

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ВПЛИВ СУЛЬФІДУ НАТРІЯ НА ПРИРОДУ ПРОВІДНОСТІ  
РОЗПЛАВІВ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРОВІДНИКІВ

Мустьяца О.Н., кандидат хімічних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна  
Лисін В.І., кандидат хімічних наук, Національний технічний університет “КПІ”, Київ, Україна  
Коваленко І.В., кандидат хімічних наук, Національний технічний університет “КПІ”, Київ,  
Україна

PHYSICO-CHEMICAL AFFECT OF SODIUM SULFIDE ON CONDUCTIVITY NATURE  
OF MOLTEN MULTIFUNCTIONAL CONDUCTORS

Mustyatsa O.N., Ph.D., National Transport University, Kyiv, Ukraine  
Lisin V.I., Ph.D., National Technical University “KPI”, Kyiv, Ukraine  
Kovalenko I.V., Ph.D., National Technical University “KPI”, Kyiv, Ukraine

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДА НАТРИЯ НА ПРИРОДУ  
ПРОВОДИМОСТИ РАСПЛАВОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОВОДНИКОВ

Мустьяца О.Н., кандидат химических наук, Национальный транспортный университет, Киев,  
Украина  
Лысин В.И., кандидат химических наук, Национальный технический университет “КПИ”,  
Киев, Украина  
Коваленко И.В., кандидат химических наук, Национальный технический университет “КПИ”,  
Киев, Украина

Вступ. Для халькогенідних розплавів, як і для інших систем з проміжним типом хімічного зв'язку, характерна змішана іонно-електронна електропровідність. Узагальнивши велику кількість експериментальних даних по електрофізичним і електрохімічним властивостям такого роду об'єктів, Велікановим А.А. була розроблена феноменологічна теорія їх провідності [1]. Автором показаний взаємозв'язок різних механізмів переносу зарядів в халькогенідних розплавах, а також характер зміни їх провідності з температурою і складом. Цей взаємозв'язок він відобразив в запропонованому для таких провідників терміні рідкі „поліфункціональні провідники” (ПФП).

Як було показано автором, електропровідність халькогенідів є сумарною властивістю, в якій узагальнені кінетичні параметри носіїв струму різної природи. В загальному випадку необхідно враховувати переміщення носіїв струму в змішаних іонно-електронних провідниках за різними механізмами, а також можливість взаємодії між ними. Електропровідність, обумовлену носіями окремого типу (наприклад іонного) з певним механізмом, прийнято називати внеском ( $\alpha_i$ ). Таким чином, загальна електропровідність може бути представлена як:  $\alpha = \alpha_i + \alpha_{ел}$ . При цьому необхідно враховувати, що електронна складова ( $\alpha_{ел}$ ) включає в себе напівпровідниковий і металічний внески, які знаходяться в складному співвідношенні між собою.

З точки зору можливості проведення електролізу розплави, що мають значну електронну провідність, електрохімічно малоефективні. Тому, наприклад, для кольорової металургії, основу сировини якої складають сульфідні руди, вивчення можливості управління електропровідністю ПФП з метою підвищення електрохімічної ефективності представляє не тільки науковий, але і значний практичний інтерес. Трансформація електропровідності може здійснюватися шляхом введення в досліджуваний розплав, який має певну частку електронної провідності, спеціальних добавок, названих гетерополярними (ГД), з метою посилення іонності розплаву, та відповідно, – його електрохімічної ефективності. Як ГД використовуються речовини, що мають переважно іонну природу, електролітичну провідність і які утворюють гомогенну фазу з вихідними іонно-електронними провідниками [1].

Однією з таких добавок є сульфід натрію, який задовольняє викладеним вище вимогам.

Постановка задачі. На основі огляду основних експериментальних результатів в області дослідження електрохімічних властивостей розплавів ПФП з  $\text{Na}_2\text{S}$  показати перспективність

використання сульфїду натрію як ГД з метою підвищення виходів за струмом металів при електролізі розплавів сульфїдів важких кольорових металів зі змішаною іонно-електронною електропровідністю.

Вплив добавки  $\text{Na}_2\text{S}$  на електропровідність і електродну поляризацію в розплавах сульфїдів важких металів. Розплави системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$  досліджено в роботі [2]. На рис.1 представлені ізотерми електропровідності розплавів цієї системи.

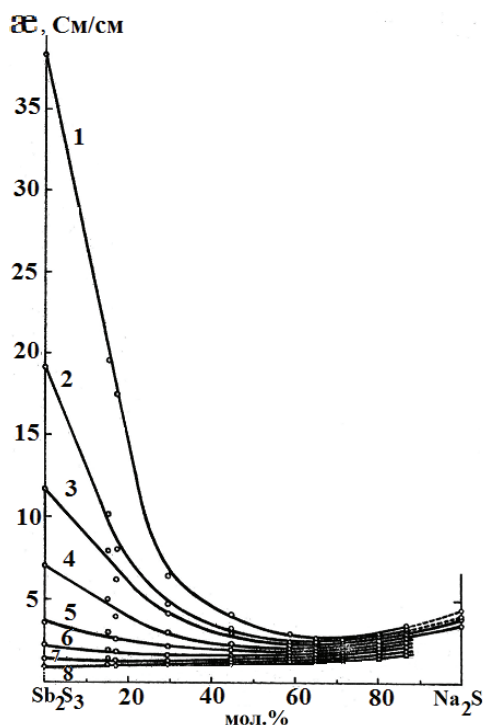


Рисунок 1 – Ізотерми електропровідності розплавів системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$  [3]: 1 –  $1060^\circ\text{C}$ ; 2 –  $1020^\circ\text{C}$ ; 3 –  $1000^\circ\text{C}$ ; 4 –  $950^\circ\text{C}$ ; 5 –  $900^\circ\text{C}$ ; 6 –  $850^\circ\text{C}$ ; 7 –  $800^\circ\text{C}$ ; 8 –  $650^\circ\text{C}$

Найнижча ізотерма, яка відповідає  $650^\circ\text{C}$  представляє собою пряму, що відповідає близькій до адитивності залежності між електропровідностями обох компонентів. Всі інші ізотерми мають мінімуми, які зміщуються при більш високих температурах в бік  $\text{Na}_2\text{S}$ .

На кожній ізотермі правіше точки мінімуму спостерігається лінійна ділянка. Подібний хід ізотерм пояснюється особливістю впливу гетерополярного сульфїду натрію на електрохімічні властивості розплавленого сульфїду стибію. Вважається, що добавка  $\text{Na}_2\text{S}$  „пригнічує” неіонну складову електропровідності  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Склади, що відповідають переходу криволінійних ділянок ізотерм в прямолінійні можуть бути розцінені як критичні, тобто такі, при яких досягаються найбільш сприятливі умови для електролітичного виділення стибію і сірки, тобто для цих складів слід чекати більших виходів за струмом, ніж для любого складу, що знаходиться лівіше [3].

При введенні в розплав  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  сульфїду натрію суттєво змінюється характер температурної залежності електропровідності, що теж свідчить про пригнічення неіонної складової електропровідності сульфїду стибію. Політерми електропровідності розплавів, що збагачені на  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , проявляють експоненційну температурну залежність, характерну для типових напівпровідників. При збільшенні вмісту ГД політерми лінеаризуються з позитивним температурним коефіцієнтом і стають типовими, як для звичайних іонпровідних систем [2].

В розплавах системи  $\text{FeS}-\text{Na}_2\text{S}$  також спостерігається подавлення електронної складової електропровідності при збільшенні концентрації ГД [4]. Так, якщо розплав чистого моносульфїду феруму характеризується негативним температурним коефіцієнтом електропровідності, величина якої складає приблизно  $1500 \text{ См/см}$ , то додавання 30 мол.%  $\text{Na}_2\text{S}$  знижує електропровідність до десятків  $\text{См/см}$  і змінює знак температурного коефіцієнту. Але лінійний вигляд поляризаційних характеристик для розплавів з таким вмістом ГД свідчить про наявність суттєвого електронного внеску в провідність. Подальше збільшення вмісту  $\text{Na}_2\text{S}$  в розплаві до 60 мол.% веде до зміни характеру вольт-амперних кривих, які свідчать вже про наявність вираженої електродної поляризації. Таким чином, введенням ГД – сульфїду натрію в розплав сульфїду феруму вдається знизити

електропровідність останнього на три порядки до величин 2–3 См/см, тобто значно пригнітити електронну складову електропровідності.

Дослідження електропровідності і поляризаційних характеристик розплавів системи  $\text{Ni}_3\text{S}_2 - \text{Na}_2\text{S}$  показали, що величини електропровідності чистого  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  в температурному інтервалі 850 – 1150<sup>0</sup>С досягають значень  $5 \cdot 10^3$  См/см, температурний коефіцієнт електропровідності – негативний [4]. При введенні в розплав сульфиду нікелю 35 мол.%  $\text{Na}_2\text{S}$  вдається знизити електропровідність лише до  $2,5 \cdot 10^3$  См/см. Різке зменшення її величини до 3 – 4 См/см і зміна знаку температурного коефіцієнту спостерігається тільки при введенні в розплав сульфиду нікелю 93 і вище мол.%  $\text{Na}_2\text{S}$ . Поляризаційні характеристики розплавів з такими вмістами ГД свідчать про наявність електродної поляризації.

Таким чином, і в розплаві сульфиду нікелю з ще більшою електропровідністю, ніж у сульфиду феруму, також введенням  $\text{Na}_2\text{S}$  вдається подавити електронну складову електропровідності.

В роботі [5] досліджувалась катодна поляризація в системах  $\text{Tl}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS} - \text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS} - \text{Na}_2\text{S}$ . Кривим катодної поляризації властиві загальні закономірності, обумовлені особливостями транспорту струму в них, а саме: трансформацією іонно-електронної провідності в сторону іонної під дією  $\text{Na}_2\text{S}$ . При вмісті останнього порядку 50 мол.% і вище властивості розплавів як іонопровідних об'єктів виражаються у вигляді чітко фіксованої електродної поляризації і тотожні тим, що спостерігаються в іонних сольових розплавах. Разом з тим відмічається наявність суттєвих залишкових струмів, які зростають по мірі зниження концентрації ГД і підвищення температури, що пов'язується з присутністю електронної провідності в розплавах. Збереження залишкової електронної провідності аж до чистої ГД пов'язується з характером хімічних зв'язків метал – сульфур. Із зменшенням концентрації ГД до 40 мол.% і нижче має місце різке зростання залишкових струмів і згладження перегинів на поляризаційних кривих до їх повного маскування. При значній частці електронної провідності поляризаційні криві відображують не чисто електрохімічний акт, а деякий сумарний процес електропереносу, тому ефективний електрохімічний розклад таких композицій не реалізується. Встановлена ж послідовність виділення металів із досліджених сульфідних розплавів виглядає так: Pb, Sn, Tl, Na.

Дослідження впливу  $\text{Na}_2\text{S}$  як гетерополярної добавки на електропровідність розплавлених сульфідів купруму і аргентуму, а також встановлення можливості електролітичного виділення цих металів з сульфідних розплавів було проведене в роботі [6]. Експериментальні дані, одержані в роботі, свідчать про переважно електронний характер провідності розплавлених сульфідів купруму і аргентуму, що не дає можливості безпосереднього використання цих розплавів для електролітичного виділення міді і срібла. Введенням в розплави сульфиду натрію вдається пригнітити електронну складову провідності, величини і характер температурної залежності якої стають типовими для іонних розплавів. Процес зв'язування делокалізованих електронів для всіх досліджених розплавів ілюструється даними по їх електропровідності (рис. 2).

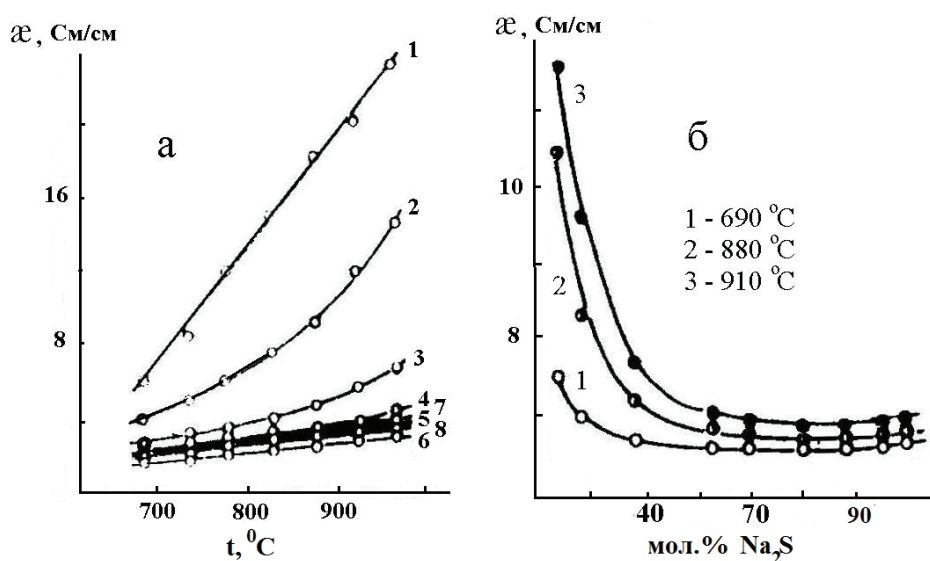


Рисунок 2 – Політерми (а) і ізотерми (б) електропровідності розплавів системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$ : 1 – 22; 2 – 26; 3 – 36; 4 – 51; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 83; 8 – 87 мол.%  $\text{Na}_2\text{S}$

Для деяких розплавів систем  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$  і  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$  були досліджені вольт-амперні характеристики. На відміну від розплавів індивідуальних халькогенідів купруму і аргентуму на поляризаційних кривих виявлені чіткі перегини, які свідчать про протікання електродних процесів в цих розплавах. Підвищення температури збільшує припіднятність ділянок залишкових струмів і зменшує величини напруг розкладу, які для розплавів системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$  з вмістом сульфїду натрію більше 50 мол.% змінюються від 0,6 до 0,3 В в температурному інтервалі 600 – 1200<sup>0</sup>С. Аналогічні дані для розплавів системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$  складають 0,4 – 0,2 В.

Суть впливу гетерополярної добавки на природу провідності розплавлених поліфункціональних провідників, очевидно слід пов'язувати з перетворенням природи хімічного зв'язку в розплаві. Воно полягає в посиленні поляризації зв'язку метал-халькоген. З іншого боку, вплив гетерополярної добавки на властивості ПФП можна пояснити тим, що із введенням її в досліджуваній розплав відбувається перехід електронів провідності на зв'язуючі рівні із зміною механізму переносу зарядів від зонного до стрибкового [1].

Електроліз сульфїдних розплавів систем ПФП -  $\text{Na}_2\text{S}$ . Перші спроби електролітичного розкладу розплавів сульфїдів припадають на дев'ятнадцяте століття, коли Фарадею, а потім Лапшину вдалося здійснити електрохімічний розклад розплавлених сульфїду стибію і реальгару [7]. Пізніше аналогічні досліди здійснив Тиханович [8].

Вів'єн [9] провів електроліз змішаного розплаву  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$ . Середня катодна густина струму складала 0,3 А/см<sup>2</sup>. Напруга на ванні коливалась в межах 3,5 – 9,0 В. При електролізі розплаву складом 85%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  і 15%  $\text{Na}_2\text{S}$  одержано металічний стибій з виходом за струмом не більше 10%.

Аналогічні досліди з розплавами системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$  провів Савельсберг [10]. Йому вдалося одержати мідь електролізом з низьким виходом за струмом. Експеримент, поставлений автором, мав суттєвий недолік: досліди проводились в залізних тиглях, які розчинялись в розплавлених сульфїдах. Практично Савельсберг здійснював електроліз скоріше потрійного, а не подвійного розплаву.

В роботі [2] досліджувались поляризаційні характеристики і електроліз розплаву, що містив 85%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  і 15%  $\text{Na}_2\text{S}$ . На вольтамперних характеристиках виявлені два злами: перший автори приписують розкладу  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , а другий -  $\text{Na}_2\text{S}$ . Найбільший вихід за струмом був одержаний при катодній густині струму, рівній 0,5 А/см<sup>2</sup>, температурі 820 – 835<sup>0</sup>С, міжелектродній відстані 1,5 см і складав 63,5%, що набагато більше, ніж для цього ж розплаву в досліджах Вів'єна. Значні відмінності автори пояснюють суттєвими недоліками методики, яку застосовував Вів'єн і впливом сульфїду натрію.

В роботі [11] визначена залежність виходу стибію за струмом в комірках простішого типу від складу розплаву при фіксованій температурі 700<sup>0</sup>С і густині струму 1 А/см<sup>2</sup> для розплавів системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$ . Найбільший вихід за струмом спостерігався для розплаву, що містив 28 мол.%  $\text{Na}_2\text{S}$  і складав 36,6%. Для розплавів з іншим вмістом сульфїду натрію величина виходу за струмом різко зменшувалась.

Автори [12] наводять результати дослідів, в яких досягався вихід за струмом стибію з розплавів системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$  в 100%, хоча в таку цифру важко повірити, так як практично ніколи не досягається повне подавлення неіонного внеску в електропровідність сульфїду стибію, крім того неминучі втрати металу за рахунок розчинення його в електроліті [3].

Електроліз розплавів системи  $\text{FeS} - \text{Na}_2\text{S}$  веде до виділення на катоді заліза [4]. Виходи за струмом досягають 29% при катодній густині струму 1,5 А/см<sup>2</sup> і напрузі на клемі ванни 6 – 9 В. Зменшення напруги на клемі, а також відхилення густини струму від 1,5 А/см<sup>2</sup> веде до падіння виходів за струмом.

Дослідження залежності виходів металу за струмом при електролізі розплавів системи  $\text{Ni}_3\text{S}_2 - \text{Na}_2\text{S}$  [4] від температури в інтервалі 900 – 1070<sup>0</sup>С показало, що збільшення температури при рівних інших умовах – густині струму, напруги, часу електролізу – як правило веде до зменшення виходів металу за струмом. Так, якщо при температурі 900<sup>0</sup>С і густині струму 1,5 А/см<sup>2</sup> вихід за струмом дорівнює 11,6%, то при 1050<sup>0</sup>С при цій же катодній густині струму і близьких інших параметрах вихід за струмом складає 6,4%. Вивчення залежності виходів за струмом металу від катодної густини струму, яка змінювалась від 0,5 до 2,5 А/см<sup>2</sup> (900<sup>0</sup>С) показало, що збільшення густини струму вище 1,5 А/см<sup>2</sup> веде до різкого падіння виходу за струмом. Зменшення виходів за струмом автор пов'язує з проявом деполіризаційних ефектів: розчиненням металу в розплаві і взаємодією продуктів електролізу з утворенням вихідної солі.

Дослідження електролізу розплавів систем  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$  і  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$  [6] показало, що максимальний вихід за струмом (8,3%) металічної міді одержаний в простішому електролізері

тигельного типу без розділення катодного і анодного просторів для складу з 25 мол.%  $\text{Na}_2\text{S}$  при  $1100^\circ\text{C}$  і густині струму  $8 \text{ А/см}^2$ . Відхилення вмісту  $\text{Na}_2\text{S}$  від 25 мол.% в електроліті погіршує вихід за струмом. Подібна закономірність спостерігається і при електролізі розплавів системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$ , де оптимальним є розплав з 40 мол.%  $\text{Na}_2\text{S}$ . Однак виходи за струмом металічного срібла значно вищі, ніж для міді і складають 56% при  $970^\circ\text{C}$  і густині струму  $2,5 \text{ А/см}^2$ . В процесі з'ясування оптимальних умов електролізу встановлено, що металічна мідь досить інтенсивно розчиняється в розплавах, що містять сульфід натрію, в той час як срібло значно стійкіше по відношенню до підвищених концентрацій  $\text{Na}_2\text{S}$ . Таким чином, в роботі показана принципова можливість електрохімічного виділення металічних міді і срібла з розплавів їх сульфідів, які містять як електронозв'язуючу добавку різну кількість сульфиду натрію.

На основі одержаних даних по електродній поляризації в розплавах систем  $\text{Ti}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS} - \text{Na}_2\text{S}$  і  $\text{SnS} - \text{Na}_2\text{S}$  Білоус А.М. [5] формулює практичні рекомендації по електролізу сульфідних систем. Дифузійний контроль електровідновлення металів з сульфідів з одного боку передбачає підвищення їх концентрації в шихті. З іншого боку, трансформуючий вплив ГД різко слабшає для даних систем, починаючи, приблизно, з вмісту 40 мол.% і менше. Враховуючи ці фактори, найбільш перспективними для електролітичного розкладу автор вважає композиції, які містять сульфід кольорового металу і ГД приблизно у еквімолярному співвідношенні. Він же розглядає питання оптимізації режиму електролізу і конструкційних особливостей електролізної ванни з урахуванням специфічних особливостей сульфідних систем.

Висновки. Аналіз розглянутих власних і літературних даних по дослідженню розплавлених систем ПФП- $\text{Na}_2\text{S}$  дозволяють стверджувати, що сульфід натрію є перспективною гетерополярною добавкою з точки зору суттєвого підвищення виходу за струмом металу при її введенні в розплав з іонно-електронною провідністю.

Введення даної іоногенної добавки посилює іонність хімічного зв'язку метал – халькоген і змінює механізм електронного переносу з зонного на стрибковий.

#### ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Электрохимическое исследование халькогенидных расплавов: Дис... докт. хим. наук (специальность 02.074 - электрохимия) / Великанов А.А./ ИОНХ АН УССР. – К., 1971. – 230 с.
2. Великанов А.А. Электрохимическое исследование расплавов системы  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$  / А.А. Великанов, О.Н. Мустяца, Ю.К. Делимарский // Электрохимия. – 1971. – Т.7, №2. – С. 203 – 208.
3. Электрохимическое исследование расплавов систем на основе сульфида сурьмы: Дис... канд. хим. наук (специальность 02.074 - электрохимия) / Г.М. Загоровский / ИОНХ АН УССР. – К., 1979. – 150 с.
4. Исследование природы переноса зарядов в расплавах халькогенидных систем металлов семейства железа: Дис... канд. хим. наук (специальность 02.074 - электрохимия) / Н.И. Мельник / ИОНХ АН УССР. – К., 1973. – 115 с.
5. Исследование электродных процессов при электровосстановлении таллия, свинца и олова из сульфидных и сульфидно-хлоридных расплавов: Дис... канд. хим. наук (специальность 02.074 - электрохимия) / А.Н. Белоус / ИОНХ АН УССР. – К., 1978. – 150 с.
6. Исследование процессов переноса зарядов в расплавах халькогенидов металлов подгруппы меди: Дис... канд. хим. наук (специальность 02.074 - электрохимия) / Б.А. Эйчис / ИОНХ АН УССР. – К., 1976. – 148 с.
7. Лапшин В.И. О гальванических опытах / В.И. Лапшин // Вестник естественных наук. Изд-во Московского общества испытателей природы. – 1860. – Т.7, № 37-38. – С.1159 – 1182, №39. – С. 1223 – 1229.
8. Tichanowitsch N.S. Über Zersetzungen organischer Körper durch den galvanischen Strom / N.S. Tichanowitsch // Chemisches Central Blatt. – 1861. – № 38. – S. 613 – 615.
9. Vivian R.E. The Electrolysis of Molten Antimony Sulfide / R.E. Vivian // Transactions of the Electrochemical Society. – 1936. – № 69. – P. 657 – 660.
10. Sawelsberg W. Über die Electrolyse Geschmolzenen Metallsulfide / W. Sawelsberg // Ztschr. Electrochem. – 1940. – V.46, №7. – S. 379 – 397.
11. Великанов А.А. Исследование влияния второго компонента на электрохимические свойства расплавленных сульфидов некоторых тяжелых металлов / А.А. Великанов, И.И. Белобородов, О.Н. Мустяца, П.С. Марценюк // Вестник КГУ. – 1968. – № 9. – С. 94 – 101.

12. Colom F. Antimony Electrowinning from Molten Sulfide / Colom F. de la Cruz M. // *Electrochimica Acta*. – 1969. – № 14. – P. 217 – 221.

#### REFERENCES

1. Electrochemical investigation of chalcogenide melts: Diss... doct. chem. sci. (speciality 02.074 – electrochemistry) / Velikanov A.A./ IGIC ASc. USSR. – K., 1971. - 230 p. (Rus)
2. Velikanov A.A. Electrochemical investigation of molten system  $Sb_2S_3 - Na_2S$  / A.A. Velikanov, O.N. Mustyatsa, U.K. Delimarskii // *Electrochemistry*. – 1971. – V.7, № 2. – p. 203 – 208. (Rus)
3. Electrochemical investigation of molten systems, based on antimony sulfide: Diss... cand. chem. sci. (speciality 02.074 – electrochemistry) / G.M. Zagorovskii / IGIC ASc. USSR. – K., 1979. - 150 p. (Rus)
4. The investigation of charge transfer nature in molten chalcogenide systems of ferrous metals: Diss... cand. chem. sci. (speciality 02.074 – electrochemistry) / N.I. Melnik / IGIC ASc. USSR. – K., 1973. - 115 p. (Rus)
5. The investigation of electrode processes in electroreduction of thallium, lead and tin from sulfide and sulfide-chloride melts: Diss... cand. chem. sci. (speciality 02.074 – electrochemistry) / A.N. Belous / IGIC ASc. USSR. – K., 1978. - 150 p. (Rus)
6. The investigation of charge transfer processes in molten chalcogenides of copper group metals: Diss... cand. chem. sci. (speciality 02.074 – electrochemistry) / B.A. Eychis / IGIC ASc. USSR. – K., 1976. – 148 p. (Rus)
7. Lapshin V.I. About galvanic experiment / V.I.Lapshin // *Bulletin of Nature Sciences. Publishing house of Moscow society of nature investigators*. – 1860. – T.7, № 37 – 38. – p. 1159 – 1182, № 39. – p.1223 – 1229. (Rus)
8. Tichanowitsch N.S. Über Zersetzungen organischer Körper durch den galvanischen Strom / N.S. Tichanowitsch // *Chemisches Central Blatt*. – 1861. – № 38. – S. 613 – 615.
9. Vivian R.E. The Electrolysis of Molten Antimony Sulfide / R.E. Vivian // *Transactions of the Electrochemical Society*. – 1936. – № 69. – P. 657 – 660.
10. Sawelsberg W. Über die Electrolyse Geschmolzenen Metallsulfide / W. Sawelsberg // *Ztschr. Electrochem*. – 1940. – V.46, № 7. – S. 379 – 397.
11. Velikanov A.A. The investigation of affect of second component on electrochemical properties of some non-ferrous sulfide melts / A.A. Velikanov, I.I. Beloborodov, O.N. Mustyatsa, P.S. Marcenyuk // *Bulletin KSU*. – 1968. - № 9. – P. 94 – 101.
12. Colom F. Antimony Electrowinning from Molten Sulfide / Colom F. de la Cruz M. // *Electrochimica Acta*. – 1969. – № 14. – P. 217 – 221.

#### РЕФЕРАТ

Мустьяца О.Н. Фізико-хімічний вплив сульфїду натрія на природу провідності розплавів поліфункціональних провідників / О.Н. Мустьяца, В.І. Лисін, І.В. Коваленко // *Вісник Національного транспортного університету. Науково-технічний збірник: в 2 ч. Ч. 1: Серія «Технічні науки»*. – К.: НТУ, 2014. – Вип. 29.

Аналіз експериментальних даних по дослідженню халькогенідних розплавів зі змішаною іонно-електронною електропровідністю показав перспективність використання сульфїду натрію як гетерополярної добавки.

Величина електропровідності розплавів сульфїдів стибїю, феруму, нікелю, аргентуму, талїю, плюмбуму і стануму при введенні в них  $Na_2S$  суттєво зменшується, крім того змінюється характер температурної залежності електропровідності. Значення електропровідності і вигляд її ізотерм свідчать про зменшення величини електронного внеску в електропровідність: із збільшенням вмісту іоногенної добавки всі ізотерми лінеаризуються, що є типовим для провідників з переважно іонною провідністю.

В усіх розплавах з переважаючим іонним внеском в електропровідність спостерігається помітна електродна поляризація, що свідчить про електрохімічну ефективність даних систем. Однак, на вольтамперних кривих присутні ділянки суттєвих залишкових струмів, що пояснюється присутністю певної електронної провідності в розплавах. Збереження залишкової електронної провідності пов'язується з характером хімічного зв'язку метал – сульфур.

Суть впливу гетерополярної добавки на природу провідності розплавлених поліфункціональних провідників слід пов'язувати з перетворенням природи хімічного зв'язку в розплаві і з зміною механізму електронного переносу від зонного до стрибкового.

Електрохімічні дослідження і електроліз розплавів систем поліфункціональний провідник –  $\text{Na}_2\text{S}$  дозволяють встановити, що збільшується вихід за струмом важких металів, а саме для систем:  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$  (вихід за струмом  $\text{Sb} - 63,5\%$ ),  $\text{FeS} - \text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{Fe} - 29\%$ ),  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{Ag} - 56\%$ ). Для систем:  $\text{Tl}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS} - \text{Na}_2\text{S}$  та  $\text{SnS} - \text{Na}_2\text{S}$  сформульовані практичні рекомендації по електролізу.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИЙ ПРОВІДНИК (ПФП), ГЕТЕРОПОЛЯРНА ДОБАВКА, ІОННО-ЕЛЕКТРОННА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ, ЕЛЕКТРОЛІЗ, ВИХІД ЗА СТРУМОМ.

#### ABSTRACT

Mustyatsa O.N., Lisin V.I., Kovalenko I.V. Physico-chemical affect of sodium sulfide on conductivity nature of molten multifunctional conductors. Visnyk National Transport University. Scientific and Technical Collection: In Part 2. Part 1: Series «Technical sciences». – Kyiv: National Transport University, 2014. – Issue 29.

The review of experimental investigations for the chalcogenide melts with mixed ion-electron electroconductivity showed the Sodium Sulfide as perspective heteropolar additive.

The value of electroconductivity for the melts of antimony, iron, nickel, silver, thallium, lead and tin sulfides at  $\text{Na}_2\text{S}$  adding becomes essentially lower and the character of electroconductivity temperature dependence is changing. The values of electroconductivity and type of it isotherms are the evidence of decreasing of electron deposit in electroconductivity: at ionic additive content increasing all isotherms become linear, what is typical for the conductors with primary ionic conductance.

The essential electrode polarization takes place in all melts with primary ionic deposit what testify to electrochemical efficiency of such systems. However, volt-ohm curves have the regions of sufficient residue currents, what can be explained by the presence of some electron conductance in melts. The preservation of residue electron conductance is connected with the character of chemical bond metal – sulfur.

The essence of heteropolar additive affect on the nature of molten multifunctional conductors conductivity can be explained by the transformation of chemical bond nature in melts and by changing of mechanism of electron transfer from zone to jumping.

Electrochemical investigations and electrolysis for the systems of molten multifunctional conductors –  $\text{Na}_2\text{S}$  allow to determine, that the metal current exit from the melts is increasing, such as for systems:  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{Sb}$  current exit –  $63,5\%$ ),  $\text{FeS} - \text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{Fe} - 29\%$ ),  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{Ag} - 56\%$ ). The practical recommendations for electrolysis were formulated for systems:  $\text{Tl}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS} - \text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{SnS} - \text{Na}_2\text{S}$ .

**KEYWORDS:** MULTIFUNCTIONAL CONDUCTIVE MELTS (MFM), HETEROPOLAR ADDITIVE, ION-ELECTRON ELECTROCONDUCTIVITY, ELECTROLYSIS, CURRENT EXIT.

#### РЕФЕРАТ

Мустяца О.Н. Физико-химическое влияние сульфида натрия на природу проводимости расплавов полифункциональных проводников / О.Н. Мустяца, В.И. Лысин, И.В. Коваленко // Вестник Национального транспортного университета. Научно-технический сборник: в 2 ч. Ч. 1: Серия «Технические науки». – К. : НТУ, 2014. – Вып. 29.

Анализ экспериментальных данных по исследованию халькогенидных расплавов со смешанной ионно-электронной электропроводностью показал перспективность использования сульфида натрия в качестве гетерополярной добавки.

Величина электропроводности расплавов сульфидов сурьмы, железа, никеля, серебра, таллия, свинца и олова при введении в них  $\text{Na}_2\text{S}$  существенно уменьшается, кроме того изменяется характер температурной зависимости электропроводности. Значения электропроводности и вид их изотерм свидетельствуют об уменьшении величин электронной составляющей в электропроводности: с увеличением содержания ионогенной добавки все изотермы линеаризуются, что типично для проводников с преимущественной ионной проводимостью.

Во всех расплавах с преобладающей ионной составляющей в электропроводности наблюдается заметная электродная поляризация, что свидетельствует об электрохимической эффективности данных систем. Однако, на вольтамперных кривых присутствуют участки существенных остаточных токов, что объясняется наличием определённой электронной проводимости в расплавах. Сохранение остаточной электронной проводимости связывается с характером химической связи металл – сера.

Сущность влияния гетерополярной добавки на природу проводимости расплавленных полифункциональных проводников следует связывать с преобразованием природы химической связи в расплаве и изменением механизма электронного переноса с зонного на прыжковый.

Электрохимические исследования и электролиз расплавов свидетельствуют об увеличении выходов тяжёлых металлов по току в системах полифункциональный проводник – Na<sub>2</sub>S, а именно для систем: Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>S (выход по току Sb – 63,5%), FeS – Na<sub>2</sub>S (Fe – 29 %), Ag<sub>2</sub>S – Na<sub>2</sub>S (Ag – 56 %). Для систем: Tl<sub>2</sub>S – Na<sub>2</sub>S, PbS – Na<sub>2</sub>S и SnS – Na<sub>2</sub>S сформулированы практические рекомендации по электролизу.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ПРОВОДНИК (ПФП), ГЕТЕРОПОЛЯРНАЯ ДОБАВКА, ИОННО-ЭЛЕКТРОННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ЭЛЕКТРОЛИЗ, ВЫХОД ПО ТОКУ.

**АВТОРИ:**

Мустьяца Олег Никифорович, кандидат хімічних наук, доцент, Національний транспортний університет, професор кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, e-mail: chemus@ukr.net, тел. 044-275-47-60, Україна, 01010, м. Київ, вул. Суворова, 1.

Лисін Володимир Ігорович, кандидат хімічних наук, доцент, Національний технічний університет “КПІ”, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, тел. 044-456-56-59, Україна, 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37.

Коваленко Ірина Володимирівна, кандидат хімічних наук, Національний технічний університет “КПІ”, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37.

**AUTHOR:**

Mustyatsa Oleg N., Ph.D., associate professor, National Transport University, professor department of road construction materials and chemistry, e-mail: chemus@ukr.net, tel. 044-275-47-60, Ukraine, 01010, Kyiv, Suvorov str., 1.

Lisin Vladimir I., Ph.D., associate professor, National Technical University “KPI”, associate professor department of general and inorganic chemistry, Ukraine, 03056, Kyiv, Av. Peremogy, 37.

Kovalenko Iryna V., Ph.D., associate professor, National Technical University “KPI”, associate professor department of general and inorganic chemistry, Ukraine, 03056, Kyiv, Av. Peremogy, 37.

**АВТОРЫ:**

Мустьяца Олег Никифорович, кандидат химических наук, доцент, Национальный транспортный университет, профессор кафедры дорожно-строительных материалов и химии, e-mail: chemus@ukr.net, тел. 044-275-47-60, Украина, 01010, г. Киев, ул. Суворова, 1.

Лысин Владимир Игоревич, кандидат химических наук, доцент, Национальный технический университет “КПИ”, доцент кафедры общей и неорганической химии, тел. 044-456-56-59, Украина, 03056, г. Киев, проспект Победы, 37.

Коваленко Ирина Владимировна, кандидат химических наук, доцент, Национальный технический университет “КПИ”, доцент кафедры общей и неорганической химии, Украина, 03056, г. Киев, проспект Победы, 37.

**РЕЦЕНЗЕНТИ:**

Андрійко О.О., доктор хімічних наук, професор, Національний технічний університет “КПІ”, професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Київ, Україна.

Мудрак К.В., кандидат хімічних наук, доцент, Національний транспортний університет, доцент кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Київ, Україна.

**REVIEWER:**

Andriyko A.A., Ph.D., Chemie (Dr.), professor, Kyev National Taras Shevchenko University, professor, department of general and inorganic chemistry, Ukraine, 03056, Kyiv, Av. Peremogy, 37.

Mudrak R.V., Ph.D., associate professor, National Transport University, associate professor, department of road construction materials and chemistry, Kyiv, Ukraine.