

*Я. Т. ТАТОМИР, М. А. ХОМУТ, П. Л. ПАШУЛЯ,
М. І. ВОЙТОВИЧ, Ю. В. СТАРЧЕНКО, О. В. КОЛЦЬО
Л. Л. ТОПОЛЬНИЦЬКА*

ТЕПЛОТА ТА ГАЗОПОДІБНІ ПРОДУКТИ РОЗЧИНЕННЯ МІКРОЦИНКУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

Травлення металевих друкарських форм, як і будь-який інший хімічний процес, супроводжується певним тепловим ефектом. Використовуючи це явище, можна за допомогою вимірювань теплоти розчинення металу одержати термодинамічні дані, необхідні для з'ясування механізму травлення.

Тому у цій роботі визначали теплоту розчинення мікроцинку (сплав цинку (99,8%), алюмінію та магнію) в розчинах азотної кислоти та суміші її з щавелевою кислотою. Крім цього, визначали теплоту розчинення деяких алюмінієвих сплавів (Д-16 і АМц) у розчинах солей заліза та міді.

Теплоту розчинення металів вимірювали за допомогою термометра Бекмана у калориметричній установці з підвішеною на скляній нитці наважкою ($\sim 0,2$ г) металу, який розчиняли при перемішуванні у досліджуваному розчині.

Питому теплоту розчинення обчислювали за рівнянням

$$\Delta U = \frac{W\Delta t}{m},$$

де ΔU — питома теплота розчинення, ккал/г; W — стала калориметра; Δt — зміна температури, °С; m — маса розчиненого мікроцинку, яку обчислюють за різницею ваги металу до і після розчинення.

Крім вимірювання теплоти розчинення мікроцинку визначали газоподібні продукти його розчинення за методикою з роботи [2]. Для цього 200—250 г мікроцинку в формі пластин розміром $30 \times 15 \times 1,75$ мм розчиняли в 100 мл досліджуваного розчину. При цьому температура розчинів досягала 60—70°С. Як видно з табл. 1, при підвищенні температури теплота розчинення збільшується.

Таблиця 1

Питома теплота розчинення мікроцинку в розчинах азотної кислоти

Концентрація, %	Температура, °С	Питома теплота розчинення, ккал/г	Середня квадратична похибка	Число ступенів вільності
5,0	27	0,552 ± 0,028	0,018	3
7,0	27	0,484 ± 0,084	0,053	3
14,0	27	0,431 ± 0,108	0,068	3
18,0	27	0,490 ± 0,110	0,069	3
5,0	35	0,566 ± 0,068	0,088	8
7,0	35	0,543 ± 0,099	0,128	8
14,0	35	0,548 ± 0,131	0,125	5
18,0	35	0,645 ± 0,133	0,143	6

Хоч певної залежності питомої теплоти розчинення від концентрації розчину азотної кислоти не спостерігається, проте достовірні межі середнього значення питомої теплоти розчинення та величина середньої похибки зі збільшенням концентрації розчину, як правило, зростають. Це свідчить про те, що збільшення концентрації розчину супроводжується зростанням фактора випадковості при розчиненні мікроцинку.

Більш чітку функціональну залежність теплоти розчинення від концентрації розчину маємо при визначенні питомої теплоти розчинення мікроцинку в змішаному розчині азотної та щавелевої кислот (табл. 2).

Залежно від вмісту оксалатної кислоти у змішаному розчині теплота розчинення поступово зростає і на 0,2—0,4 ккал перевищує теплоту розчинення мікроцинку в розчинах самої азотної кислоти. Слід відзначити, що при розчиненні мікроцинку в 10%-ному водному розчині щавелевої кислоти протягом досліджуваного часу (до 30 хв) помітної зміни ваги металу та температури не виявлено. Отже, порівняно висока теплота розчинення мікроцинку в розчині

азотної кислоти в присутності щавелевої пов'язана, мабуть, з поки що нез'ясованими процесами, які взаємодіють з процесом розчинення металу в азотній кислоті.

Таблиця 2

Питома теплота розчинення мікроцинку в розчинах азотної кислоти в присутності щавелевої кислоти

Концентрація кислот, %		Питома теплота розчинення, ккал/г	Середня квадратична похибка	Число ступенів вільності
азотної	щавелевої			
5,0	1,0	0,479 ± 0,003	0,003	1
5,0	4,0	0,572 ± 0,034	0,014	2
5,0	7,0	0,723 ± 0,191	0,078	2
5,0	10,0	0,891 ± 0,230	0,725	39
7,0	1,0	0,497 ± 0,001	0,001	1
7,0	4,0	0,672 ± 0,295	0,120	2
7,0	7,0	0,812 ± 0,430	0,175	2
7,0	10,0	0,849 ± 0,300	0,122	2

Як при розчиненні мікроцинку в розчинах азотної кислоти, так і змішаному розчині, значно розходяться середні значення теплоти розчинення. Для з'ясування причин цих розходжень та усунення можливої похибки визначення теплоти розчинення за методикою роботи [3] застосовано так званий розширений дисперсійний аналіз. До уваги взяли можливі похибки при: а) вимірюванні теплоти розчинення; б) очистці зразків; в) неоднорідності структури мікроцинку. З кожної із 10 пластин мікроцинку взято по дві проби (~0,2 г) та ретельно промито в спирті (всього 20 проб). На кожній пробі двічі визначали теплоту розчинення металу в 5%-ному розчині азотної кислоти в присутності щавелевої кислоти (10%). Паралельні визначення на одній пробі здійснювали в такий спосіб. Після першого визначення пробу промивали, висушували та зважували. Відтак цю ж пробу вставляли в калориметр і знову визначали теплоту розчинення. Таким чином виконано 40 вимірювань для всіх зразків.

Розрахунок компонентів дисперсності теплоти розчинення дав такі значення: похибка вимірювання — 0,217; похибка очистки проб — 0,072; похибка неоднорідності проб — 0,067.

Отже, найбільшою є похибка, яка пов'язана з вимірюванням теплоти розчинення. Вона може бути зумовлена недосконалістю методики дослідження, або ж засвідчує недостатнє відтворення процесу розчинення металу. Для перевірки надійності методу обчислили середню квадратичну похибку визначення сталої калориметра, яка становить 0,002. Ця похибка набагато менша, ніж середня квадратична похибка вимірювань в досліджуваному розчині (0,725, табл. 2).

Як бачимо, значне розходження середніх значень теплоти розчинення викликане складністю саме процесу розчинення. В дослі-

джуваних умовах мікроцинка, як правило, не розчиняється повністю. На ньому, можливо, утворюються складні поверхневі сполуки, які і є однією з основних причин, що значно знижують відтворення процесу розчинення металу.

Таблиця 3

Питома теплота розчинення алюмінієвих сплавів

Розчин	Питома теплота розчинення, ккал/г		Середня квадратична похибка		Число ступенів вільності	
	Д-16	АМц	Д-16	АМц	Д-16	АМц
FeCl ₃ (<i>d</i> =1,3 г/см ³)	4,33±0,55	4,25±0,64	0,06	0,40	1	3
Cu(NO ₃) ₂ (1,7%) в суміші HCl (5%) і H ₂ SO ₄ (10%)	5,04±0,18	5,36±0,54	0,02	0,06	1	1

Порівняно краще відтворення результатів спостерігається при розчиненні алюмінієвих сплавів у розчинах солей заліза та міді (табл. 3). У дослідах згадані сплави розчинялися повністю. Це означає, що тут не утворюються поверхневі сполуки, які могли б гальмувати процес розчинення алюмінієвих сплавів у такій мірі, як це було при розчиненні мікроцинку. Таким же чином можна пояснити високі значення теплоти розчинення, що на порядок перевищують теплоту розчинення мікроцинку. Наприклад, розчинення алюмінієвих сплавів у розчинах хлориду заліза супроводжується виділенням близько 4,3 ккал/г, а в кислих розчинах нітрату міді — ще більше (5,0—5,3 ккал/г). Іони заліза та міді утворюють з алюмінієм гальванічні пари, які, очевидно, значно активують процес розчинення алюмінієвих сплавів.

Таблиця 4

Газоподібні продукти розчинення мікроцинку у розчинах азотної кислоти в присутності 1 г л іонів цинку

Концентрація, %	Нітрати, мг-екв/г	Нітри, мг-екв/г	Водень, мл/г	Кількість розчиненого цинку, г
6,0*	0,06	—	—	2,0
6,0*	0,05	—	—	0,9
14,0	—	0,35	—	4,9
18,0	—	0,26	0,18	6,5

* Прімітка: в розчині міститься 50 г/л іонів цинку.

При розчиненні мікроцинку в розчинах азотної кислоти утворюються крім нітрату цинку ще і газові продукти розкладу азотної кислоти, які, як показано в табл. 4, утворюють в лужних розчинах-поглиначах нітрату та нітриту.

Нітрати утворюються при розчиненні мікроцинку переважно в розведених розчинах азотної кислоти (6%), а нітрити — в 14—18% розчинах. В останньому випадку виявлено також водень. Це може означати, що розчинення металу супроводжується тут більш інтенсивним виділенням водню, який і відновлює двоокис азоту до нижчих окислів, що в лужних розчинах утворюють нітрити.

Якісна перевірка на присутність кінцевого продукту відновлення окислів азоту — аміак не дала позитивного результату. В до-

сліджуваних умовах окисли азоту не відновлюються не тільки до аміаку, а навіть, можливо, до азоту. У деяких дослідженнях продуктів розчинення металів у розчинах азотної кислоти говориться про наявність крім окислів азоту також азоту [1]. Оскільки азот визначався по неідентифікованому залишку газової суміші та, враховуючи те, що розчинення металу не проводили у вакуумі, немає впевненості в тому, що згаданий азот виділився виключно внаслідок відновлення азотної кислоти.

При вивченні розчинності цинку виявлено, що зі збільшенням концентрації розчину азотної кислоти розчинність металу закономірно зростає (табл. 4). Разом з тим введення солі цинку в кількості, що містить 50 г іонів цинку в літрі розчину, порушує цю закономірність. Наприклад, при постійному часі розчинення (20 хв) розчинність мікроцинку в 6%-ному розчині азотної кислоти в присутності наведеної вище кількості іонів цинку зменшується більше, ніж вдвічі. Звідси не важко показати, що через накопичення розчиненого цинку процес розчинення цинкового сплаву повинен зменшуватися експоненціально.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гринберг А. А., Вьюгина А. Ф. О взаимодействии азотной кислоты с магнием.— «Журнал неорганической химии», 1960, 5, № 6.
2. Грошев А. П. Технический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1953.
3. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969.

*Ya. T. TATOMYR, M. A. KHOMUT, P. L. PASHULYA, M. I. VOITOVYCH,
Yu. V. STARCHENKO, O. V. KOLTSYO, L. L. TOPOLNYTSKA*

HEAT AND GASEOUS PRODUCTS OF THE DISSOLUTION OF MICROZINC IN AQUEOUS SOLUTION OF NITRIC ACID

Summary

The heat and gaseous products of the microzinc (zinc alloy 99.8%, magnesium, aluminium) dissolution in aqueous solutions of nitric acid and the heat of the dissolution of aluminiums alloys (D-16, AMz) in aqueous solutions of iron and copper salts are defined.