,11	– " –
7.	25,30	16,61	0,93	56,98	– " –
8.	26,62	15,47	75,47	5,01	$\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
9.	26,75	15,32	73,78	3,60	– " –
10.	27,78	15,17	19,98	40,03	– " –
11.	32,90	9,42	70,08	4,20	$\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
12.	36,84	6,10	72,51	2,31	– " –
13.	38,32	4,29	80,51	1,01	– " –
14.	41,18	0,00	89,70	0,00	– " –

Таблица IV.2.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Li_2SeO_4	CoSeO_4	Li_2SeO_4	CoSeO_4	
1.	0,00	36,71	0,0	65,15	$\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2.	4,65	32,06	0,50	61,05	– " –
3.	12,64	25,36	0,99	60,98	– " –
4.	16,31	23,62	1,92	60,32	– " –
5.	20,96	19,92	1,97	59,77	– " –
6.	24,29	16,85	1,73	61,07	– " –
6.	27,52	13,57	3,20	60,16	– " –
8.	29,35	12,30	2,72	58,87	– " –
9.	31,84	10,71	3,99	57,42	– " –
10.	35,23	9,03	58,73	17,15	$\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11.	35,25	8,28	79,71	1,14	$\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
12.	37,00	7,02	74,90	1,42	– " –
13.	38,75	3,94	81,32	0,52	– " –
14.	41,18	0,00	89,70	0,00	– " –

Таблица IV.3.

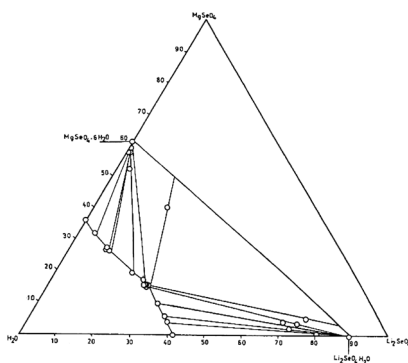
Изотерма на разтворимост на системата $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Li_2SeO_4	NiSeO_4	Li_2SeO_4	NiSeO_4	
1.	0,00	28,01	0,00	65,12	$\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2.	9,13	19,61	1,76	56,34	– " –
3.	16,82	15,54	2,88	57,43	– " –
4.	24,47	11,25	3,02	58,26	– " –
5.	30,16	8,18	4,05	56,74	– " –
6.	34,80	6,86	4,37	57,70	– " –
7.	36,45	5,45	5,26	56,27	– " –
8.	36,84	5,68	28,53	38,07	$\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
9.	38,00	6,89	61,04	12,84	– " –
10.	39,52	4,43	79,32	1,36	$\text{Li}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11.	40,73	2,12	79,23	0,73	– " –
12.	41,18	0,00	89,70	0,00	– " –

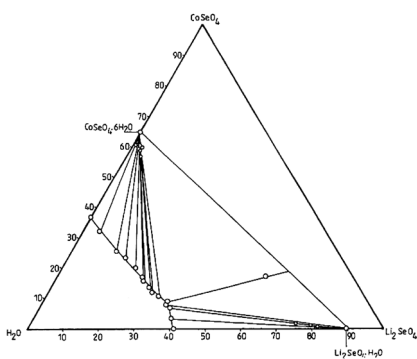
Таблица IV.4.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Na_2SeO_4	NiSeO_4	Na_2SeO_4	NiSeO_4	
1.	0,00	28,01	0,00	65,12	$\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2.	5,32	25,08	0,75	59,51	– " –
3.	10,22	22,34	2,16	56,72	– " –
4.	12,63	21,93	3,02	57,75	– " –
5.	16,91	16,10	2,75	58,51	– " –
6.	23,64	17,28	2,71	59,90	– " –
7.	27,62	15,72	4,91	56,25	– " –
8.	28,30	14,96	39,77	31,62	$\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
9.	31,00	9,13	49,51	0,52	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
10.	33,52	3,87	47,75	0,64	– " –
11.	35,05	1,81	48,23	0,28	– " –
12.	36,40	0,00	51,20	0,00	– " –



Фиг. IV.1.
Изотерма на разтворимост на системата
 $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C



Фиг. IV.2.
Изотерма на разтворимост на системата
 $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

IV.2.2. Състави на съществуващите равновесни фази в системи от вида $\text{Me}_2\text{SeO}_4 - \text{Me}'\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при които се получават двойни соли

При изучаваните от нас системи при 25°C , двойни соли се получават в следните системи: $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{MnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CdSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Системите са изследвани в целия концентрационен интервал. Анализът на равновесните течни и твърди фази в системите се провеждаше комплексометрично, а действителното съдържание на компонентите в твърдата фаза се определяше по метода на Шрайнемакерс. Съдържанието на кристализационната вода в двойните соли е определено чрез дериватографски анализ. Проведен е и рентгенофазов анализ и са изчислени междуплоскостните разстояния.

IV.2.2.1. Система $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{MnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Анализите на равновесните течни и твърди фази бяха определени комплексометрично. Резултатите са показани в таблица IV.5. и графично изобразени на фигура IV.3.

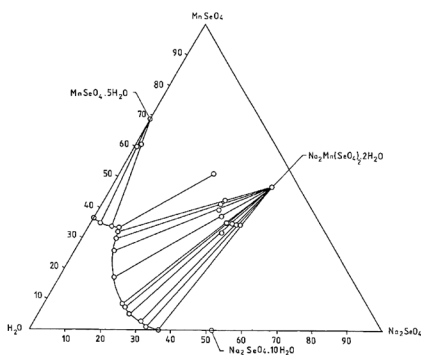
Както се вижда от фигурата, в системата се получава двойна сол със състав $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полето на кристализация на

двойната сол започва при концентрации на мангановия селенат и натриевия селенат в течната фаза съответно: 33,15% и 8,62% и продължава до почти чист натриев селенат.

Таблица IV.5.

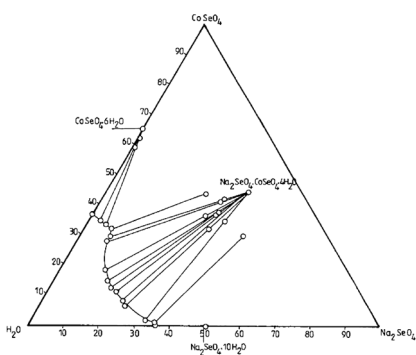
Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{MnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Na_2SeO_4	MnSeO_4	Na_2SeO_4	MnSeO_4	
1.	0,00	36,07	0,00	68,74	$\text{MnSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2.	2,51	35,08	0,48	60,06	– " –
3.	6,28	33,40	1,41	60,48	$\text{MnSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4.	8,62	33,15	26,66	51,07	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5.	8,71	32,32	33,90	42,35	– " –
6.	9,42	29,64	33,03	41,58	– " –
7.	10,94	25,57	33,40	39,52	– " –
8.	15,20	17,13	35,75	37,08	– " –
9.	21,82	8,14	38,29	35,00	– " –
10.	23,11	7,13	29,27	33,51	– " –
11.	25,58	4,95	37,43	32,44	– " –
12.	29,96	2,59	40,72	34,60	– " –
13.	32,36	1,12	42,14	34,20	– " –
14.	36,40	0,00	51,20	0,00	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



Фиг. IV.3.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{MnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C



Фиг. IV.4.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

IV.2.2.2. Система $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Анализите на равновесните течни и твърди фази бяха определени комплексометрично. Резултатите са показани в таблица IV.6. и графично изобразени на фигура IV.4.

Както се вижда от фигурата, в системата се получава двойна сол със състав $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CoSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Полето на кристализация на двойната сол започва при концентрации на кобалтовия селенат и натриевия селенат в течната фаза съответно: 28,75% и 9,09% и продължава до почти чист натриев селенат.

Таблица IV.6.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Na_2SeO_4	CoSeO_4	Na_2SeO_4	CoSeO_4	
1.	0,00	36,71	0,00	65,17	$\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2.	3,31	34,39	0,28	62,24	– " –
3.	5,50	33,02	0,78	58,74	$\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CoSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4.	7,77	31,88	28,76	43,49	– " –
5.	9,09	28,75	35,06	42,12	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CoSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6.	8,84	27,78	34,48	40,56	– " –
7.	13,38	17,85	35,32	40,78	– " –
8.	15,64	14,45	32,32	36,17	– " –
9.	17,73	11,96	32,31	35,68	– " –
10.	19,96	10,10	34,92	36,68	– " –
11.	23,33	7,90	35,39	37,36	– " –
12.	24,23	6,26	35,30	31,61	– " –
13.	32,53	1,70	38,91	84,12	– " –
14.	35,45	1,58	45,51	27,02	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CoSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
15.	36,40	0,00	51,20	0,00	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

IV.2.2.3. Система $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Анализите на равновесните течни и твърди фази бяха определени комплексометрично. Резултатите са показани в таблица IV.7. и графично изобразени на фигура IV.5.

Както се вижда от фигурата, в системата се получава двойна сол със състав $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полето на кристализация на двойна-

та сол започва при концентрации на кобалтовия селенат и натриевия селенат в течната фаза съответно: 13,83% и 9,62% и продължава до почти чист натриев селенат.

Таблица IV.7.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Na_2SeO_4	CuSeO_4	Na_2SeO_4	CuSeO_4	
1.	0,00	17,08	0,00	69,65	$\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2.	0,30	15,45	0,50	65,01	$\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3.	6,45	14,29	0,50	67,59	$\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4.	9,62	13,83	12,10	59,36	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5.	9,60	12,48	37,83	40,60	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6.	8,25	10,94	31,82	37,69	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7.	8,79	8,64	33,20	39,71	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8.	10,30	7,12	34,93	37,97	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
9.	16,02	2,93	39,50	41,66	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10.	20,16	1,49	36,01	36,00	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
11.	28,70	0,20	40,88	34,65	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
12.	31,19	0,23	39,36	31,34	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13.	36,40	0,00	51,20	0,00	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

IV.2.2.4. Система $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

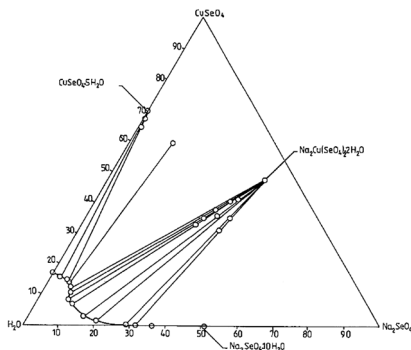
Анализите на равновесните течни и твърди фази бяха определени комплексометрично. Резултатите са показани в таблица IV.8. и графично изобразени на фигура IV.6.

Както се вижда от фигурата, в системата се получава двойна сол със състав $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полето на кристализация на двойната сол започва при концентрации на кобалтовия селенат и натриевия селенат в течната фаза съответно: 34,65% и 9,29% и продължава до почти чист натриев селенат.

IV.2.2.5. Система $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CdSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

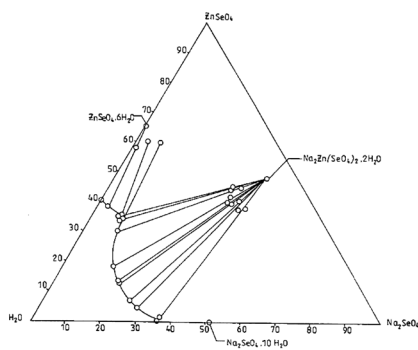
Анализите на равновесните течни и твърди фази бяха определени комплексометрично. Резултатите са показани в таблица IV.9. и графично изобразени на фигура IV.7.

Както се вижда от фигурата, в системата се получава двойна сол със състав $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CdSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полето на кристализация на двойната сол е ъг концентрации на кобалтовия и натриевия селенат в течната фаза съответно: 34,93% и 8,04%, до почти чист натриев селенат.



Фиг. IV.5.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C



Фиг. IV.6.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Таблица IV.8.

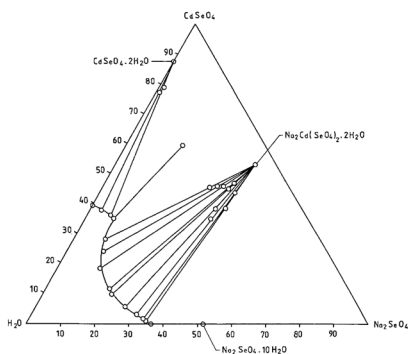
Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Na_2SeO_4	ZnSeO_4	Na_2SeO_4	ZnSeO_4	
1.	0,00	40,42	0,00	65,86	$\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2.	3,86	38,11	1,05	58,31	$\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3.	8,20	35,50	5,51	56,90	$\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4.	9,29	34,65	7,35	60,15	$\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5.	8,05	34,94	35,21	45,05	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6.	8,90	33,92	35,26	44,31	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7.	10,01	30,45	38,23	44,78	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8.	14,79	17,45	36,76	40,56	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
9.	18,71	13,85	36,99	39,67	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10.	19,26	12,69	37,86	39,66	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
11.	24,57	6,55	39,80	40,16	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
12.	28,63	3,99	41,05	37,44	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13.	36,59	1,00	42,51	37,60	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
14.	36,40	0,00	51,20	0,00	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Таблица IV.9.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CdSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Na_2SeO_4	CdSeO_4	Na_2SeO_4	CdSeO_4	
1.	0,00	39,52	0,00	87,64	$\text{CdSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2.	3,21	37,93	0,63	77,43	– " –
3.	9,12	35,73	1,51	79,14	– " –
4.	8,04	34,93	16,11	59,50	$\text{CdSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CdSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5.	9,13	27,93	30,74	45,68	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CdSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6.	10,18	23,85	32,56	45,62	– " –
7.	12,10	18,18	34,83	46,06	– " –
8.	18,24	11,51	37,10	46,82	– " –
9.	19,65	9,65	36,51	45,01	– " –
10.	25,56	5,66	36,37	38,49	– " –
11.	30,24	2,90	36,16	34,71	– " –
12.	32,71	2,05	38,73	43,78	– " –
13.	34,07	1,75	38,76	18,63	– " –
14.	36,40	0,00	51,20	0,00	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

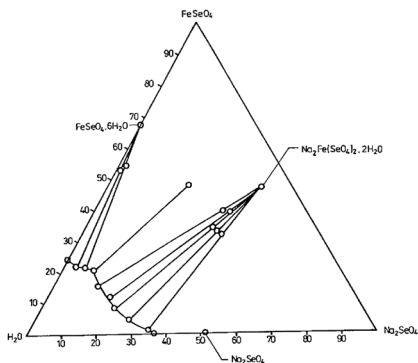


Фиг. IV.7.
Изотерма на разтворимост на системата
 $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CdSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

IV.2.2.6. Система $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

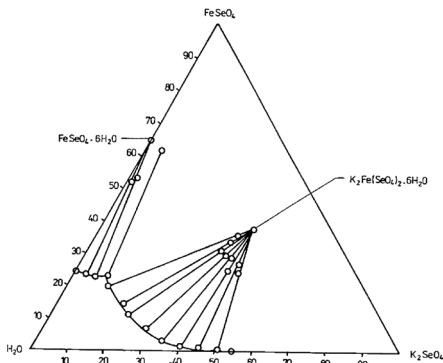
Анализите на равновесните течни и твърди фази бяха определени комплексометрично. Резултатите са показани в таблица IV.10. и графично изобразени на фигура IV.8.

Както се вижда от фигурата, в системата се получава двойна сол със състав $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{FeSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полето на кристализация на двойната сол започва при концентрации на кобалтовия селенат и натриевия селенат в течната фаза съответно: 20,42% и 9,48% и продължава до почти чист натриев селенат.



Фиг. IV.8.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C



Фиг. IV.9.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Таблица IV.10.

Изотерма на разтворимост на системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Na_2SeO_4	FeSeO_4	Na_2SeO_4	FeSeO_4	
1.	0,00	24,39	0,00	64,82	$\text{FeSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2.	3,52	22,06	1,12	53,52	— " —
3.	6,90	21,86	2,16	54,46	— " —
4.	9,48	20,42	23,28	47,82	$\text{FeSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{FeSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5.	13,08	15,59	37,16	39,26	— " —
6.	18,36	12,28	39,67	36,77	— " —
7.	21,52	8,48	36,46	34,58	— " —
8.	26,91	3,96	38,24	33,12	— " —
9.	34,76	0,96	40,48	32,10	— " —
10.	36,40	0,00	52,21	0,00	$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

IV.2.2.7. Система $K_2SeO_4 - FeSeO_4 - H_2O$ при $25^\circ C$

Анализите на равновесните течни и твърди фази бяха определени комплексометрично. Резултатите са показани в таблица IV.11. и графично изобразени на фигура IV.9.

Както се вижда от фигурата, в системата се получава двойна сол със състав $K_2SeO_4 \cdot FeSeO_4 \cdot 6H_2O$. Полето на кристализация на двойната сол започва при концентрации на кобалтовия селенат и калиевия селенат в течната фаза съответно: 22,74% и 9,48% и продължава до почти чист калиев селенат.

Таблица IV.11.

Изотерма на разтворимост на системата $K_2SeO_4 - FeSeO_4 - H_2O$ при $25^\circ C$

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	K_2SeO_4	$FeSeO_4$	K_2SeO_4	$FeSeO_4$	
1.	0,0	24,39	0,00	64,82	$FeSeO_4 \cdot 6H_2O$
2.	3,62	23,16	1,76	51,37	— " —
3.	6,36	22,61	2,33	52,85	— " —
4.	9,48	22,74	4,59	61,46	$FeSeO_4 \cdot 6H_2O + K_2SeO_4 \cdot FeSeO_4 \cdot 6H_2O$
5.	11,27	19,23	38,57	36,11	$K_2SeO_4 \cdot FeSeO_4 \cdot 6H_2O$
6.	15,32	14,47	37,64	33,62	— " —
7.	21,16	10,92	36,42	30,81	— " —
8.	27,88	7,11	37,75	29,25	— " —
9.	34,12	2,87	40,25	28,76	— " —
10.	40,15	1,56	41,48	25,08	— " —
11.	45,32	1,07	43,32	27,12	— " —
12.	51,14	0,63	44,55	24,24	— " —
13.	54,50	0,00	100,0	0,00	K_2SeO_4

IV.2.2.8. Система $(NH_4)_2SeO_4 - FeSeO_4 - H_2O$ при $25^\circ C$

Анализите на равновесните течни и твърди фази бяха определени комплексометрично. Резултатите са показани в таблица IV.12.

Както се вижда от фигурата, в системата се получава двойна сол със състав $(NH_4)_2SeO_4 \cdot FeSeO_4 \cdot 6H_2O$. Полето на кристализация на двойната сол започва при концентрации на кобалтовия селенат и амониевия селенат в течната фаза съответно: 17,35% и 9,54% и продължава до почти чист амониев селенат.

Таблица IV.12.

 Изотерма на разтворимост на системата $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$	FeSeO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$	FeSeO_4	
1.	0,00	24,39	0,0	64,82	$\text{FeSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2.	3,09	20,73	1,13	62,15	– " –
3.	6,01	19,10	0,25	63,02	– " –
4.	9,54	17,35	39,41	42,36	$\text{FeSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$ $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{FeSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5.	10,29	12,98	32,99	40,34	$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{FeSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6.	14,01	9,02	35,49	41,26	– " –
7.	19,29	2,47	32,50	35,05	– " –
8.	25,77	0,65	35,20	34,98	– " –
9.	35,25	0,60	35,75	37,01	– " –
10.	54,58	0,00	100,0	0,00	$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$

IV.2.2.9. Система $\text{Rb}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Анализите на равновесните течни и твърди фази бяха определени комплексометрично. Резултатите са показани в таблица 2.13.

Както се вижда от фигурата, в системата се получава двойна сол със състав $\text{Rb}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полето на кристализация на двойната сол започва при концентрации на цинковия селенат и рубидиевия селенат в течната фаза съответно: 36,26% и 8,34% и продължава до почти чист рубидиев селенат.

IV.2.2.10. Система $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Анализите на равновесните течни и твърди фази бяха определени комплексометрично. Резултатите са показани в таблица IV.2.14.

Както се вижда от фигурата, в системата се получава двойна сол със състав $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полето на кристализация на двойната сол започва при концентрации на цинковия селенат и цезиевия селенат в течната фаза съответно: 37,90% и 13,36% и продължава до почти чист цезиев селенат.

IV.2.2.11. Система $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Анализите на равновесните течни и твърди фази бяха определени комплексометрично. Резултатите са показани в таблица IV.15.

Както се вижда от фигурата, в системата се получава двойна сол

със състав $Cs_2SeO_4 \cdot NiSeO_4 \cdot 6H_2O$. Полето на кристализация на двойната сол започва при концентрации на никеловия селенат и цезиевия селенат в течната фаза съответно: 29,20% и 16,14% и продължава до почти чист цезиев селенат.

Таблица IV.13.

Изотерма на разтворимост на системата $Rb_2SeO_4 - ZnSeO_4 - H_2O$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Rb_2SeO_4	$ZnSeO_4$	Rb_2SeO_4	$ZnSeO_4$	
1.	0,00	40,42	0,00	65,86	$ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
2.	2,25	38,75	0,20	63,50	$ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
3.	6,61	38,51	0,83	61,15	$ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
4.	8,34	36,26	21,67	45,99	$ZnSeO_4 \cdot 6H_2O +$ $Rb_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
5.	8,75	36,65	41,59	36,11	$Rb_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
6.	9,01	28,70	45,50	32,50	$Rb_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
7.	11,23	23,08	37,43	30,67	$Rb_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
8.	16,98	12,21	43,19	28,57	$Rb_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
9.	22,25	5,42	45,97	29,27	$Rb_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
10.	27,68	0,37	46,75	28,75	$Rb_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
11.	54,86	0,12	51,38	19,14	$Rb_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
12.	62,02	0,00	100,0	0,00	Rb_2SeO_4

Таблица IV.14.

Изотерма на разтворимост на системата $Cs_2SeO_4 - ZnSeO_4 - H_2O$ при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Cs_2SeO_4	$ZnSeO_4$	Cs_2SeO_4	$ZnSeO_4$	
1.	0,00	40,42	0,00	65,86	$ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
2.	4,51	39,01	1,01	60,03	$ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
3.	9,50	38,50	1,52	61,01	$ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
4.	13,36	37,90	34,14	45,16	$ZnSeO_4 \cdot 6H_2O +$ $Cs_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
5.	13,26	37,03	5,41	61,80	$Cs_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
6.	13,71	36,18	56,41	28,69	$Cs_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
7.	19,13	27,96	56,41	28,69	$Cs_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
8.	24,40	18,58	55,05	27,78	$Cs_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$
9.	37,88	5,50	56,01	27,79	$Cs_2SeO_4 \cdot ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$

IV. Експериментални данни: изследване на равновесието в тройни селенатни системи

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Cs ₂ SeO ₄	ZnSeO ₄	Cs ₂ SeO ₄	ZnSeO ₄	
10.	46,50	2,11	54,50	26,30	Cs ₂ SeO ₄ .ZnSeO ₄ .6H ₂ O
11.	54,75	0,20	56,50	26,01	Cs ₂ SeO ₄ .ZnSeO ₄ .6H ₂ O
12.	72,15	0,00	100,0	0,00	Cs ₂ SeO ₄

Таблица IV.15.

Изотерма на разтворимост на системата Cs₂SeO₄ – NiSeO₄ – H₂O при 25°C

	Течна фаза		Умокрена твърда фаза		Състав на твърдата фаза
	mass %		mass %		
	Cs ₂ SeO ₄	NiSeO ₄	Cs ₂ SeO ₄	NiSeO ₄	
1.	0,00	28,02	0,00	65,74	NiSeO ₄ .6H ₂ O
2.	8,03	26,64	0,62	64,87	NiSeO ₄ .6H ₂ O
3.	11,12	26,28	0,65	64,72	NiSeO ₄ .6H ₂ O
4.	16,14	29,20	38,71	47,59	NiSeO ₄ .6H ₂ O + Cs ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄ .6H ₂ O
5.	18,25	21,15	52,03	28,15	Cs ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄ .6H ₂ O
6.	24,79	11,39	55,31	27,86	Cs ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄ .6H ₂ O
7.	28,72	8,44	54,50	27,05	Cs ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄ .6H ₂ O
8.	31,52	5,89	52,12	25,02	Cs ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄ .6H ₂ O
9.	41,50	2,39	54,25	25,98	Cs ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄ .6H ₂ O
10.	51,67	1,09	56,16	25,35	Cs ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄ .6H ₂ O
11.	72,15	0,00	100,0	0,00	Cs ₂ SeO ₄

На таблица IV.16. са дадени двойните соли, получени между алкалните сулфати и сулфатите на двувалентните метали, както и получените досега двойни соли между съответните алкални селенати и селенатите на двувалентните метали.

Ако се направи съпоставка на двойните соли, получени между гореспоменатите сулфати и селенати, се вижда, че успоредно с йонните радиуси на катионите, анионите също играят роля за образуване на новите структури. Литиевият селенат не образува двойни соли, вероятно поради по-малкия си йонен радиус не може да изпълни изцяло октаедричните празнини на новата структура. Аналогично натриевият селенат не образува двойни соли със селенатите на двувалентните метали с малки йонни радиуси, вероятно причината е същата – не може да се образува по-плътна опаковка, отколкото при чистите соли.

Таблица IV.16.

Двойни соли от типа: $M_2SeO_4.MeSeO_4.xH_2O$

(M = Na, K, Rb, Cs; Me = Mg, Ni, Co, Zn, Fe, Cu, Mn, Cd)

	Mg	Ni	Co	Zn	Fe	Cu	Mn	Cd
r_{Me^+}	0,65	0,69	0,72	0,74	0,75	0,77	0,80	0,90
Na								
$r_{Na^+} =$ 0,95	–	–	1:1:4	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2	1:1:2
K								
$r_{K^+} =$ 1,33	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:2	1:1:2
Rb								
$r_{Rb^+} =$ 1,47	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6
Cs								
$r_{Cs^+} =$ 1,67	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6	1:1:6

V. Експериментални данни от изопиестичното изследване селенатни системи

В литературата липсват данни за активностите и коефициентите на активност на компонентите в бинерни разтвори на алкални селенати. Ето защо ние си поставихме за задача да определим зависимостта активност-модалност на компонента в бинерни разтвори на алкални селенати и да приспособим метода на Питцер за изчисляване коефициентите на активност в бинерни селенатни системи.

V.1. Изследване зависимостта активност на вода – модалност на компонента в бинерни разтвори на алкални селенати по изопиестичния метод

Апаратурата, която използвахме за нашите изопиестични измервания, е показана на фиг. V.3.1. Основната ѝ част е стъклен вакуумексикатор (4). На дъното на ексикатора се поставят тегловни стъкла с разтворите за изопиестиране. В литературата се препоръчва да се работи с платинови или сребърни чашки. Редица изследвания на Макаров и сътрудници показват, че с успех могат да се използват и стъклени чашки, като това не намалява точността на експеримента, а само увеличава времето, необходимо за достигане на равновесието. Тъй като ние не разполагаме с платинови чашки, работим със стъклени тънкостенни тегловни шишенца.

За по-бързото постигане на равновесието се препоръчва изследваните разтвори да имат голяма повърхност на изпарение и малък обем на разтворите. Затова използваните тегловни стъкла бяха с диаметър 2 cm.

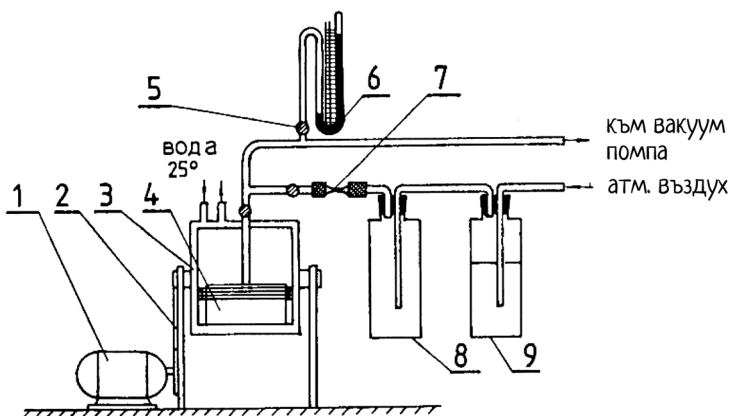
Разтворите за изопиестиране се приготвяха по тегловния метод, при същата температура, при която се изследва системата (25°C). Веществата се претеглят с точност до $\pm 10^{-4}$ в такива количества, че с 1 ml вода да се получи разтвор с нужната концентрация. Описаната методика изисква незначителни количества реактиви.

Количеството вода в разтворите след изопиестиране се определя чрез повторно теглене на вече изопиестичните разтвори. По това количество се изчислява модалната концентрация на всяка една от пробите. Поддържането на строго определена температура при изопиестичните изследвания е едно от най-важните условия. За съвсем пре-

цизно поддържане на температурата ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}$) ексикаторът с пробите бе поставен в термостативен съд (3) с двойни стени, между които циркулира вода от ултратермостат с температура 25°C . Обменът на вода между разтворите се ускорява чрез евакуиране на въздуха в ексикатора до остатъчно налягане 2 – 3 mm по-високо от парното налягане на разтворителя при съответната температура. При 25°C налягането на наситените водни пари е 23,756 mm Hg. Не бива да се използва налягане под определената граница, защото разтворите могат да закипят и изпръскат. Вакуумът се създава с маслена помпа, а налягането се отчита с живачен вакуумметър (6).

Изравняването на парното налягане над разтворите се ускорява посредством разклащането им. За тази цел термостативният съд се разклаща с клатачно устройство (1, 2, 3), показано на фигурата. Оборотите му се регулират така, че разтворите да се разклащат плавно и равномерно, без да има опасност от изпръскване.

След достигане на равновесие ексикаторът се свързва с атмосферата. Това се извършва бавно, като въздухът се пропуска през капилара (7) със сечение 1 mm. При пускане на атмосферния въздух, за да се избегне опасността от кондензация на водни пари, последният се изсушава чрез пропускане през сушител (9).



Фиг. V.1.
Схема на опитната постановка

Задължително условие при изопиестичните изследвания е поставянето на разтворите в затворена система и поддържане на строго оп-

ределена температура. Само в затворена система е възможно изотермична дестилация и кондензация на вода, които се извършват от разтворите с по-високо към разтворите с по-ниско парно налягане и довеждат до изравняването му. Затова винаги преди започване на опита е необходимо да се провери апаратурата за вакуум.

За да се получат данни за парното налягане на водата с точност $\pm 10^{-3}$ mm Hg е достатъчно да се обезпечи изравняване на концентрациите на двата стандартни разтвора с точност $\pm 0,001$.

От кривата активност вода – молалност на натриевия хлорид се изчислява, че на $\pm 0,001$ молалност съответства разлика в активността на водата на двата разтвора 0,0004, респективно $\pm 0,001$ mm Hg разлика в наляганията им. Това позволява да се определят коефициентите на активност γ_{\pm} с точност $\pm 0,0001$.

V.2. Резултати от изопиестичните изследвания на системите $M_2SeO_4 - H_2O$ ($M = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs$)

В качеството на стандарт при изопиестичните изследвания бяха използвани разтвори на натриев хлорид.

Получените резултати за зависимостта активност на вода – молалност на компонента в бинерния му разреден разтвор до наситен са показани на фигура V.2. и таблица V.1.

Както се вижда от фигурата, молалностите на бинерните изопиестични разтвори на алкалните селенати в областта на разредените разтвори са много близки. По-съществени различия започват при активност на водата под 0,87.

Познаването на активността на вода, респ. парното налягане над даден бинерен разтвор дава възможност да се определи коефициента на активност на съдържащото се в разтвора вещество и осмотичния коефициент.

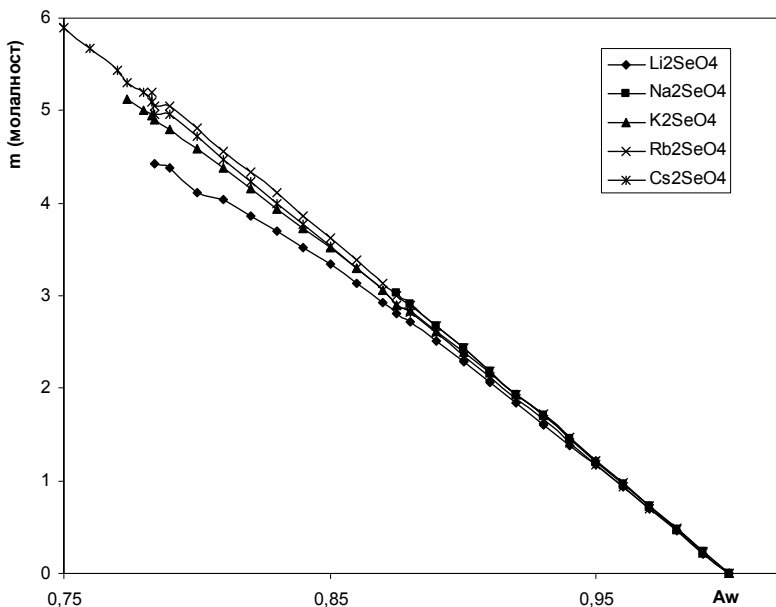
Възможност за определяне активността на разтвореното вещество по активността на разтворителя се дава от преобразуваното уравнение на Гибс-Дюхем, дадено в теоретичната част. Недостатък на това уравнение е, че е необходимо да се знае поне една стойност на коефициента на активност на електролита за някаква концентрация. Ако няма такива данни се прибегва до използване коефициентите на активност на стандартния електролит, намиращ се в изопиестично равновесие с изследвания разтвор, което е свързано с известни неточности.

Таблица V.1.

Активност на вода – молалност
на бинерните разтвори на алкални селенати при 25°C

Li ₂ SeO ₄	Na ₂ SeO ₄	m _i			Aw
		K ₂ SeO ₄	Rb ₂ SeO ₄	Cs ₂ SeO ₄	
0,212	0,237	0,222	0,236	0,224	0,99
0,453	0,471	0,478	0,487	0,468	0,98
0,701	0,729	0,727	0,729	0,700	0,97
0,935	0,965	0,960	0,978	0,931	0,96
1,168	1,210	1,211	1,224	1,174	0,95
1,381	1,457	1,461	1,465	1,416	0,94
1,611	1,703	1,715	1,721	1,657	0,93
1,846	1,932	1,938	1,937	1,882	0,92
2,069	2,187	2,163	2,189	2,118	0,91
2,290	2,431	2,389	2,433	2,351	0,90
2,515	2,678	2,616	2,666	2,599	0,89
2,713	2,917	2,841	2,901	2,826	0,88
–	3,03*	–	–	–	0,875
2,927	–	3,060	3,140	3,063	0,87
3,131	–	3,295	3,385	3,297	0,86
3,339	–	3,523	3,623	3,538	0,85
3,520	–	3,729	3,857	3,768	0,84
3,693	–	3,941	4,109	4,002	0,83
3,861	–	4,153	4,331	4,233	0,82
4,038	–	4,375	4,560	4,476	0,81
4,115	–	4,587	4,805	4,716	0,80
4,387	–	4,798	5,047	4,958	0,79
4,43*	–	–	–	–	0,784
–	–	–	5,20*	–	0,783
–	–	5,003	–	5,191	0,78
–	–	5,13*	–	–	0,774
–	–	–	–	5,434	0,77
–	–	–	–	5,668	0,76
–	–	–	–	5,903	0,75
–	–	–	–	6,148	0,74
–	–	–	–	6,37*	0,732

* Отнася се за наситените разтвори



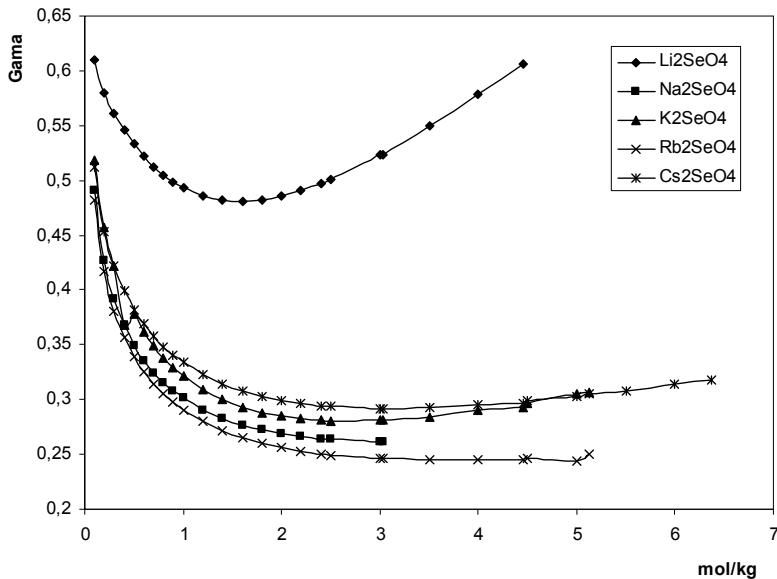
Фиг. V.2.
Активност на вода – моалност
на бинерни разтвори на алкални селенати

В последните години като много по-прецизен метод за изчисляване коефициентите на активност в бинерни и тройни разтвори се наложи методът на Питцер. Същият модифицира уравнението на Дебай и Хюкел, като го разширява и въвежда допълнителни вириални коефициенти, специфични за различните системи.

За бинерни разтвори, вириалните коефициенти $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ и C се определят чрез регресионен анализ на уравнения (19) (по метода на най-малките квадрати), след което се заместват в уравнение (20) за определяне коефициентите на активност. Разработена е компютърна програма, с помощта на която са изчислени коефициентите на активност на литиевия, натриевия, калиевия, рубидиевия и цезиевия селенати в бинерните им ненаситени и наситени разтвори.

Стойностите на вириалните коефициенти за алкалните селенати са дадени в табл. 3.2., а коефициентите на активност и осмотичните коефициенти в табл. 3.3. Грешката в определението на коефициентите на активност на компонентите по този метод е 10^{-3} .

Ходът на изменение на коефициентите на активност на компонентите в бинерните им разтвори в зависимост от концентрациите на разтвора е даден на фиг. V.3.



Фиг. V.3.

Коефициенти на активност – молалност
на бинерни разтвори на алкални селенати

Таблица V.2.

Вириални коефициенти по уравненията на Питцер за бинерните системи $M_2SeO_4 - H_2O$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) при 25°C

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C	σ
Li ₂ SeO ₄	0,07663	2,06060	0,30168	0,00083	0,002
Na ₂ SeO ₄	0,09521	1,23347	0,25459	-0,00704	0,002
K ₂ SeO ₄	0,09633	1,95054	0,09703	-0,00441	0,005
Rb ₂ SeO ₄	0,07479	0,93853	0,37124	-0,00322	0,003
Cs ₂ SeO ₄	0,08382	1,46653	0,36018	-0,00393	0,001

VI. Топлинни капацитети, енталпия, ентропия и термохимичен потенциал на селенатни твърди фази

VI.1. Методика за получаване на селенатите

За получаване на разтворимите селенати (с изключение на алкалните метали) към селенова киселина се прибавя карбонат, хидроксид или оксид на Me. Сместта се нагрява до пълното прореагиране на селеновата киселина. Непрореагиралият оксид, хидроксид или карбонат се отделя от разтвора чрез филтруване. Полученият разтвор се концентрира, а кристализираният метален селенат се отделя от матерния разтвор чрез филтруване.

Малкоразтворимите селенати се приготвят чрез смесване на разтвори от особено чисти метални соли и селенова киселина. Добре се измиват от адсорбираните йони (което се следи с използване на качествена реакция с промивни води).

Селенатите на алкалните метали се получават като се използват алкални основи и селенова киселина, като неутралният пункт се следи с помощта на фенолфталеин.

Двойните соли на селенатите се получават като се изхожда от еквимоларни разредени разтвори на съответните прости соли. След смесване на разтворите в еквимоларни количества, разтворът се концентрира и получената сол се отделя чрез филтруване под вакуум.

Всички разтворими селенати, включително и селенатите на алкалните метали, се подлагат на двукратна прекристализация при стационарна температура в ексикатор над концентрирана селенова киселина.

VI.2. Подготовка на пробите за calorиметрични изследвания

Синтезираните безводни селенати се сушат при 100°C и се държат в ексикатор до използването им за calorиметрични изследвания. Селенатите кристалохидрати се подлагат на дехидратиране в тиглова пещ, нагрята до съответните температури. Подборът на температурите се извършва на база дериватографски изследвания. Задаването и поддържането на необходимата температура става с помощта на контактен термометър и реле-прекъсвач.

Работи се по следния начин:

В предварително накален до постоянна температура тигел се сипва около 2 g от селената-кристалохидрат, претеглен на аналитична везна с точност до 0,00004 и се поставя в тиглова пещ. Чрез контактен термометър се задава желаната температура и системата се включва в електрическата мрежа.

След изтичане на определено време пещта се изключва и селенатът се охлажда заедно с пещта до 40 – 50°C. Тигелът се пренася в ексикатор до пълното му охлаждане.

Претегля се тигела със селената. По разликата в масата на селената с тигела до наляването и след наляването се определя загубата на маса.

Загубата се дължи на количеството вода, отделено от кристалохидрата при неговото дехидратиране. Процесът на дехидратация се извършва неколкостранно до преустановяване на промяната в масата, което е указание за пълно протичане на дехидратацията. Като втори критерий за пълнотата на извършване на дехидратацията служи сравняването между установената загуба на маса и теоретично изчислената.

Температурата на наляване и резултатите от експериментално определените загуби на маса, вследствие на хидратацията и теоретично изчислените са представени в таблица VI.1.

Таблица VI.1.

Експериментални данни за дехидратация на селенатите-кристалохидрати и превръщането им в безводни соли

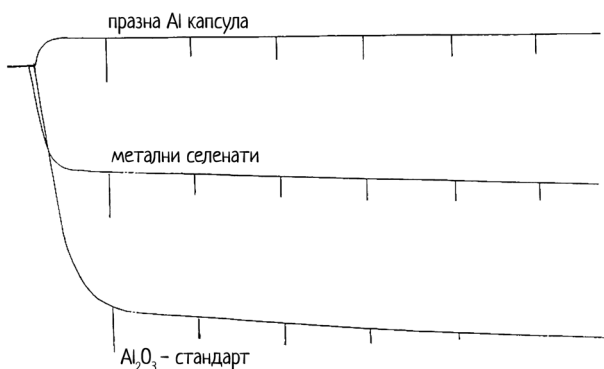
Съединение	Тхидр °C	m _{в/во} до наляване	m _{в/во} след наляване	Загуба на маса %	Загуба (теорет. изчисл.) %
Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O	200	2,43108	2,17866	10,38	10,30
Nai ₂ SeO ₄ ·10H ₂ O	250	4,21103	2,15563	48,81	48,78
MgSeO ₄ ·6H ₂ O	350	2,54279	1,34916	46,94	39,24
MnSeO ₄ ·5H ₂ O	350	4,70302	2,97689	36,70	31,26
FeSeO ₄ ·6H ₂ O	350	3,56429	2,89206	18,86	15,34
CoSeO ₄ ·H ₂ O	350	3,95300	2,43643	38,37	34,85
NiSeO ₄ ·6H ₂ O	380	3,87128	2,30438	40,47	40,88
CuSeO ₄ ·5H ₂ O	250	5,40309	3,77533	30,13	30,36
ZnSeO ₄ ·6H ₂ O	250	6,97817	4,67113	33,06	34,14
CdSeO ₄ ·2H ₂ O	200	4,93220	4,59938	6,75	6,58

Съединение	Тхидр °C	т _{в/во} до накаляване	т _{в/во} след накаляване	Загуба на маса %	Загуба (теорет. изчисл.) %
Na ₂ SeO ₄ .MnSeO ₄ .2H ₂ O	350	4.12307	3.55617	13.75	8,52
Na ₂ SeO ₄ .CoSeO ₄ .4H ₂ O	350	4.28363	2.98742	30,26	26,93
Na ₂ SeO ₄ .FeSeO ₄ .2H ₂ O	350	3.56278	3.25781	8.56	8.50
Na ₂ SeO ₄ .CuSeO ₄ .2H ₂ O	350	4.37652	3.04416	8.38	8.35
Na ₂ SeO ₄ .ZnSeO ₄ .2H ₂ O	350	4.46132	4.01073	10.10	8.32
Na ₂ SeO ₄ .CdSeO ₄ .2H ₂ O	350	3.22172	2.97365	7.70	7.50
K ₂ SeO ₄ .MgSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.07241	2.92887	28,03	21,76
K ₂ SeO ₄ .MnSeO ₄ .2H ₂ O	350	4.04942	3.51125	13,29	7,91
K ₂ SeO ₄ .CoSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.31548	3.30306	23,46	20,34
K ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.45029	2.56250	25,73	20,35
K ₂ SeO ₄ .FeSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.48461	2.77026	20.50	20.47
K ₂ SeO ₄ .CuSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.16181	2.51616	20.42	20.17
K ₂ SeO ₄ .CdSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.11009	3.81704	7.13	7.03
K ₂ SeO ₄ .ZnSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.89510	3.82797	21.80	20.10
Rb ₂ SeO ₄ .MgSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.48967	2.59805	25,55	18,34
Rb ₂ SeO ₄ .MnSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.82163	2.96864	22,32	17,43
Rb ₂ SeO ₄ .CoSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.32923	3.43308	20,70	17,32
Rb ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.29821	2.55281	22,60	17,31
Rb ₂ SeO ₄ .FeSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.67742	3.03607	17.44	17.41
Rb ₂ SeO ₄ .CuSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.16432	3.43764	17.45	17.19
Rb ₂ SeO ₄ .ZnSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.89901	3.16834	18.74	17.14
Rb ₂ SeO ₄ .CdSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.12462	3.45849	16.15	15.95
Cs ₂ SeO ₄ .MgSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.68548	2.84887	22,71	15,79
Cs ₂ SeO ₄ .MnSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.76591	3.02440	19,68	15,11
Cs ₂ SeO ₄ .CoSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.34501	3.54378	18,44	15,03
Cs ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.38988	2.69428	20,52	15,04
Cs ₂ SeO ₄ .FeSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.88420	4.14473	15.14	15.10
Cs ₂ SeO ₄ .CuSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.30342	3.64887	15.21	14.94
Cs ₂ SeO ₄ .ZnSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.12991	2.63851	15.70	14.90
Cs ₂ SeO ₄ .CdSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.91001	3.35518	14.19	13.99
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .MgSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.01598	2.75657	31.36	23.78
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .MnSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.92481	2.84313	27.56	22.28
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .CoSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.29198	3.20268	25.38	22.10
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.41507	2.46841	27.72	22.11
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .FeSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.77682	3.71250	22.28	22.24
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .CuSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.52510	2.75204	21.93	21.90
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .ZnSeO ₄ .6H ₂ O	350	3.26618	2.49569	23.59	21.81
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .CdSeO ₄ .6H ₂ O	350	4.21516	3.37465	19.94	19.92

VI.3. Определяне термодинамичните величини на синтезираните селенати

VI.3.1. Апаратура и принцип на метода

Топлоемкостите на селенатите бяха изучени на диференциално сканиращ калориметър DSK-111 на френската фирма „Setaram“. Условията на сканиране са: скорост на нагряване 2 deg/min в температурния интервал 380 – 590°C, скорост на разгъване на хартията 5 mm/min обхват на усилвателя 250 V. Като еталонно вещество беше използван накален Al_2O_3 .



Фиг. VI.1.

Калориметричен запис на селенати

Основната част на ДСК е неголям блок от топлопроводящ материал с две гнезда за плоски алуминиеви капсули. Температурата на блока се повишава с контролирана скорост. Във външната камера се поддържа стайна температура. Термобатериите, които са в близост до работното гнездо, са включени по диференциална схема. Възникващото по време на опита нарушение на топлинното равновесие в гнездата се компенсира, а разходът на диференциална мощност на нагряването се фиксира чрез самописец във вид на сигнал. Изследваният образец предварително се стрива във вид на прах и се насипва в капсулата – необходимо е неголямо количество вещество (30 – 70 mg). Определянето на топлоемкостта протича в три етапа:

1. Прави се запис на нулевата линия при нагряване на двете празни капсули с еднаква маса.

2. При същите условия се записва кривата за капсулата с образеца – Al_2O_3 .

3. Спазват се същите условия и се прави запис, когато еталонът се замени с изследваното вещество. Вторият контейнер остава празен.

$$C_p = \frac{I \cdot m'}{I' \cdot m} \cdot C_{p_e}$$

където: I' – разстоянието от линията на празната капсула до тази на еталона (Al_2O_3); I – разстоянието от линията на празната капсула до тази на изследваното вещество; m' – маса на еталона; m – маса на изследваното вещество; C_p' – топлоемкост на Al_2O_3 в изследвания интервал.

Изследването на C_p позволява не само изчисляването на термодинамичните функции в широк температурен интервал. Характерът на температурната зависимост на C_p при ниски температури е свързан с особеностите на кристалната структура на твърдите вещества. Разчитането на температурите на Дебай по данни за C_p дава възможност да се получи информация за динамиката на колебанията в кристалната решетка и в крайна сметка за здравината на химичната връзка. Данните за C_p позволяват да се изучат разнообразните процеси на подреждане, определящи например магнитните, сегнетоелектрическите свойства или свойствата на свръхпроводимостта, а също и образуване на точкови дефекти.

Температурната зависимост на топлоемкостта на твърдо кристално тяло при температури по-високи от 298 К се определя в зависимост от свойствата му по различни уравнения. Ние възприемме уравнението:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

тъй като то позволява най-добра екстраполация на зависимости при температури по-ниски и по-високи от изследвания температурен интервал.

След като за твърдо тяло е известно уравнението на температурната зависимост на топлоемкостта $C_p = f(T)$ е възможно да се определят термодинамичните функции на твърдо тяло в диапазона от 298,15 К до температурата на стапяне. Към тези функции се отнасят ентропията (S_T^0), изменението на енталпията ($H_T^0 - H_{298}^0$) и функцията на Гибс (ϕ'').

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p(T) dT$$

$$\phi'' = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{a + bT + cT^{-2}}{T} dT - S_{298}^0 \int_{298}^T \frac{a + bT + cT^{-2}}{T} dT$$

Получените експериментални резултати за температурната зависимост на изобарните моларни топлемкости са получени в съответствие с методика, описана от Назаренко и Ермаков⁷⁵, и са представени в таблици в дисертационния труд. Графичната интерпретация за моларните топлемкости на алкални и двувалентни селенати е представена на фигури VI.2. и VI.3.

Резултатите, получени за изследваните от нас метални селенати и техните двойни соли са представени таблично. На базата на получените експериментални резултати са изчислени и някои термодинамични параметри за съответните соли. Функцията на параметрите е графично представена на фигури VI.4. ÷ VI.7.

VI.3.2. Топлинни капацитети, енталпия, ентропия и термохимичен потенциал на алкални селенати

Както тези резултати, така и коефициентите в $C_p = a + bT + cT^{-2}$, показани в таблица VI.4. са получени чрез компютърна обработка на изходните данни.

Таблица VI.2.

Експериментални стойности на моларните изобарни топлинни капацитети на алкалните селенати (C_p , J/mol.K)

T, K	C_p , J/mol.K					
	Li ₂ SeO ₄	Na ₂ SeO ₄	K ₂ SeO ₄	Rb ₂ SeO ₄	Cs ₂ SeO ₄	(NH ₄) ₂ SeO ₄
388	–	172,51	160,33	172,29	156,17	147,96
398	145,49	172,57	156,51	172,12	151,52	145,49
408	146,84	175,71	157,77	171,02	143,79	146,84
418	147,21	179,76	158,92	175,42	149,78	147,21
428	150,39	179,48	159,07	174,62	151,56	150,39
438	149,47	182,23	159,15	177,75	149,57	149,47
448	150,46	186,90	157,52	177,77	150,32	150,46
458	151,42	186,40	161,40	180,25	148,01	151,42

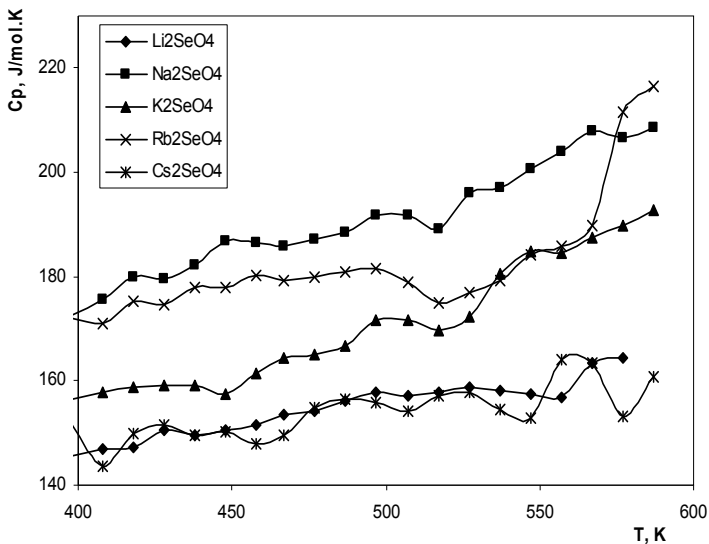
⁷⁵ Назаренко И. К., Ермаков А. Н., Аналитическая химия селена и теллура, „Наука“, М., 1971.

T, K	Cp, J/mol.K					
	Li ₂ SeO ₄	Na ₂ SeO ₄	K ₂ SeO ₄	Rb ₂ SeO ₄	Cs ₂ SeO ₄	(NH ₄) ₂ SeO ₄
467	153,38	185,75	164,30	179,17	149,48	153,38
477	154,20	187,18	164,99	180,01	154,96	154,20
487	156,02	188,47	166,85	180,78	156,53	156,02
497	157,78	191,71	171,56	181,49	155,68	157,78
507	157,14	191,90	171,75	178,79	154,25	157,14
517	157,76	189,03	169,81	175,10	157,29	157,76
527	158,89	196,06	172,30	172,84	157,65	158,89
537	158,15	197,08	180,57	179,12	154,39	158,15
547	157,38	200,66	184,91	184,31	152,97	157,38
557	156,87	203,97	184,67	185,69	164,01	156,87
567	163,46	207,85	187,38	189,90	183,34	163,46
577	164,41	206,69	189,76	211,56	153,19	164,41
587	–	208,61	192,79	226,42	160,67	–

Таблица VI.3.

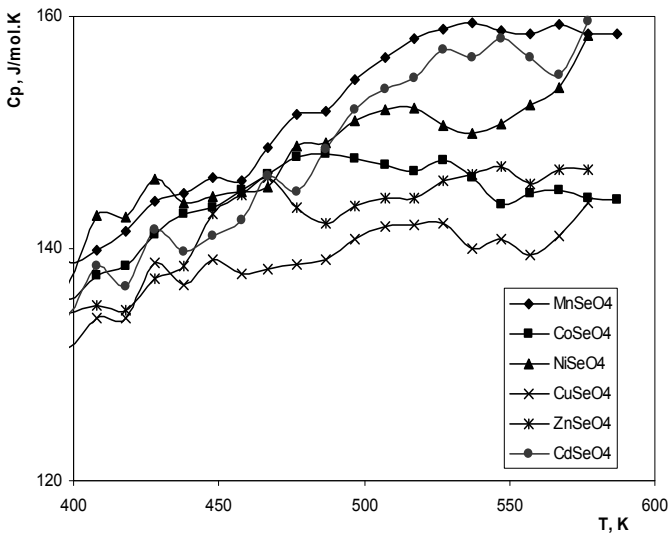
Експериментални стойности на моларните изобарни топлинни капацитети на селенати на двувалентни метали (Cp, J/mol.K)

T, K	Cp, J/mol.K			
	MgSeO ₄	MnSeO ₄	CoSeO ₄	NiSeO ₄
388	109,23	143,08	138,63	136,80
398	116,91	138,88	135,65	136,91
408	119,07	139,84	137,63	142,91
418	124,76	141,51	138,52	142,77
428	123,12	144,04	141,28	145,95
438	122,16	144,73	142,95	143,98
448	121,16	146,13	143,60	144,46
458	107,29	145,81	144,98	144,92
467	113,59	148,76	146,44	145,31
477	113,21	151,62	147,84	148,89
487	110,03	151,90	148,11	149,16
497	109,58	154,61	147,76	150,99
507	109,69	156,42	147,22	151,96
517	109,19	158,16	146,64	152,10
527	108,68	158,92	147,66	150,61
537	108,15	159,47	146,11	149,92
547	108,70	158,75	143,84	150,74
557	111,39	158,48	144,77	152,34
567	114,06	159,31	145,01	153,90
577	116,12	158,54	144,31	158,42
587	109,02	158,48	144,26	–



Фиг. VI.2.

Експериментални стойности на моларните изобарни топлинни капацитети на алкалните селенати (C_p , J/mol.K)



Фиг. VI.3.

Експериментални стойности на моларните изобарни топлинни капацитети на селенати на двувалентни метали (C_p , J/mol.K)

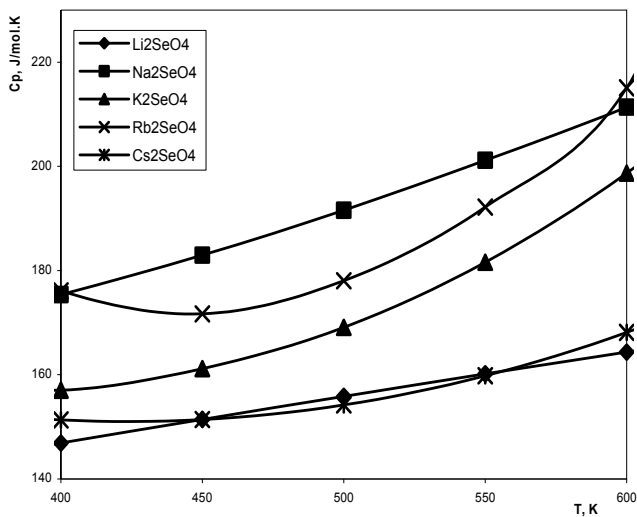
Таблица VI.3.
 (продължение)

Т, К	Cp, J/mol.K			
	FeSeO ₄	CuSeO ₄	ZnSeO ₄	CdSeO ₄
388	396,65	132,96	134,80	134,84
398	397,52	131,41	134,46	134,17
408	410,51	133,95	135,05	138,52
418	416,82	133,95	134,76	136,74
428	413,23	138,72	137,46	141,69
438	413,90	136,84	138,45	139,77
448	416,88	138,99	142,98	141,15
458	429,08	137,85	144,62	142,49
467	435,85	138,27	146,16	146,22
477	434,07	138,66	143,50	144,94
487	454,66	139,00	142,21	148,52
497	456,59	140,86	143,63	151,99
507	467,54	141,85	144,40	153,78
517	484,80	142,07	144,38	154,72
527	492,61	142,14	145,80	157,18
537	502,88	139,94	146,45	156,45
547	531,34	140,80	147,07	158,05
557	547,61	139,42	145,63	156,50
567	579,85	141,06	146,80	154,98
577	604,74	144,00	146,75	159,54

 Таблица VI.4.
 Коефициенти в уравнението, описващи зависимостта Cp от температурата

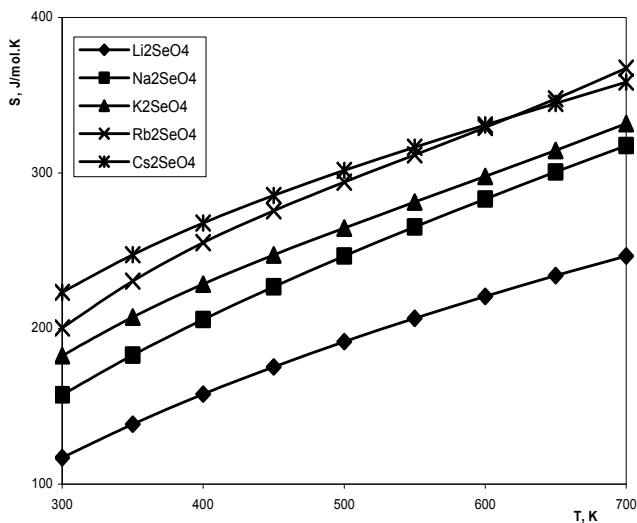
Съединение	Cp = a + bT + cT ⁻² , J/mol.K			$\frac{\delta C_p}{C_p} \cdot 10^2$
	a	b	c	
Li ₂ SeO ₄	1,5535.10 ²	8,3127.10 ⁻²	-2,6982.10 ⁵	1,0
Na ₂ SeO ₄	7,0543.10 ¹	2,2255.10 ⁻¹	2,4955.10 ⁶	1,1
K ₂ SeO ₄	-1,3629.10 ²	4,8025.10 ⁻¹	1,6368.10 ⁷	1,1
Rb ₂ SeO ₄	-2,3508.10 ²	6,2243.10 ⁻¹	2,5827.10 ⁷	1,0
Cs ₂ SeO ₄	-2,0711.10 ¹	2,6466.10 ⁻¹	1,0647.10 ⁷	1,7
MgSeO ₄	1,0736.10 ²	-6,8466.10 ⁻³	2,1650.10 ⁶	1,4
MnSeO ₄	1,5791.10 ²	2,8785.10 ⁻²	-4,6746.10 ⁶	1,3
FeSeO ₄	-1,3961.10 ²	2,9060.10 ⁰	1,0223.10 ⁶	1,8
CoSeO ₄	2,9685.10 ²	-1,9721.10 ⁻¹	-1,2868.10 ⁷	1,0
NiSeO ₄	1,6349.10 ²	7,0011.10 ⁻³	-4,2796.10 ⁶	1,2
CuSeO ₄	1,8992.10 ²	-5,5054.10 ⁻²	-5,4902.10 ⁶	0,9
ZnSeO ₄	2,1162.10 ²	-7,3051.10 ⁻²	-7,6018.10 ⁶	1,1

Съединение	$C_p = a + bT + cT^{-2}, \text{ J/mol.K}$			$\frac{\delta C_p}{C_p} \cdot 10^2$
	a	b	c	
CdSeO ₄	1,2030.10 ²	8,4537.10 ⁻²	-2,9995.10 ⁶	1,2
Na ₂ SeO ₄ .FeSeO ₄	-1,3106.10 ³	3,1071.10 ⁰	1,0368.10 ⁶	1,0
Na ₂ SeO ₄ .CuSeO ₄	2,6447.10 ²	1,6183.10 ⁻¹	-3,2877.10 ⁶	1,1
Na ₂ SeO ₄ .CdSeO ₄	2,1243.10 ²	2,7044.10 ⁻¹	-1,6277.10 ⁶	0,9
Na ₂ SeO ₄ .ZnSeO ₄	2,8619.10 ²	1,4386.10 ⁻¹	-5,4006.10 ⁶	1,4
Na ₂ SeO ₄ .MnSeO ₄	2,0875.10 ²	2,7999.10 ⁻¹	-8,4912.10 ⁵	0,9
Na ₂ SeO ₄ .CoSeO ₄	3,7981.10 ²	1,3276.10 ⁻²	-1,9664.10 ⁷	1,7
K ₂ SeO ₄ .FeSeO ₄	-1,5103.10 ³	3,3555.10 ⁰	1,1700.10 ⁷	1,1
K ₂ SeO ₄ .CuSeO ₄	5,5175.10 ¹	4,2316.10 ⁻¹	1,0739.10 ⁶	1,4
K ₂ SeO ₄ .ZnSeO ₄	7,2859.10 ¹	4,1057.10 ⁻¹	8,9617.10 ⁷	1,1
K ₂ SeO ₄ .CdSeO ₄	-1,4632.10 ¹	5,6298.10 ⁻¹	1,3260.10 ⁶	1,4
K ₂ SeO ₄ .MgSeO ₄	-3,4789.10 ¹	4,8196.10 ⁻¹	1,8927.10 ⁷	1,1
K ₂ SeO ₄ .MnSeO ₄	-1,4364.10 ⁰	5,4266.10 ⁻¹	1,3249.10 ⁷	0,8
K ₂ SeO ₄ .CoSeO ₄	1,7502.10 ²	2,6542.10 ⁻¹	2,2989.10 ⁶	1,7
K ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄	2,8481.10 ¹	4,8554.10 ⁻¹	1,1988.10 ⁷	1,0
Rb ₂ SeO ₄ .FeSeO ₄	-1,1615.10 ³	2,8307.10 ⁰	9,7319.10 ⁶	0,9
Rb ₂ SeO ₄ .CuSeO ₄	1,4804.10 ²	2,8685.10 ⁻¹	7,1968.10 ⁶	1,5
Rb ₂ SeO ₄ .ZnSeO ₄	1,7730.10 ²	2,5765.10 ⁻¹	4,5918.10 ⁶	1,3
Rb ₂ SeO ₄ .CdSeO ₄	8,1460.10 ¹	4,2223.10 ⁻¹	9,4682.10 ⁶	1,1
Rb ₂ SeO ₄ .MgSeO ₄	6,0207.10 ¹	3,4274.10 ⁻¹	1,5214.10 ⁷	1,8
Rb ₂ SeO ₄ .MnSeO ₄	3,9866.10 ²	-2,1720.10 ⁻²	-1,2748.10 ⁷	1,1
Rb ₂ SeO ₄ .CoSeO ₄	2,6278.10 ²	1,3436.10 ⁻¹	-7,8302.10 ⁵	0,9
Rb ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄	1,2347.10 ²	3,4632.10 ⁻¹	8,2749.10 ⁶	1,4
Cs ₂ SeO ₄ .FeSeO ₄	-1,4485.10 ³	3,2168.10 ⁰	1,1502.10 ⁸	1,6
Cs ₂ SeO ₄ .CuSeO ₄	3,9322.10 ²	-1,1105.10 ⁻¹	-1,0200.10 ⁷	1,3
Cs ₂ SeO ₄ .ZnSeO ₄	1,4882.10 ²	2,5353.10 ⁻¹	5,9431.10 ⁶	0,8
Cs ₂ SeO ₄ .CdSeO ₄	5,8309.10 ¹	4,0924.10 ⁻¹	1,0448.10 ⁷	1,0
Cs ₂ SeO ₄ .MgSeO ₄	2,7364.10 ²	2,9586.10 ⁻⁴	1,0498.10 ⁶	1,9
Cs ₂ SeO ₄ .MnSeO ₄	7,1571.10 ¹	3,8871.10 ⁻¹	1,0439.10 ⁷	1,3
Cs ₂ SeO ₄ .CoSeO ₄	3,3808.10 ²	-1,0994.10 ⁻²	-7,6781.10 ⁶	1,6
Cs ₂ SeO ₄ .NiSeO ₄	1,0061.10 ²	3,3288.10 ⁻¹	9,2358.10 ⁶	1,0
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .FeSeO ₄	-1,2689.10 ²	2,9722.10 ⁰	1,0114.10 ⁸	1,3
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .CuSeO ₄	3,0615.10 ²	2,6899.10 ⁻¹	-5,8300.10 ⁶	1,2
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .MgSeO ₄	2,1693.10 ²	8,4674.10 ⁻²	2,2877.10 ⁶	0,7
(NH ₄) ₂ SeO ₄ .MnSeO ₄	2,4972.10 ²	1,4507.10 ⁻¹	-3,1874.10 ⁶	1,5



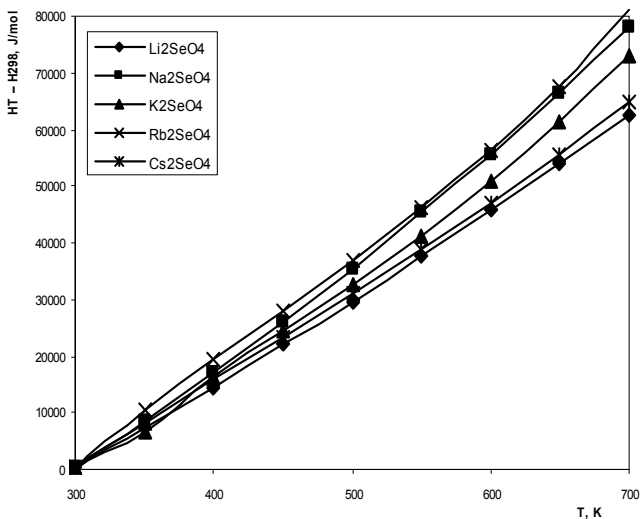
Фиг. VI.4..

Изчислени стойности на моларните изобарни топлинни капацитети на алкалните селенати (C_p , J/mol.K)



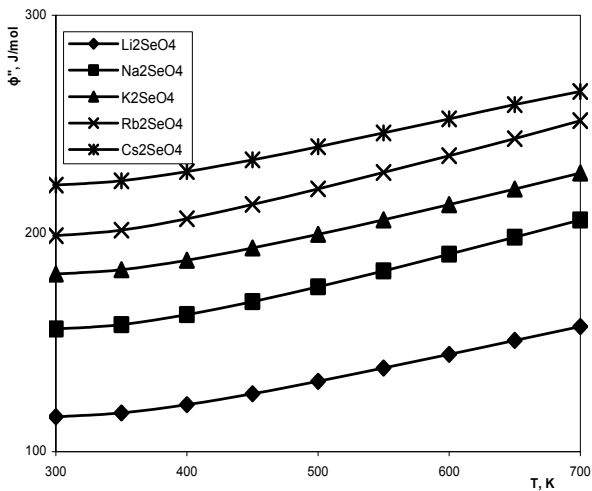
Фиг. VI.5.

Изчислени стойности на ентропията на алкалните селенати (S^0_T , J/mol.K)



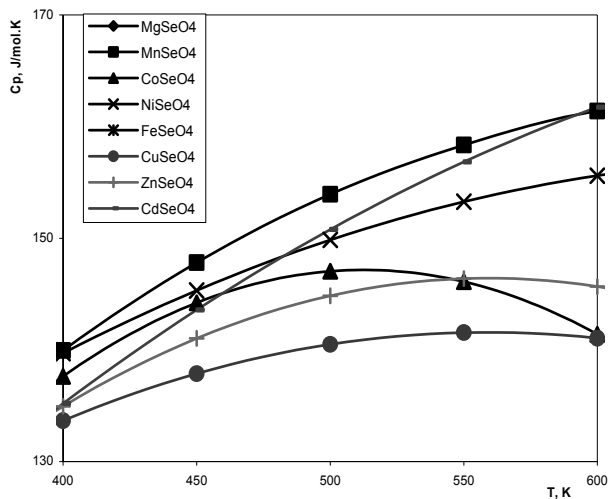
Фиг. VI.6.

Изчислени стойности на енталпията на алкалните селенати ($H_T - H_{298}$, J/mol)



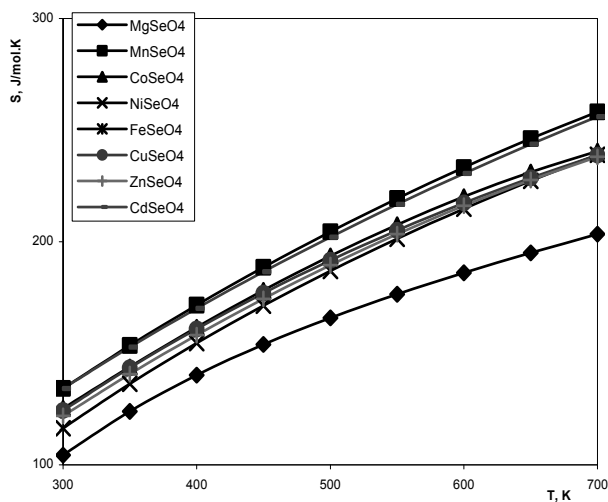
Фиг. VI.7.

Изчислени стойности на енергията на Гибс на алкалните селенати (ϕ'' , J/mol)



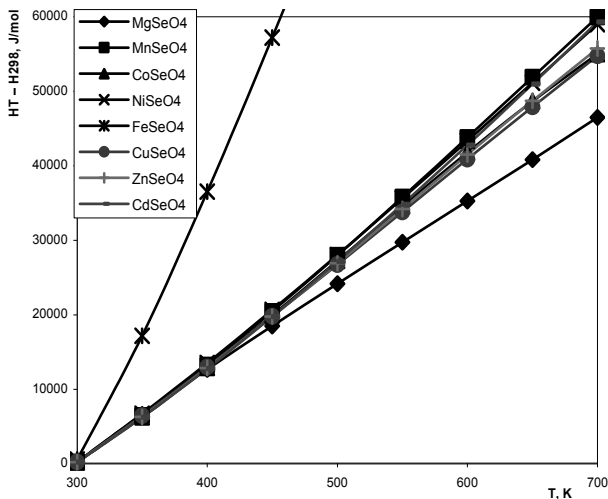
Фиг. VI.8..

Изчислени стойности на моларните изобарни топлинни капацитети на селенати на двувалентни метали (C_p , J/mol.K)

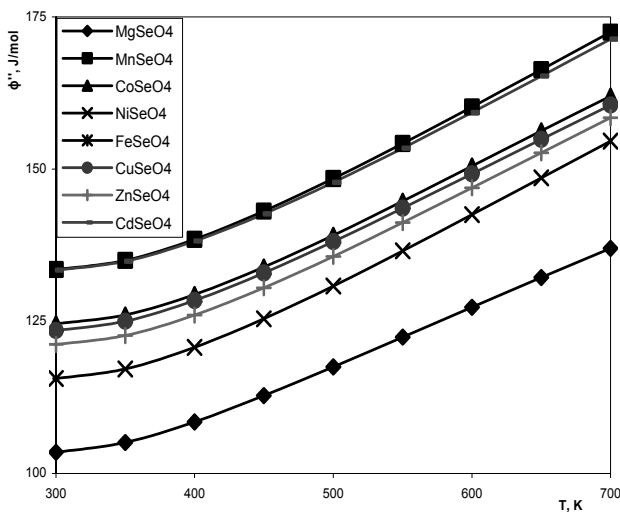


Фиг. VI.9..

Изчислени стойности на ентропията на селенати на двувалентни метали (S^0_T , J/mol.K)



Фиг. VI.10.
Изчислени стойности на енталпията на селенати на двувалентни метали ($H_T - H_{298}$, J/mol)



Фиг. VI.11.
Изчислени стойности на енергията на Гибс'' на селенати на двувалентни метали (ϕ'' , J/mol)

VII. Интерпретация на диаграмите на разтворимост на селенатни системи при 25°C

За оценка на някои термодинамични параметри и съответно интерпретиране на диаграмите на разтворимост на селенатните системи използвахме основно два метода. Единият от тях се основава на уравненията на Лицке и Стоутън⁷⁶, метод доразвит от Майснер и Кусик⁷⁷. Вторият е количествено описание и теоретичен разчет на диаграмите на разтворимост по метода на Питцер⁷⁸.

VII.1. Метод на Майснер и Кусик

За определяне коефициентите А, В и С в уравнението на Лицке и Стоутън, първоначално апроксимираме зависимостта на осмотичния коефициент от молалността m с уравнение от същия тип:

$$\varphi = 1 - 2,3A_D\sigma(1 + A\sqrt{I}) + BI + CI^2$$

където: I – йонната сила; AD – дебаевския коефициент (0,5107); $\sigma(x)$ – функция от вида: $\sigma(x) = x - 2\ln x - 1/x$; А, В, С – коефициенти, общи за уравненията (14) и (38). Тези коефициенти се определят чрез минимизиране на дисперсията при апроксимацията по осмотичния коефициент.

За да се премине към уравнението на Майснер и Кусик:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A_D |z_M z_A| \frac{\sqrt{I}}{1 - C\sqrt{I}} + |z_M z_A| \lg \left[1 + B(1 + 0,1I)^2 \right] - B$$

където: $B = 0,75 - 0,65q$, $C = 1 + 0,055q \cdot \exp(-0,0231^3)$, е необходимо да се определят стойностите на параметъра q . Определянето става по пътя на оптимизация чрез едномерно търсене по минимума на дисперсията. Оптимални са тези стойности на q , които минимизират дисперсията при апроксимация на кривата $\lg \gamma_{\pm} - I$, а не $\gamma_{\pm} - I$, както е например показано в публикацията на Майснер и Кусик⁷⁹. По този на-

⁷⁶ Lietzke M. H., Stoughton R. W., J. Phys. Chem., 66, (1962), 508.

⁷⁷ Meissner H. P., Tester J. W., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 11, (1972), 661.

⁷⁸ Pitzer K. S., J. Phys. Chem., 77, (1973), 268.

⁷⁹ Meissner H. P., Kusic C. L., Ind. Eng. Chem., 18 (1979), 391.

чин методът описва задоволително високите концентрационни области на разтворите, като е необходим само един параметър. Недостатък на метода на Майснер и Кусик е отсъствието на данни за осмотичния коефициент. В този случай ние прилагаме уравнението:

$$\varphi = 1 + \ln \gamma - \frac{1}{m} \int_0^m \ln \gamma_{\pm} dm$$

За решаване на интеграла използваме методите на численото интегриране, като при стъпково интегриране в интервала от 0 до m броят на изчислителните операции чувствително се намаля. в публикацията на Майснер и Кусик⁸⁰ са приведени изрази за оценка на γ_{\pm} и a_w в многокомпонентни системи по данни за бинерните. Съвместното използване на (39) и (40) позволява по диаграмата на разтворимост да се оценят активностите на солите в наситените разтвори, ако са известни q за всички соли-компоненти и да се изчисли произведението на разтворимост (ПР) на всеки от тях.

$$\ln \text{ПР} = \sum \lambda_i \lg a_i + n \lg a_w$$

където: λ_i и n – стехиометричните коефициенти, с които солите-компоненти и молекулите вода влизат в съответната фаза.

Изчислените стойности на q , ПР и G_f^0 са показани в таблици VII.1. и VII.2. Известни спомагателни стойности за q (за NaOH, Na₂CO₃ и т.н.) сме заимствали от описаните в литературата^{81,82,83}, аналогично и за G_f^0 ⁸⁴.

Изчисленията в тройните системи проведохме на няколко етапа, дотолкова, доколкото бе необходимо получаването на изискуемите данни за q . Първоначално направихме изчисления по диаграми на разтворимост от литературата. Необходимо е да отбележим специалния подход, описан в литературата⁸⁵, за откоригиране на данните за системата K₂SeO₄ – MgSeO₄ – H₂O, приведени в предходна публикация⁸⁶.

⁸⁰ Meissner H. P., Kusic C. L., Ind. Eng. Chem., 18 (1979), 391.

⁸¹ Кумок В. Н., Кулешова О. М., ЖНХ, 29 (1984), 778.

⁸² Кумок В. Н., Батырева В. А., ЖНХ, 35 (1990), 2663.

⁸³ Касенов Б. К., Пашинкин А. С., Алдабергенов М. К., Абишев Д. Н., Термодинамические методы в неорганической химии, КарГУ, Караганда, (1989).

⁸⁴ Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А., Произведения растворимости, Новосибирск: Наука, (1983), 267.

⁸⁵ Hill A. E., Soth G. C., J. Am. Chem. Soc., 62, (1940), 2717.

⁸⁶ Mayer J., Aulich N., Z. Anorg. Chem., 172, (1928), 321.

Изчисленията на тази система по предходните данни води до стабилни стойности на ПР, които и привеждаме в табл. VII.1. и VII.2., за разлика от изчисленията по данни от споменатата публикация на А. Хил. Направена е подобна интерпретация на системи, съдържащи калиев селенат⁸⁷, на базата на проведено изопиестично изследване на бинерен разтвор на калиев селенат, но резултатите са твърде противоречив. Предполагаме, че това се дължи на неправилно определяне на изопиестичните концентрации на NaCl и K₂SeO₄.

Таблица VII.1.
Стойности на q, lgPP и G_f⁰ на селенати при 25°C

Сол	q	lgPP	G _f ⁰ , kJ/mol
(NH ₄) ₂ SeO ₄	-0,043	0,45 ± 0,09	-601,0 ± 1,5
Li ₂ SeO ₄ ·H ₂ O	1,227	2,05 ± 0,06	-1254,6 ± 1,6
Na ₂ SeO ₄	0,405	1,28 ± 0,08	-961,4 ± 1,4
Na ₂ SeO ₄ ·10H ₂ O	0,405	-0,41 ± 0,05	-3343,6 ± 1,5
K ₂ SeO ₄	-0,521	-0,73 ± 0,04	-1013,7 ± 1,4
Rb ₂ SeO ₄	-0,729	-0,97 ± 0,03	-1017,1 ± 1,4
CuSeO ₄ ·H ₂ O	0,463	-0,79 ± 0,05	-620,7 ± 1,3
CuSeO ₄ ·3H ₂ O	0,463	-2,19 ± 0,16	-1103,2 ± 1,6
CuSeO ₄ ·5H ₂ O		-2,43 ± 0,09	-1579,0 ± 1,4
BeSeO ₄ ·4H ₂ O	-0,302	-2,94 ± 0,06	-1786,0 ± 1,6
MgSeO ₄ ·6H ₂ O	0,688	-1,20 ± 0,09	-2332,1 ± 1,7
CaSeO ₄ ·2H ₂ O	0,351	-2,95 ± 0,03	-1488,4 ± 1,5
ZnSeO ₄ ·H ₂ O	0,483	-1,03 ± 0,21	-834,8 ± 1,7
ZnSeO ₄ ·5H ₂ O		-1,38 ± 0,05	-1785,8 ± 1,4
ZnSeO ₄ ·6H ₂ O		-1,45 ± 0,02	-2023,4 ± 1,4
CdSeO ₄ ·H ₂ O	0,324	-1,85 ± 0,09	-1007,2 ± 1,4
MnSeO ₄ ·5H ₂ O	0,155	-2,05 ± 0,03	-1873,4 ± 1,8
CoSeO ₄ ·6H ₂ O	0,491	-1,55 ± 0,20	-1930,5 ± 1,8
NiSeO ₄ ·6H ₂ O	0,873	-1,37 ± 0,19	-1921,3 ± 2,6

q – експериментално определен параметър от уравнението на Майснер-Кусик.

ПР – произведение на разтворимост.

G_f⁰ – Енергия на Гибс на образуване.

⁸⁷ Касенов Б. К., Пашинкин А. С., Алдабергенов М. К., Абишев Д. Н., Термодинамически методи в неорганической химии, КарГУ, Караганда, (1989).

Таблица VII.2.

Произведения на разтворимост, свободна енергия на образуване и константи на образуване на двойни селенати при 25°C

Сол	lgPP	G_f^0 , kJ/mol	LnK
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-4,10 ± 0,09	-2429,3 ± 2,0	1,65
$\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-5,07 ± 0,10	-2480,9 ± 2,0	1,91
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3,47 ± 0,10	-2948,6 ± 2,2	2,72
$\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3,22 ± 0,26	-3353,2 ± 2,5	1,29
$\text{Ti}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-7,62 ± 0,33	-2878,1 ± 2,8	2,22
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-2,81 ± 0,29	-2456,5 ± 2,6	-0,55
$\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4,22 ± 0,60	-2505,4 ± 3,9	0,54
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-4,56 ± 0,07	-2644,7 ± 1,9	3,56
$\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-4,46 ± 0,19	-3050,1 ± 2,2	2,28
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CdSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-2,51 ± 0,18	-1614,4 ± 2,2	1,11
$\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CdSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-5,29 ± 0,12	-2036,4 ± 2,0	2,71
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3,41 ± 0,13	-2721,9 ± 2,4	1,81
$\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-5,11 ± 0,27	-2188,7 ± 2,7	2,33
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3,65 ± 0,16	-2545,9 ± 2,2	2,55
$\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-4,66 ± 0,22	-2543,6 ± 3,0	3,59

Съвместната интерпретация на системите $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ⁸⁸, $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ⁸⁹ и $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ⁹⁰ при 25°C ни позволи да оценим q за амониевия селенат (-0,043) и ПР на образуващите се в тези системи соли. Изчисленията на системите $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ⁹¹ бяха използвани за проверка на намерената за $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ стойност за q . Резултатите (табл. VII.3.) показват, че интерпретацията на тези системи при определена стойност на q е удовлетворителна.

Закономерното изменение на ПР на селенатите се състои в намаляването на ПР на безводните соли в реда Li – Rb и Mg – Ba (стойностите на последните са приведени в литература⁹²), ПР на безводния Li_2SeO_4 трябва да бъдат по-големи отколкото ПР на кристалохидрата. Изменението на ПР на селенатите и сулфатите в реда Mg – Ba е аналогично, а в реда на алкалните метали ПР на сулфатите минава през минимум при K_2SO_4 .

⁸⁸ Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 29(7), (1989), 265.

⁸⁹ King G. B., Beckman W. A., J. Am. Chem. Soc., 67, (1945), 957.

⁹⁰ Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 27(9), (1987), 345.

⁹¹ Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 27(10), (1987), 375.

⁹² Шарло Г., Методи аналитической химии, „Химия“, М., 1969.

Таблица VII.3.

Интерпретация на системата $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C.

Използвани са стойностите на $q = -0.043$ и $r = 0.491$ за $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ и CoSeO_4

Молаалност		$\lg\lambda_{\pm}$		$\lg a_w$			lgPP
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$	CoSeO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$	CoSeO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$	CoSeO_4	H_2O	
6,712	0,000	-0,866	-1,281	0,485	-	-0,118	0,49 ^a
6,598	0,029	-0,864	-1,281	0,472	-3,275	-0,117	0,47 ^a
2,578	0,086	-0,768	-1,327	-0,452	-3,291	-0,045	-4,01 ^b
1,940	0,232	-0,740	-1,305	-0,705	-2,907	-0,035	-3,82 ^b
1,680	0,327	-0,728	-1,290	-0,829	-2,764	-0,032	-3,78 ^b
1,542	0,401	-0,722	-1,281	-0,899	-2,670	-0,030	-3,75 ^b
1,228	0,744	-0,712	-1,249	-1,060	-2,331	-0,030	-3,57 ^b
0,930	1,106	-0,702	-1,217	-1,259	-2,081	-0,030	-3,52 ^b
0,584	1,774	-0,691	-1,167	-1,570	-1,712	-0,035	-3,49 ^b
0,404	2,593	-0,681	-1,110	-1,753	-1,330	-0,048	-3,37 ^b
0,191	2,733	-0,673	-1,100	-2,382	-1,293	-0,046	-1,57 ^c
0,000	2,827	-0,666	-1,089	-	-1,274	-0,044	-1,54 ^c

Забележка: lnPP се отнася за:

a – $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ b – $\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ c – $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

При съпоставка се вижда, че логаритмите на PP за селенатите и аналогичните им сулфати са доста близки, максималните отклонения (както положителни, така и отрицателни) за солите, приведени в табл. VII.1., по модул не превишават 2,0.

Логаритмите на константите на образуване на двойните соли (освен $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) от съответните прости, както се вижда от табл. 4.2., са неголеми положителни числа. Това говори за тяхната неголяма енергетична изгодност при тяхното образуване. Що се отнася за двойната сол $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, за която $\lg K < 0$, то съответстващия за тази сол участък от диаграмата на разтворимост е по-естествено да се отнесе към областта на съществуване на $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Действително, изчислените стойности на логаритъма на активност на $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в отделните точки на този участък са: -2,83, -287, -2,89 и -2,88, т.е. практически постоянни и близки на lgPP.

VII.2. Метод на Питцер за междуионни взаимодействия

За интерпретиране на тройните системи използвахме уравненията на Питцер, описващи зависимостта на ϕ и $\ln\gamma$ от молалната концентрация, по-точно йонната сила на разтвора. В тези уравнения определяме тройните параметри θ и ψ по данни от активностите на бинерните разтвори, използвайки правилото на Здановски, което представлява модифициран вариант на правилото на Харнед, т.е. изоактиватите на смесени разтвори на електролити при отсъствието на комплексообразуване трябва да се подреждат по права линия. При системи от прост евтоничен тип подчинението на правилото на Здановски е очевидно. За системни с двойни соли, това е показано от Войтишек^{93,94} за системи с участието на калиев селенат. Ние предполагахме, че и при останалите системи от този тип правилото на Здановски ще се спазва и на тази основа определяме коефициентите, описващи тройните взаимодействия в уравненията на Питцер. Илюстрация за правилото на Здановски за системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C е показана на фигура 4.1.

Изчислените тройни параметри θ и ψ за системи от типа $\text{Me}_2\text{SeO}_4 - \text{Me}'\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ и $\text{Me}' = \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) са представени на табл. VII.4.

На базата на изчислените вириални коефициенти за бинерните разтвори и тройните коефициенти, по изотермата на разтворимост се определят коефициентите на активност и гибсовия потенциал в смесените разтвори. На табл. 4.5. са представени активностите на вода, парното налягане и коефициентите на активност за системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

Таблица VII.4.

Изчислените тройни параметри θ и ψ за системи от типа $\text{M}_2\text{SeO}_4 - \text{MeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ и $\text{Me}' = \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$)

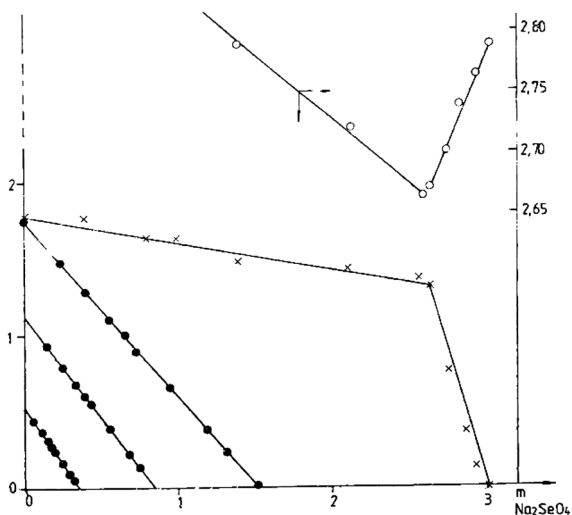
	θ	ψ	$\sigma \cdot 10^3$
$\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0389	-0,0988	0,40
$\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0725	-0,0374	0,42
$\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	-0,0120	-0,0150	0,37
$\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0053	-0,01046	0,30
$\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0012	-0,0088	0,39

⁹³ Vojtisek P., Havlicek D., Ebert M., Electrochim. Acta, 31, (1986), 1609.

⁹⁴ Vojtisek P., Ebert M., Collect. Czech. Chem. Commun., 55, (1990), 994.

VII. Интерпретация на диаграмите на разтворимост на селенатни системи при 25°C

	θ	ψ	$\sigma \cdot 10^3$
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0094	-0,09272	0,23
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CoeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0092	-0,03374	0,42
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,000	-0,0001	0,43
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0085	-0,0063	0,37
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0069	-0,0842	0,23
$\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0021	-0,0049	0,42
$\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{CoeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0306	-0,0086	0,43
$\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0858	-0,0096	0,37
$\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0508	-0,070	0,32
$\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0530	-0,0071	0,39
$\text{Rb}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,00898	-0,0084	0,42
$\text{Rb}_2\text{SeO}_4 - \text{CoeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0068	-0,0011	0,41
$\text{Rb}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0014	-0,0009	0,36
$\text{Rb}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0080	-0,0252	0,30
$\text{Rb}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0040	-0,0091	0,39
$\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0026	-0,0053	0,42
$\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0500	-0,0400	0,41
$\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	-0,2300	0,0150	0,29
$\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0837	-0,0078	0,29
$\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	0,0501	-0,0800	0,46



Фиг. VII.1.

**Илюстрация на правилото на Здановски за тройната система
 $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C**

Таблица VII.5.

Активности на вода, парно налягане и коефициенти на активност за системата $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Моалност		Aw	P (H ₂ O)	γ_{\pm}	
Na ₂ SeO ₄	NiSeO ₄			Na ₂ SeO ₄	NiSeO ₄
0,000	1,730	0,938	2,963	–	0,0761
0,404	1,780	0,915	2,890	0,7771	0,1415
0,802	1,643	0,899	2,839	0,5574	0,1632
1,022	1,662	0,885	2,796	0,5156	0,1761
1,399	1,481	0,875	2,764	0,4429	0,1952
2,118	1,451	0,848	2,679	0,3796	0,2153
2,579	1,376	0,825	2,606	0,3749	0,2422
2,639	1,307	0,828	2,614	0,3612	0,2457
2,740	0,756	0,840	2,654	0,3399	0,3192
2,833	0,307	0,855	2,701	0,3104	0,4745
2,938	0,142	0,865	2,733	0,2839	0,6626
3,029	0,000	0,875	2,764	0,2610	–

VIII. Литература

1. King G. B., Beckman W. A., J. Am. Chem. Soc., 67, (1945), 957.
2. Mayer J., Aulich N., Z. Anorg. Chem., 172, (1928), 321.
3. Hill A. E., Soth G. C., J. Am. Chem. Soc., 62, (1940), 2717.
4. Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 25(11), (1985), 414.
5. Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 27(6), (1987), 229.
6. Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 27(9), (1987), 345.
7. Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 29(7), (1989), 265.
8. Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 29. (6), (1989), 220.
9. Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 27(10), (1987), 375.
10. Vojtisek F., Ebert M., Z. Chem., 27(7), (1987), 266.
11. T. Ojkova, D. Barkov, A. Popov, Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 131, (2000), 727–732.
12. M. Fleck, G. Giester, Journal of alloys and compounds, 351, (2003), 77–83.
13. M. Wildner, D. Marinova, D. Stoilova, Journal of Molecular Structure, 1106, (2016), 440–451.
14. Gatov G., Acta Cryst., 15, (1962), 419.
15. Pertlik F., Armin H., Acta Cryst., C45, (1989), 158.
16. Tokahaschi I., Onodera A., Shiozaki J., Acta Cryst., C43, (1987), 179.
17. Yankova, R., Chemical Data Collections, 2020, 28, pp. 100463.
18. Nabar, M.A., R. Ajgaonkar. Journal of Applied Crystallography, 11, (1978), 56–57.
19. Peytavin S., Philippot E., Cryst. Struct. Commun., 2, (1973) 221.
20. Peytavin S., Philippot E., Cryst. Struct. Commun., 2, (1973) 163.
21. Montgomery H., Acta Cryst., B36, (1980) 440.
22. Yankova, R., S. Genieva. Chemical Data Collections, 2019, 21, pp. 100234.
23. Tankov, I., R. Yankova, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2021, 56, pp. 467–487.

24. Yankova, R., I. Tankov, *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1224, pp. 129047.
25. Yankova, R., *Chemical Data Collections*, 2020, 27, pp. 100379.
26. Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, (1963) 3553.
27. Klopman G., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, (1968) 223.
28. Balarew Chr., *Phase Equilibria in Three-Component Systems Salt-Salt-Water. CODATA 82, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam*, 1983.
29. Льюис, Рендалл, *Химическая термодинамика, ОНТИ*, 1936.
30. Scatchard G., Prentiss S. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, (1934), 1486.
31. Scatchard G., *J. Am. Chem. Soc.*, 62, (1940), 2426.
32. Dieter H., Gehlen H., *Z. Phys. Chem. (DDR)*, 200, (1952), 41.
33. Guggenheim E. A., Stockes R. H., *Trans. Faraday Soc.*, 54, (1958), 1646.
34. Lietzke M. H., Stoughton R. W., *J. Phys. Chem.*, 66, (1962), 508.
35. Margenau H., Murphy G., *The Mathematics of Physics and Chemistry*, N. Y., 1956.
36. Микулин Г. И., Резник Ф. Я., *Укр. хим. ж.*, 33, (1967), 555.
37. Debye P., Hukel E., *Z. Physik*, 24, (1923), 185.
38. Meissner H. P., Tester J. W., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 11, (1972), 661.
39. Cruz J. -L., Renon H., *C. R. Acad. Sci., Paris*, 282, (1976), 477.
40. Pitzer K. S., *J. Phys. Chem.*, 77, (1973), 268.
41. Pitzer K. S., Mayorga G., *J. Phys. Chem.*, 77, (1973), 2300.
42. Pitzer K. S., Mayorga G., *J. Sol. Chem.*, 3, (1974), 539.
43. Pitzer K. S., Kim J., *J. Am. Chem. Soc.*, 96, (1974), 5701.
44. Pitzer K. S., *J. Sol. Chem.*, 4, (1975), 249.
45. Pitzer K. S., *Acc. Chem. Res.*, 10, (1977), 371.
46. Bjerrum N., *Kgl. Danske videnskab. Selskab. Mats. -Rys. Medd.*, 7, (1926), 3.
47. Davies A. R., Oliver B. G., *J. Phys. Chem.*, 77, (1973), 1315.
48. Atkinson G., Kor S. K., *J. Phys. Chem.*, 71, (1967), 673.
49. Rasaiah I. C., *J. Chem. Phys.*, 56, (1972), 3071.
50. Pitzer K. S., Mayorga G., *J. Sol. Chem.*, 3, (1974), 539.

51. Pitzer K. S., Mayorga G., *J. Sol. Chem.*, 3, (1974), 539.
52. Pitzer K. S., *J. Phys. Chem.*, 77, (1973), 268.
53. Pitzer K. S., Mayorga G., *J. Phys. Chem.*, 77, (1973), 2300.
54. Pitzer K. S., Mayorga G., *J. Phys. Chem.*, 77, (1973), 2300.
55. Pitzer K. S., Mayorga G., *J. Sol. Chem.*, 3, (1974), 539.
56. Pitzer K. S., Kim J., *J. Am. Chem. Soc.*, 96, (1974), 5701.
57. Khoo K. H., Lim T. K., Chee-Yan Chan, *J. Sol. Chem.*, 6, (1977), 855.
58. Khoo K. H., Chee-Yan Chan, Lim T. K., *J. Sol. Chem.*, 6, (1977), 651.
59. Khoo K. H., Lim T. K., Chee-Yan Chan, *J. Sol. Chem.*, 7, (1978), 291
60. Khoo K. H., Lim T. K., Chee-Yan Chan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 74, (1978), 2037.
61. Khoo K. H., Chee-Yan Chan, Lim T. K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 74, (1978), 837.
62. Pitzer K. S., Peiper J. C., *J. Phys. Chem.*, 84, (1980), 2396.
63. Bahia A. M., Lilley T. H., Tasker I. R., *J. Chem. Thermodyn.*, 10, (1978), 683.
64. Lima M. C. P., de, Pitzer K. S., *J. Sol. -Chem.*, 12, (1983), 187.
65. Phutela R. C., Pitzer K. S., *J. Sol. Chem.*, 12, (1983), 201.
66. Rard J. A., Miller D. G., *J. Chem. Eng. Data*, 26, (1981), 33.
67. Whitfield M., *Marine Chem.*, 3, (1975), 197.
68. Furst W., Renon H., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 21, (1982), 396.
69. Филиппов В. К., Яковлева С. И., Дмитриев Г. В., *Вестн. ЛГУ*, 16, (1979), 58.
70. Филиппов В. К., Антонова В. А., *ЖПХ*, 55, (1982), 1265.
71. Филиппов В. К., Антонова В. А., Фоланд П., Чайко И. Г., *Вестн. ЛГУ*, 22, (1982), 63.
72. Филиппов В. К., Черемных Л. М., *ЖПХ*, 56, (1983), 1475.
73. Harvi C. E., Weare J. H., *Geochim. et Cosmochiro. Acta*, 44, (1980), 981.

74. Хлопин В. Г., Труды РИАН 4 (1938), 34.
75. Назаренко И. К., Ермаков А. Н., Аналитическая химия селена и теллура, „Наука“, М., 1971.
76. Lietzke M. H., Stoughton R. W., J. Phys. Chem., 66, (1962), 508.
77. Meissner H. P., Tester J. W., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 11, (1972), 661.
78. Pitzer K. S., J. Phys. Chem., 77, (1973), 268.
79. Meissner H. P., Kusic C. L., Ind. Eng. Chem., 18 (1979), 391.
80. Meissner H. P., Kusic C. L., Ind. Eng. Chem., 18 (1979), 391.
81. Кумок В. Н., Кулешова О. М., ЖНХ, 29 (1984), 778.
82. Кумок В. Н., Батырева В. А., ЖНХ, 35 (1990), 2663.
83. Касенов Б. К., Пашинкин А. С., Алдабергенов М. К., Абишев Д. Н., Термодинамические методы в неорганической химии, КарГУ, Караганда, (1989).
84. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А., Произведения растворимости, Новосибирск: Наука, (1983), 267.
85. Hill A. E., Soth G. C., J. Am. Chem. Soc., 62, (1940), 2717.
86. Mayer J., Aulich N., Z. Anorg. Chem., 172, (1928), 321.
87. Касенов Б. К., Пашинкин А. С., Алдабергенов М. К., Абишев Д. Н., Термодинамические методы в неорганической химии, КарГУ, Караганда, (1989).
88. Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 29(7), (1989), 265.
89. King G. B., Beckman W. A., J. Am. Chem. Soc., 67, (1945), 957.
90. Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 27(9), (1987), 345.
91. Vojtisek P., Ebert M., Z. Chem., 27(10), (1987), 375.
92. Шарло Г., Методы аналитической химии, „Химия“, М., 1969.
93. Vojtisek P., Navlicek D., Ebert M., Electrochim. Acta, 31, (1986), 1609.
94. Vojtisek P., Ebert M., Collect. Czech. Chem. Commun., 55, (1990), 994.

IX. Научни приноси

1. В изотермични условия ($T = 25^{\circ}\text{C}$) са изучени изотермите на разтворимост на 15 системи от типа $\text{Me}_2\text{SeO}_4 - \text{Me}'\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{MnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CdSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) и са определени съставите на кристализиращите равновесни фази в целия интервал на концентрации на компонентите.

2. Показано е, че системите с литиев селенат и системите $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{MnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ са от прост евтоничен тип, а в останалите се образуват двойни соли, като е определено полето на равновесното им съществуване.

3. Съставът на двойните соли е определен чрез физикохимичен анализ по метода на Шрайнемакерс и чрез дериватографски анализ. Направен е и рентгенофазов анализ на двойните соли.

4. По изопиестичния метод е определена активността на водата при различни концентрации на компонентите в бинерните разтвори на пет алкални селената ($\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), като са изчислени осмотичните коефициенти и коефициентите на активност.

5. Чрез диференциално-сканираща калориметрия са определени моларните изобарни топлинни капацитети на пет алкални селенати (C_p , J/mol.K). По метода на най-малките квадрати са определени емпиричните коефициенти в уравнението $\text{C}_p = a + bT + cT^{-2}$. На базата на температурната зависимост и стандартната ентропия S_A изчислени енталпията и термодимичния потенциал на съединенията за различни температури.

6. Приспособени са уравненията на Кусик и Майснер за интерпретация на тройните системи. Изчислени са на коефициентите q (по уравнението на Майснер-Кусик), производението на разтворимост

($\ln\Pi P$) и енергията на Гибс на образуване (G_f^0) както за отделните компоненти, така и за двойните соли.

7. Чрез регресионен анализ по данни от изопиестичните изследвания в бинерните системи са определени бинерните параметри в уравненията на Питцер за пет бинерни и за 25 тройни селенатни системи.

X. Научни публикации по темата

1. Ojkova T., D. Michov, R. Jankova. Dreistoffsysteme Wasser-Salz mit Lithiumselenat, Natriumselenat, Cobaltselenat und Magnesiumselenat bei 25°C (The triple system water-salt with lithium selenate, sodium selenate, cobalt selenate or magnesium selenate at 25°C). Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly, 1993, ISSN 0026-9247 124, pp. 349–354.

2. Mihov, D., R. Yankova. Crystal structure, IR investigation and interpretation of interactions in cobalt selenate pentahydrate. Chemical Data Collections, 2021, ISSN 2405-8300, 36, pp. 100776.

3. Yankova R., I. Tankov, D. Mihov, A. Kostadinova. Coordination metal effect on the nonlinear optical properties and biological activity of double selenates. Journal of Molecular Structure, 2022, ISSN 0022-2860, 1268, pp. 133712.

XI. Участие в научни форуми

1. Михов Д.И., Т.Г.Ойкова, П.Н. Павлова. Фазови взаимодействия в системите натриев селенат – меден селенат – вода и натриев селенат – цинков селенат – вода при 25°C, Конф. с межд. участие „Нефт и химия ‘90“, Бургас, 10 – 12.X.1990, Деп.в ЦИНТИ №Нд 62/91.

2. Ойкова Т.Г., Д.И. Михов – Фазови равновесия в системите литиев селенат – кобалтов селенат – вода и натриев селенат – кобалтов селенат – вода при 25°C, Конф. с межд. участие „Нефт и химия ‘90“, Бургас, 10 – 12.X.1990, Деп. в ЦИНТИ №Нд 63/91.

3. Dencho Mihov, Romyana Yankova. Determination of the Thermodynamic Properties of Sodium Iron(II) Selenate. XXXI Международна научна конференция 60 години Съюз на учените – Стара Загора, 03-04 юни 2021 г.

4. Ali A., A. Kostadinova, D. Benkova, D. Mihov, I. Tankov, R. Yankova, Investigation of antitumor activity of newly synthesized selenate nanomaterials on HepG2 cancer cell line, Конгрес по Медицина “Предизвикателства пред медицинската наука и практика през XXI век”, 01 – 03 септември 2022, Бургас.