

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Ag_3AuS_2 И Au_2S МЕТОДОМ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Осадчий Е.Г., Баранова Н.Н.*, Зотов А.В. **, Тагиров Б.Р. **

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка Московской обл.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН г. Москва

**Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва

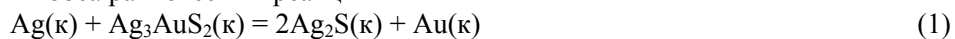
euo@iem.ac.ru

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002

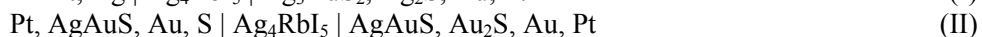
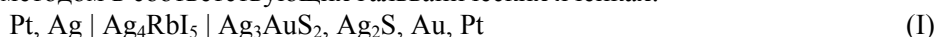
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/1-2002/informbul-1.htm#term-12

Сульфиды серебра и золота в системе Au-Ag-S встречаются в виде минералов айтенобогардтита (Ag_3AuS_2) и петровскита (AgAuS). Термодинамические свойства этих сульфидов и Au_2S изучены недостаточно. Barton [1] для определения термодинамических свойств сульфидов в системе Au-Ag-S использовал данные по их равновесиям с электродом при 100–850°C. Задачей настоящей работы является определение значений термодинамических свойств Au_2S и Ag_3AuS_2 методом твердотельной гальванической ячейки.

Свободные энергии Гиббса равновесных реакций



исследовались ЭДС методом в соответствующих гальванических ячейках:



с Ag_4RbI_5 твердым электролитом в температурном диапазоне (310–382) К.

Синтез сульфидов золота и серебра осуществлялся из элементов особой чистоты методом сухого синтеза в эвакуированных ампулах из кварцевого стекла. Синтез проводился последовательно в три этапа (продолжительность каждого 10–12 суток) при температурах 450, 550 и 620°C с промежуточной гомогенизацией вещества в ступке под ацетоном после каждой температурной экспозиции.

Сульфид золота Au_2S был синтезирован по методике, описанной в [2]. Качество синтеза оценивалось методами порошковой рентгеновской дифракции и оптической микроскопии в отраженном свете. В сульфиде золота под микроскопом обнаружены мелкие (3–7 мкм) хорошо ограниченные кристаллики золота. Их количество не превышало 1% по объему. Необходимо отметить, что присутствие золота как в образце Au_2S , так и в сульфидных электродах никак не влияет на качество электрохимического эксперимента.

Сульфидные электроды ячеек в виде таблеток диаметром 6 мм и высотой 2 мм изготавливались методом холодного прессования при давлении 120 кГ/см². Золото, в виде проволоки диаметром 0.2 мм, свитой в спираль Архимеда, впрессовывалось в верхний и нижний торцы таблетки. Металлические электроды изготавливались в виде дисков толщиной 0,5 мм. Твердый электролит прессовался из порошка, или вырезался из монокристаллического образца.

Электроды полировались до зеркального блеска и собирались в столбик в трубке из кварцевого стекла и для улучшения контактов поджимались пружиной. Собранный таким образом ячейка помещалась в проточный стеклянный контейнер. Измерения проводились в токе аргона. Нагрев осуществлялся в вертикальных печах сопротивления, температура с помощью регулятора «Протерм 100» поддерживалась с точностью ± 0.3 К. Величины ЭДС измерялись с помощью милливольтметра с высокоомным (10^{12} Ом) входом, подключенным к компьютеру. Равновесные значения ЭДС определялись методом «температурного титрования» в режиме ожидания постоянного значения ЭДС при заданной температуре. Обычно равновесие достигалось в течение (2–7) суток. Измерения проводились в режимах повышения и понижения температуры. Таким образом, каждая из соседних Т/Е – точек (рис.1) получена в противоположном температурном тренде.

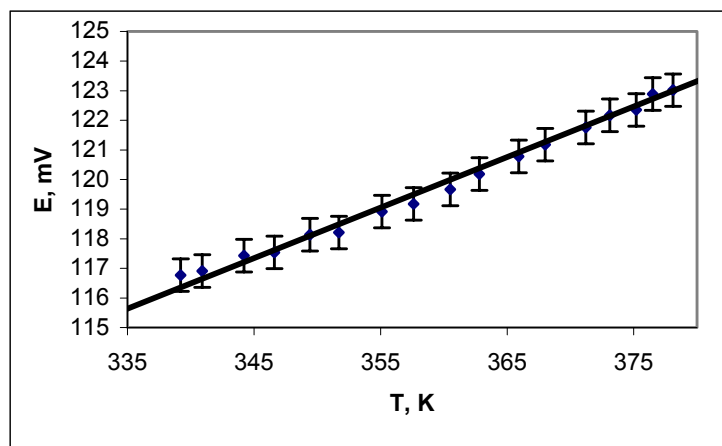


Рис. 1. Температурная зависимость ЭДС ячейки (I).

Температурные зависимости ЭДС (E/mV) аппроксимированы линейными уравнениями ($\Delta C_p = 0$):

$$E(I) = 0.1707T + 58.47 \quad (R^2 = 0.988; 339 < T/K < 382)$$

$$E(II) = 1.474T - 588.2 \quad (R^2 = 1; 310 < T/K < 320)$$

В условиях равновесия $\Delta G = -nFE$, где $n=1$ для обеих реакций, $F = 96484,56$ Кл - константа Фарадея. Изменение энтропии и энтальпии определяются как $\Delta S = -(d\Delta G/dT)_p = nF(dE/dT)_p$ и $\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nF[E - T(dE/dT)_p]$, где $(dE/dT)_p$ - температурный коэффициент ЭДС (В/град) при стандартном давлении 1 бар (0,101325 МПа).

В табл. 1 приведены рассчитанные стандартные термодинамические функции для равновесия (1) и кристаллических сульфидов золота (стандартное состояние серы - $S_{\text{ромб}}$). Вспомогательные данные, использованные в расчетах термодинамических свойств $\text{Ag}_3\text{AuS}_2(\text{cr})$, заимствованы из справочника [3].

Таблица 1

Термодинамические данные для реакции (1), Ag_3AuS_2 и Au_2S
(стандартное состояние серы - $S_{\text{ромб}}$)

Реакция фазы,	Источник	$\Delta G^\circ_{298.15}$ Дж моль ⁻¹	$(\Delta)S^\circ_{298.15}$ Дж моль ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta H^\circ_{298.15}$ Дж моль ⁻¹
Реакция (I)	Наши данные	-10550 ± 350	$16.5 \pm 5,0$	-5640
$\text{Ag}_3\text{AuS}_2(\text{cr})$ (низкий)	Наши данные	-70500 ± 350	$276.4 \pm 5,0$	-59540
	Barton, 1980	-63450 ± 6300	-	-
$\text{Au}_2\text{S}(\text{cr})$	Наши данные	14350 ± 3000	-	-
	Barton, 1980	10800 ± 3100	-	-

Установлено метастабильное ($E < 0$, $\Delta G > 0$) состояние сульфида золота в изученном температурном диапазоне. Однако из-за недостаточного количества экспериментальных данных (две экспериментальных точки) результаты, полученные для Au_2S , необходимо рассматривать как предварительные.

Литература

1. Barton, M. (1980). The Ag-Au-S system // *Economic Geology*. V.75. P.303-316
2. Renders, P., Seward, T. (1989). The stability of hydrosulphido- and sulphido complexes of Au (I) at 25 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V.53. P.244-253.
3. Barin, I. (1995). *Thermodynamic data of pure substances*.