УДК 536.7 : 546.131

И. А. РАТЬКОВСКИЙ, Л. Н. НОВИКОВА, С. Е. ОРЕХОВА, Л. Я. КРИСЬКО, Г. И. НОВИКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ДИХЛОРИДОВ Mn, Fe, Co и Ni

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

Масс-спектрометрическим методом в сочетании с эффузионной методикой Кнудсена, статическим методом и методом точки кипения определен состав паровой фазы и измерено давление индивидуальных компонентов пара дихлоридов Mn, Fe, Co и Ni в широком диапазоне температур. Рассчитаны термодинамические характеристики процессов парообразования исследованных хлоридов и теплоты образования и абсолютные энтропии газообразных ($MnCl_2$), ($FeCl_2$), (Fe_2Cl_4), ($CoCl_2$) и ($NiCl_2$).

Возрастающий интерес к исследованию процессов парообразования индивидуальных галогенидов и систем на их основе обусловлен склонностью этих соединений к полимеризации и комплексообразованию как в конденсированном, так и в газообразном состояниях. Как показало масс-спектральное исследование $CrCl_2$ [1], состав пара в этой системе значительно более сложен, чем это предполагалось ранее [2]. Было показано, что масс-спектрометрическому исследованию бинарных солевых систем на основе хлоридов обязательно должно предшествовать тщательное изучение индивидуальных соединений, составляющих ту или иную анализируемую систему [3].

С этих позиций представляет интерес систематическое исследование процессов парообразвания дихлоридов Mn, Fe, Co и Ni и систем на их основе с хлоридами щелочных металлов в широком диапазоне температур масс-спектрометрическим методом в сочетании с эффузионной методикой Кнудсена и статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром.

Таблица 1

Результаты масс-спектрометрического исследования состава пара $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ и $NiCl_2$

Система	Температурный диапазон, °К	Масс-спектр пара	Соотношение ионных токов при разных ионизирующих напряжениях (*эв*):			L_T, *ккал/мол*		Состав пара
			70	25	17	70 *эв*	17 *эв*	
$MnCl_2$	745—871	Mn^+	10	8	—	52,9±2,0	—	—
		$MnCl^+$	40	35	25	53,4±1,4	53,2±1,2	—
		$MnCl_2^+$	100	100	100	53,5±1,2	53,3±1,2	($MnCl_2$)
		$Mn_2Cl_3^+$	0,1	—	—	—	—	(Mn_2Cl_4)
$FeCl_2$	668—766	Fe^+	6	—	—	—	—	—
		$FeCl^+$	40	28	11	50,0±1,1	47,2±1,1	—
		$FeCl_2^+$	100	100	100	49,7±1,3	47,1±1,0	($FeCl_2$)
		$Fe_2Cl_3^+$	4	—	—	63,0±1,5	—	(Fe_2Cl_4)
$CoCl_2$	734—900	Co^+	22	12	—	49,2±1,4	—	—
		$CoCl^+$	80	60	30	49,8±1,1	49,7±1,3	—
		$CoCl_2^+$	100	100	100	49,8±1,3	49,8±1,6	($CoCl_2$)
		$Co_2Cl_3^+$	0,01	—	—	—	—	(Co_2Cl_4)
$NiCl_2$	750—902	Ni^+	5	—	—	—	—	—
		$NiCl^+$	30	24	—	51,4±1,3	51,3±1,5	—
		$NiCl_2^+$	100	100	100	51,5±1,2	51,6±1,4	($NiCl_2$)

Таблица 2

Термодинамические характеристики процессов сублимации хлоридов Mn, Fe, Co и Ni (метод Кнудсена)

Процесс	$T_{ср}$, °K	ΔH^0_T, ккал/мол	ΔS^0_T, э. е.	ΔH^0_{298}, ккал/мол	ΔS^0_{298}, э. е.	$\lg P = A - \frac{B}{T}$ (мм рт. ст.)	
						A	B
$[MnCl_2] = (MnCl_2)$	808	53,5±1,2	42,0±0,9	58,1±1,2	51,3±0,9	12,0800	11696
$[FeCl_2] = (FeCl_2)$	715	47,1±1,2	40,2±1,1	50,8±1,3	48,1±1,2	11,6850	10291
$2[FeCl_2] = (Fe_2Cl_4)$	743	62,4±1,5	55,7±1,6	64,5±1,8	60,0±2,1	15,0700	13640
$[CoCl_2] = (CoCl_2)$	817	49,8±1,6	39,8±1,1	54,4±1,6	49,0±1,1	11,5900	10883
$[NiCl_2] = (NiCl_2)$	826	51,5±1,3	40,8±0,6	57,1±1,3	50,1±0,6	11,8000	11276

В настоящем сообщении приведены результаты исследования процессов парообразования индивидуальных дихлоридов Mn, Fe, Co и Ni.

Безводные хлориды марганца, кобальта, никеля были синтезированы путем обезвоживания соответствующих кристаллогидратов на воздухе при 150—200°C с двукратной перегонкой в вакууме при 850, 750 и 800°C с последующим проплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах. Безводный хлорид железа (II) был синтезирован из кристаллогидрата, полученного растворением восстановленного железа в концентрированной HCl. Избыток кислоты и воды отгоняли в вакууме через ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Полученный таким образом безводный продукт подвергался многократной перегонке при 750°C и проплавлялся в вакууме. Все хлориды были идентифицированы методами рентгенофазового и химического анализов. Рентгенограммы безводных хлоридов полностью соответствовали данным работы [4]. По результатам химического анализа степень чистоты $MnCl_2$, $CoCl_2$ и $NiCl_2$ составляла 99,94, 99,96 и 99,89% соответственно, для $FeCl_2$—99,88%. Количество Cl^--ионов определяли аргентометрически, Mn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} — трилонометрически с использованием в качестве индикатора пирокатехинового фиолетового. Количество Fe^{2+} определяли перманганатометрически.

Масс-спектрометрическое исследование проводилось на приборе [5] по методике, описанной ранее [2]. В качестве материала эффузионных ячеек использовался молибден. Ячейки нагревали вольфрамовой печью сопротивления, армированной окисью алюминия. Температура ячеек контролировалась термопарой класса ПП-1. Для определения температурного градиента эффузионные ячейки калибровались по CsCl [6]. Ошибка в определении абсолютной величины давления пара составляла не более 17%, что соответствует градиенту температуры ячейки +9°C.

Результаты масс-спектрального анализа состава пара в анализируемых системах приведены в табл. 1. При составлении таблицы ионные токи, соответствующие отдельным изотопам наблюдаемых ионов, суммировались и были отнесены к ионному току $MeCl_2^+$, интенсивность которого принималась за 100. Величины L_T получены из графика зависимости $\lg(I^+ \cdot T) = f(1/T)$. На рисунке представлен масс-спектр иона $Fe_2Cl_3^+$.

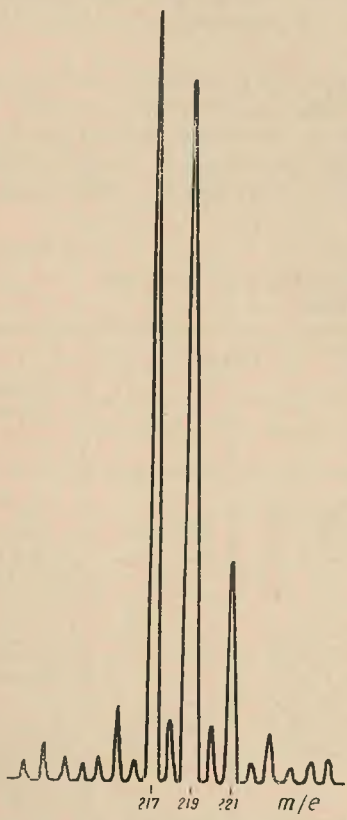

Рис. Масс-спектр иона $Fe_2Cl_3^+$ (система $FeCl_2$)

Из анализа результатов масс-спектрального исследования (табл. 1) был сде-

Таблица 3

Термодинамические характеристики процессов испарения и сублимации дихлоридов Mn, Fe, Co и Ni (статический метод; метод точки кипения)

Соединение	Температурный диапазон, °К	ΔH^0_T, *ккал/мол*	ΔS^0_T, *э. е.*	$\lg P = A - \frac{B}{T}$ (*мм* рт. ст.)		Литературные данные			
				A	*—B*	температурный диапазон	ΔH^0_T, *ккал/мол*	ΔS^0_T, *э. е.*	ссылка
$MnCl_2$	1075—1300	40,01±0,05	27,2 ±0,44	8,83±0,09	8745,5±114	726—943	38,64±0,73	25,98±0,77	[13]
						720—1045	35,37±1,27	23,37±1,16	[14]
$FeCl_2$						700—930	32,78	25,86	[15]
	940—1170	32,71±0,35	25,66±0,40	8,49±0,08	7150,2±76	708—834	34,1±1,46	27,05±1,3	[13]
$CoCl_2$	1023—1203	36,58±0,35	27,60±0,40	8,91±0,08	7997,8±76	746—800	40,12±2,3	30,88±2,3	[13]
$NiCl_2$						700—783	52,10±1,5	41,05±1,46	[13]
	973—1203	54,02±0,35	43,46±0,40	12,38±0,08	11809,0±76	550—608	52,757±0,39	42,635±0,464	[16]
						550—608	53,591±0,43	43,702±0,485	[16]

лан вывод, что состав паровой фазы в системе $NiCl_2$ соответствует ($NiCl_2$), в системах $MnCl_2$ и $CoCl_2$ — ($MeCl_2$); степень димеризации в исследуемом температурном диапазоне очень незначительна и не превышает 0,01% (система $MnCl_2$) и меньше 0,001% (система $CoCl_2$). Состав газовой фазы в системе $FeCl_2$ более сложен. Наряду с мономерными образованиями в паре присутствуют значительные количества димеров. Анализируя температурную зависимость ионных токов (L_T) при разных ионизирующих напряжениях и кривые зависимости ионных токов от величины ионизирующего напряжения, можно принять, что вклад ионов $FeCl^+$ и $FeCl_2^+$ как фрагментов димерной молекулы в суммарную концентрацию (Fe_2Cl_4) за счет диссоциативной ионизации составляет 9% при 763°К. Давление насыщенного пара в анализируемых системах было определено методом полного изотермического испарения [8] и пересчитано на весь температурный диапазон исследования по методу Инграма [9]. Результаты приведены в таблице 2. При расчетах использовались термохимические величины, взятые из [10].

Давление насыщенного пара дихлоридов железа, кобальта, никеля было измерено статическим методом с кварцевым мембранным нульманометром [11]; давление в системе дихлорида марганца — методом точки кипения [12]. Полученные результаты, обработанные методом наименьших квадратов, удовлетворительно описываются уравнениями (табл. 3).

Экспериментальные данные по давлению пара газообразных компонентов были использованы для расчета термодинамических характеристик образования ($MnCl_2$), ($FeCl_2$), (Fe_2Cl_4), ($CoCl_2$) и ($NiCl_2$), равных соответственно (ΔH°_{f298}, *ккал/мол*, и S°_{298}, *э. е.*): —56,9±1,4 и 79,4±1,2; —30,7±2 и 76,8±1,5; —98,5,±2,4 и 117,4±2,3; —20,5±1,9 и 73,7±1,3; —16,0±1,5 и 76,2±1,0. При расчетах C°_{p298} [$MnCl_2$] и ($MnCl_2$), а также термохимические величины для $MeCl_2$ были взяты из [10]. ΔC°_{p298} остальных процессов, по аналогии с $MnCl_2$, принимали равной $-9{,}0\,\frac{кал}{град\cdot мол}$, C°_{p298} (Fe_2Cl_4) была рассчитана приближенным статистическим методом и равнялась $31{,}7\,\frac{кал}{град\cdot мол}$, ΔC°_{p298} процесса димеризации (Fe_2Cl_4) равна $-4{,}7\,\frac{кал}{град\cdot мол}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Ратьковский, Т. А. Прибыткова. Тезисы докладов XV Международной конференции по координационной химии. М., 1973, с. 414.
2. R. Schoonmaker, A. Fridman, R. Porter. J. Chem. Phys., 31, 1586 (1959).
3. И. А. Ратьковский, Т. А. Прибыткова, Г. И. Новиков. Ж. физ. химии, 1974, т. 67, № 11, с. 2950.
4. Л. И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Изд. физ.-мат. лит., 1961, с. 459, 486.
5. И. А. Ратьковский, Б. А. Бутылин, Г. И. Новиков. Приборы и техника эксперимента, 1970, № 6, с. 223.
6. M. D. Sehcer, J. Fine. J. Chem. Phys., 36, 1647 (1962).
7. R. Honig. J. Chem. Phys., 19, 1305 (1951).

8. Л. Н. Сидоров. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, с. 1351.
9. М. Инграм, Дж. Дроуарт. Сб. «Исследование при высоких температурах», М., Изд. ин. лит., 1962, с. 274.
10. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968, с. 155.
11. Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Заводск. лаборатория, 1959, № 6, с. 750.
12. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченок. Ж. неорган. химии, 1961, т. 6, с. 1951.
13. H. Schäfer. Z. anorgan und allgem. Chem., 278, 300 (1955).
14. D. Mirthy, V. V. Dadape. Indian. J. Chem., 6, № 12, 714 (1968).
15. Г. И. Новиков, А. К. Баев, О. Г. Поляченок. Сб. «Химия редких элементов». Изд. ЛГУ, 1964, с. 63.
16. I. R. Mc. Creary, R. J. Thorn. J. Chem. Phys., 48, № 7, 3290 (1968).

Кафедра общей
и неорганической химии

Поступила в редакцию
14 июня 1974 года