

И.А. Ратьковский, Л.Н. Новикова, Т.А. Прибыткова
О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИХЛОРИДА СКАНДИЯ В
ПАРОВОЙ ФАЗЕ

Систематическое масс-спектральное исследование процессов парообразования хлоридов тяжелых многоэлектронных d-элементов и систем на их основе с хлоридами щелочных металлов предполагает обязательное предварительное исследование индивидуальных компонентов, составляющих ту или иную анализируемую систему [1--3].

Исследованию процесса сублимации $ScCl_3$ выполненному в широком диапазоне температур с использованием трех тензиметрических методик [4]: точек кипения (получено одно значение давления); эффузионного — в интервале $873—1003^\circ K$ (получено три значения давления); статического с кварцевым мембранным нуль-манометром — при диапазоне $1123—1183^\circ K$, — предшествовало проведенное одним из авторов настоящей работы первичное качественное масс-спектрометрическое исследование состава пара в системе $ScCl_3$. Было показано, что в масс-спектре пара при ионизирующем напряжении 70 э.в. ($T = 943^\circ K$) фиксируются значительные по своей интенсивности ионные токи, соответствующие ионам-фрагментам димерной молекулы, а именно: $Sc_2Cl_5^+$ и $Sc_2Cl_3^+$. Исходя из простейшего суммарного сопоставления пиков масс-спектра $ScCl_3$, было высказано предположение, что отношение молекулярной формы к димеру не может быть меньше, чем $1 : 0,18$. На основании такого качественного анализа масс-спектра $ScCl_3$ авторы [4] сделали вывод, что средний молекулярный вес пара трихлорида скандия при $T=943^\circ K$ равен $175--180$.

Целью настоящей работы было тщательное масс-спектральное исследование процесса парообразования трихлорида скандия с последующей термодинамической интерпретацией полученных экспериментальных данных. В работе использовались образцы ScCl_3 , синтезированные в Гиредмет (лаборатория Ю.Б. Патрикеева) и в ЛГУ им. А.А. Жданова (лаборатория И.В. Васильковой). Результаты этой работы представлены в табл. 1.

Таблица 1. Масс-спектральный анализ состава пара в системе ScCl_3

Ион	Соотношение ионных токов (70 э.в.)	L_T , ккал/моль	Потенциал появления (э.в.) $\pm 0,5$	Состав пара	Соотношение компонентов пара
Sc^+	0,5	-	13,08	-	-
ScCl^+	0,8	$61,7 \pm 1,5$	12,75	-	-
ScCl_2^+	1,5	$61,0 \pm 1,1$	11,25	-	-
ScCl_3^+	2,4	$60,6 \pm 1,3$	11,09	$(\text{ScCl}_3) < 0,01$	-
Sc_2Cl_3^+	$< 0,001$	-	-	-	-
Sc_2Cl_4^+	$< 0,001$	-	-	-	-
Sc_2Cl_5^+	1,0	$61,8 \pm 1,2$	10,92	(Sc_2Cl_6)	1
Sc_3Cl_7^+	$< 0,001$	-	-	-	-
Sc_3Cl_8^+	$< 0,001$	-	-	$(\text{Sc}_3\text{Cl}_9) < 0,001$	-

Исследование проводилось на приборе [5] по методике, описанной ранее [1,2]. В качестве материала эффузионных ячеек использовался молибден. Нагрев ячеек осуществлялся вольфрамовой печью сопротивления, армированной окисью алюминия. Температура контролировалась термопарой класса ПП-1. Ионные точки регистрировались счетчиком ионов СИ-03. Масс-спектр просматривался до 490 m/e , ускоряющее напряжение составляло 2 кв.

В масс-спектре пара ScCl_3 при ионизирующем напряжении 70 э.в., токе эмиссии катода 0,4 мА, средней температуре 870°K и питании вторично-электронного умножителя 4 кв были зарегистрированы ионные токи, соответствующие: Sc^+ , ScCl^+ , ScCl_2^+ , ScCl_3^+ , Sc_2Cl_5^+ в соотношении: 0,5; 0,8; 1,5; 2,4; 1,0 (см. табл. 1). При составлении соотношений ионные токи, соответствующие отдельным изотопам наблюдаемых ионов, суммировались и были отнесены к ионному току Sc_2Cl_5^+ .

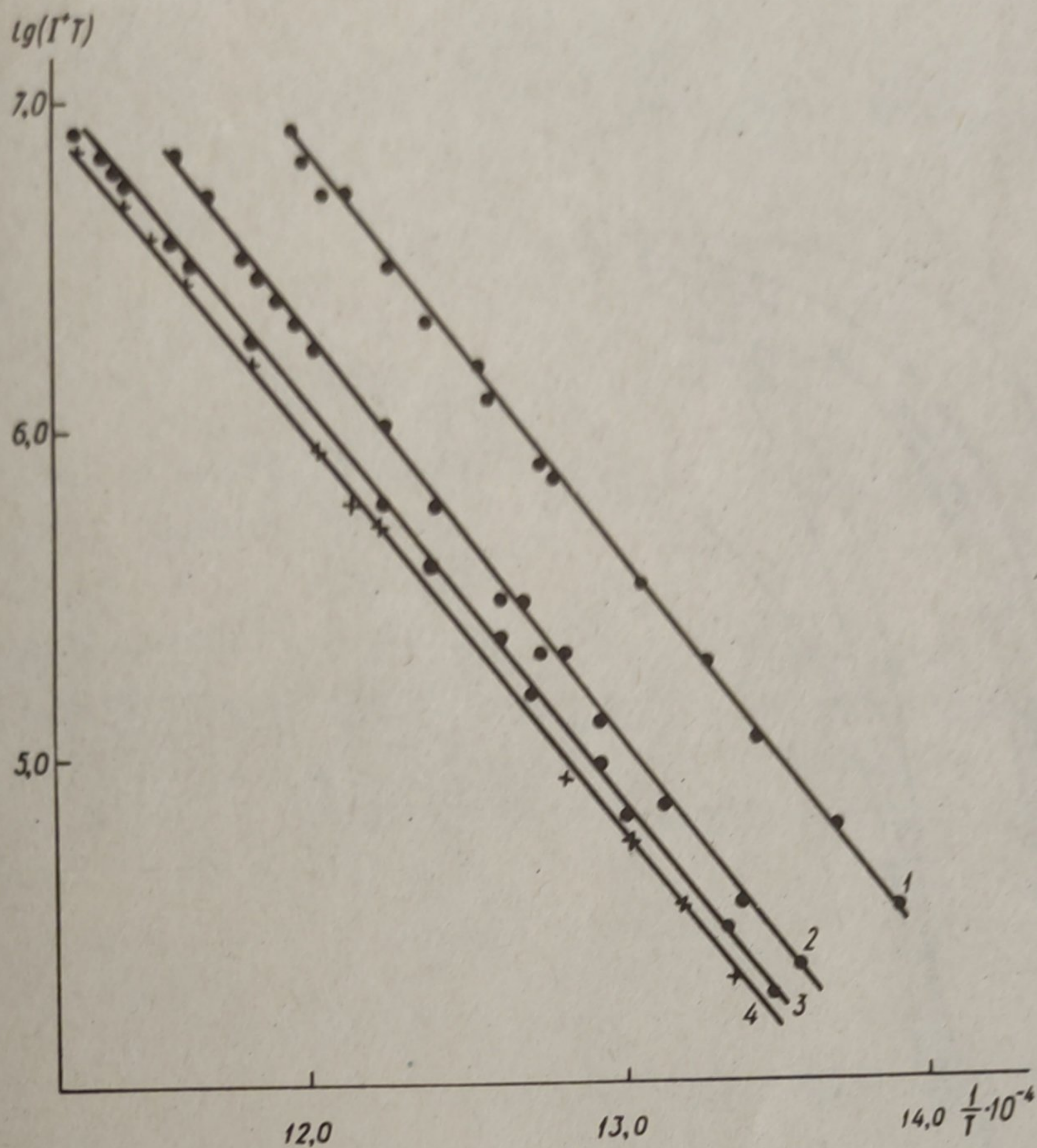


Рис. 1. Температурная зависимость ионов в масс-спектре пара ScCl_3 :
 1-- ScCl_2^+ ; 2-- ScCl_3^+ ; 3--
 Sc_2Cl_5^+ ; 4-- ScCl^+ .

интенсивность которого принималась за 1. При повышении температуры до 920°K в масс-спектре устойчиво фиксировались пики Sc_2Cl_4^+ и Sc_2Cl_3^+ . При увеличении температуры до 960°K фиксировались очень незначительные по своей интенсивности ионные токи, соответствующие Sc_3Cl_7^+ и Sc_3Cl_8^+ . Рис. 1 иллюстрирует температурную зависимость ионов в масс-спектре пара ScCl_3 , имеющих максимальные интенсивности. На рис. 2 приведена графическая интерпретация зависимости соответствующих ионов от величины ионизирующего напряжения (потенциалы появления), в качестве реперных точек использовались H_2O^+ и Hg^+_{202} . Рис. 3 отражает зависимость соответствующих пиков во времени при постоянной температуре (полное изотермическое испарение).

На основании этих исследований был сделан вывод, что паровая фаза в системе ScCl_3 при $T_{\text{ср}} = 900^\circ\text{K}$ практически

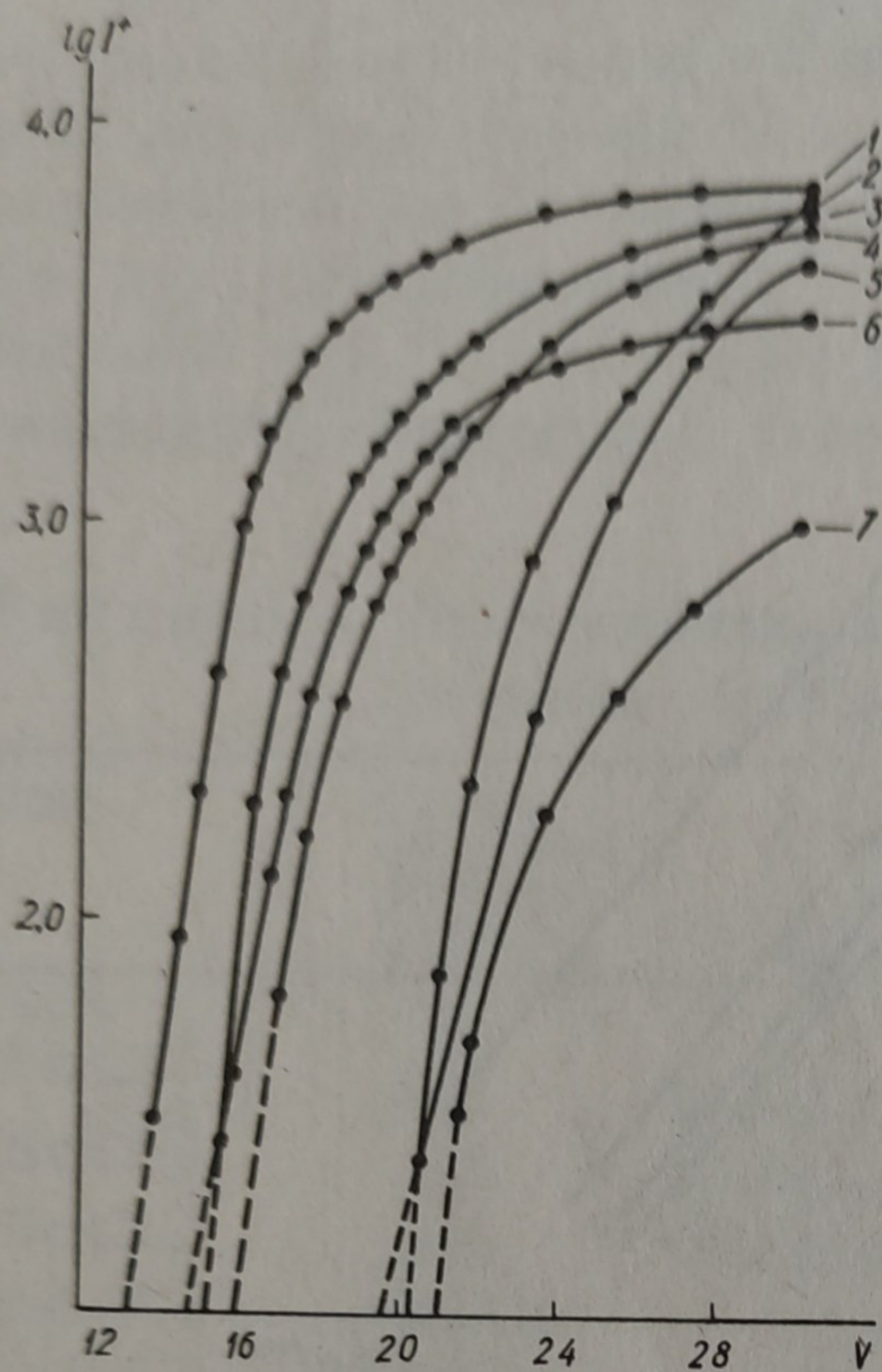


Рис. 2. Изменение интенсивности ионных токов в масс-спектре пара ScCl_3 от величины ионизирующего напряжения: 1-- Hg^+ ; 2-- ScCl ; 3-- ScCl_3^+ ; 4-- ScCl_2^+ ; 5-- H_2O^+ ; 6-- Sc_2Cl_5^+ ; 7-- Sc^+ .

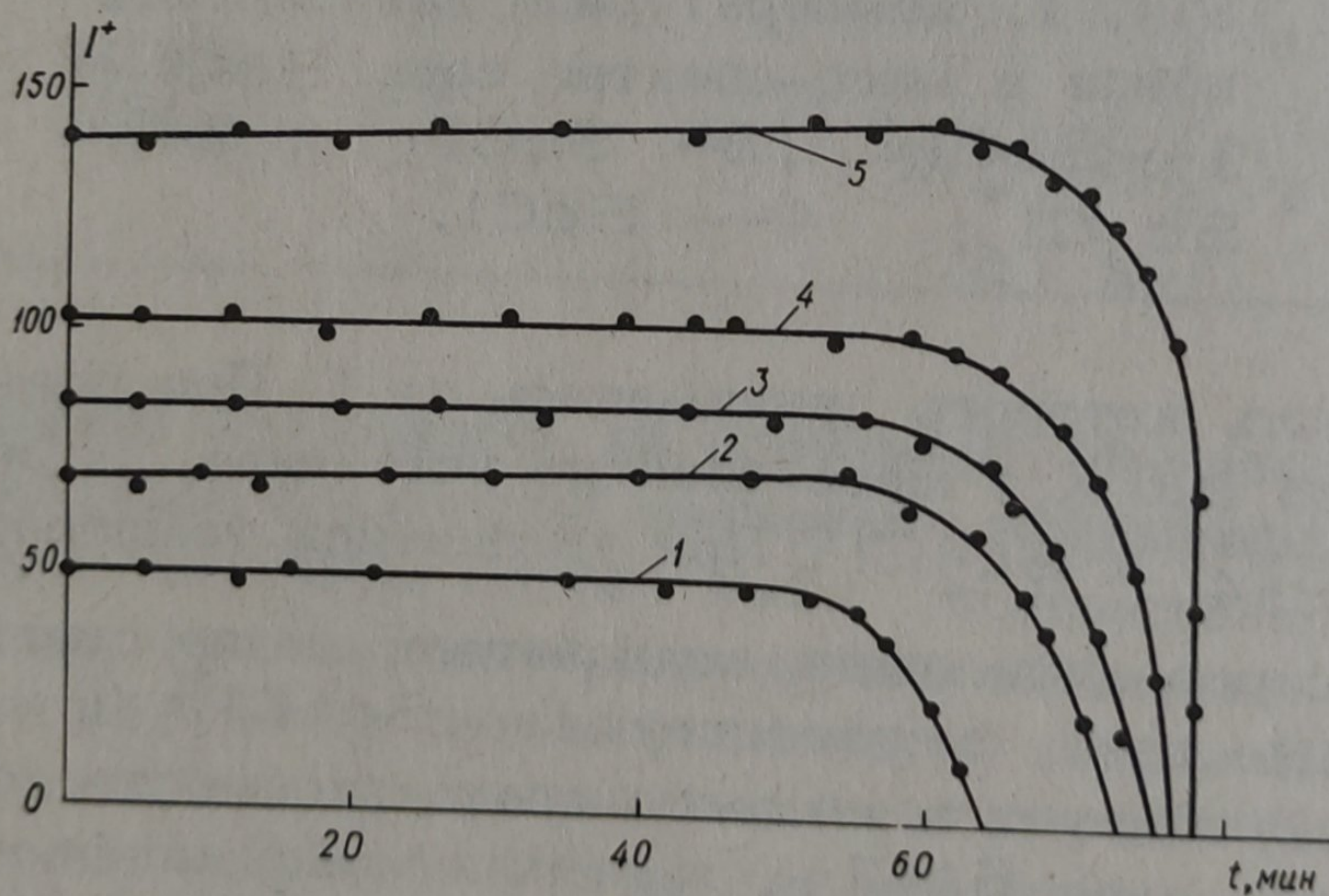
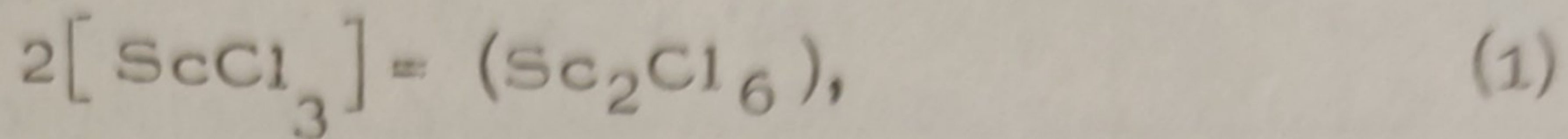
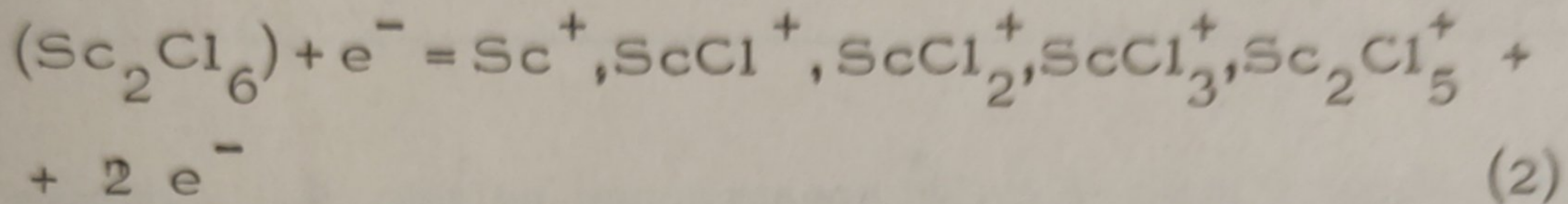


Рис. 3. Изменение интенсивности ионных токов масс-спектра ScCl_3 во времени при постоянной температуре (полное изотермическое испарение), $T = 916^\circ\text{K}$:
 1-- Sc^+ ; 2-- ScCl^+ ; 3-- Sc_2Cl ;
 4-- ScCl_2^+ ; 5-- ScCl_3^+ .

полностью соответствует димерной форме (Sc_2Cl_6). В диапазоне температур 726 - 930°K процесс сублимации трихлорида скандия происходит по схеме



при ионизации электронным ударом по схеме



Определенное методом полного изотермического испарения давление насыщенного пара (Sc_2Cl_6) при $T=888, 916, 928^\circ\text{K}$ было пересчитано на весь температурный диапазон методом сравнения. Эта зависимость удовлетворительно описывается уравнением

$$\lg P_{\text{мм.рт.ст.}} = 13,89 - \frac{13520}{T} \quad (3)$$

Рис. 4. Масс-спектр иона Sc_2Cl_5^+ . Ионизирующее напряжение 70 э.в.: а--заслонка закрыта; б--заслонка открыта.

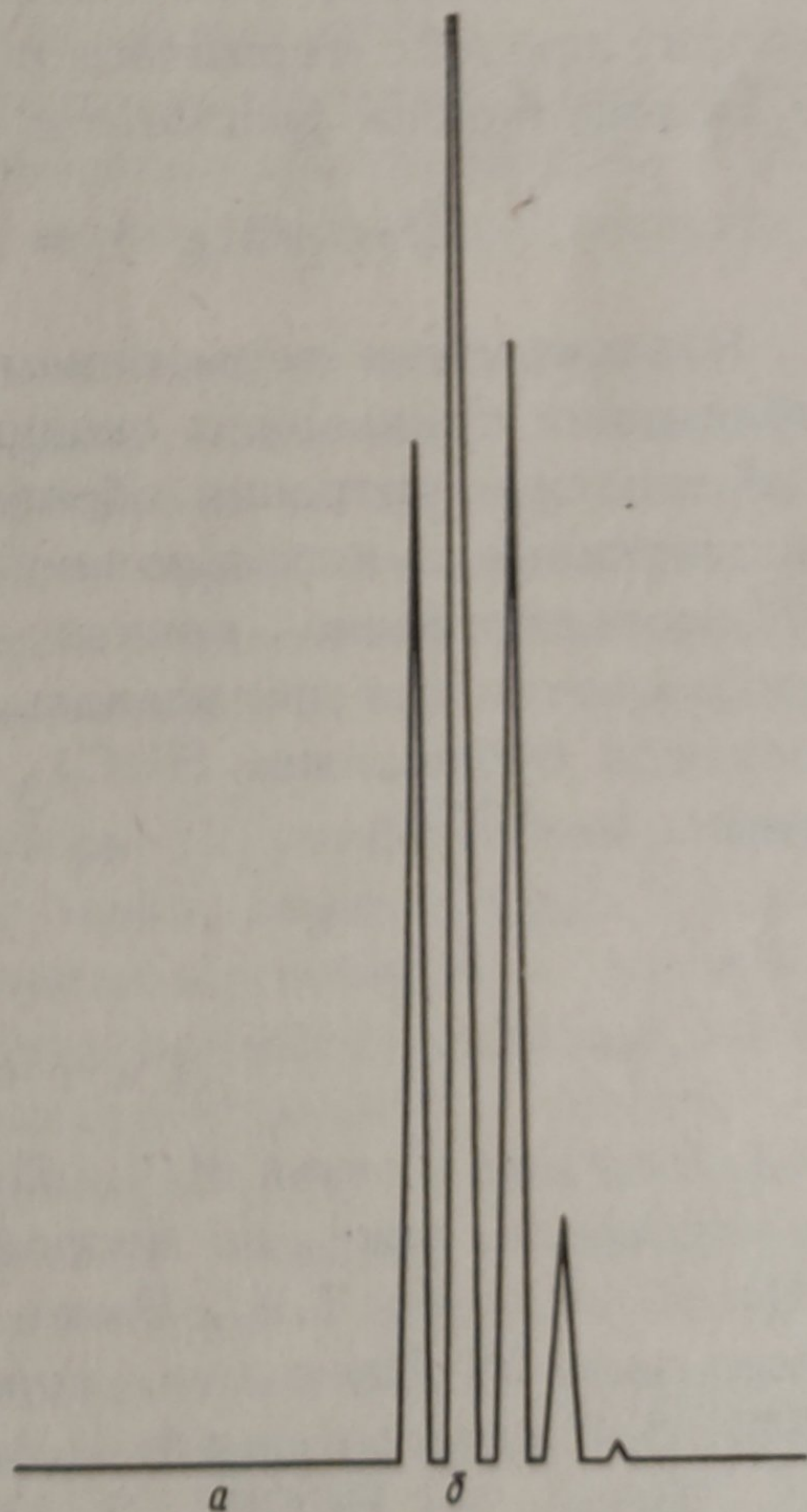
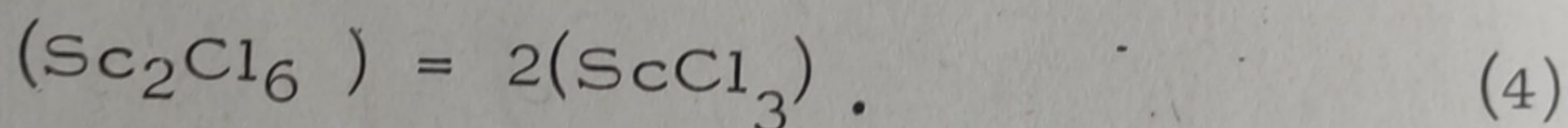


Таблица 2. Термодинамические характеристики процесса сублимации

Процесс	(Т, °К)	ΔH_{850}° ,	ΔS_{850}° ,	ΔH_{298}° ,	ΔS_{298}° ,
		ккал/моль	э.е.	ккал/моль	э.е.
$2[\text{ScCl}_3]$ (Sc_2Cl_6)	726 — 930	$61,8 \pm 1,2$	$50,3 \pm 0,6$	$65,7 \pm 1,6$	$57,7 \pm 1,0$

Масс-спектр иона Sc_2Cl_5^+ представлен на рис. 4. Следует отметить, что температурная зависимость пиков в масс-спектре $[\text{ScCl}_3]$ при температуре выше 950°K (давление насыщенного пара равно 0,4 мм рт.ст.) имела тенденцию к отклонению от линейности в координатах $\lg(1+T) = f(1/T)$. Наблюдалось уменьшение интенсивности ионного тока, соответствующего Sc_2Cl_5^+ , и увеличение интенсивности ScCl^+ , ScCl_2^+ , ScCl_3^+ , что не может быть объяснено только с позиций теории молекулярной эффузии. По всей вероятности, уже при этих температурах, хотя и в незначительной степени, происходит процесс термической диссоциации газообразной Sc_2Cl_6 на молекулярные фрагменты согласно схеме



Рассчитанные термодинамические характеристики процесса сублимации трихлорида скандия приведены в табл. 2. Теплота и абсолютная энтропия образования из простых тел (Sc_2Cl_6), рассчитанные с использованием термохимических данных [6,7] соответственно равны: $-375,9 \pm 2$ ккал/моль и $118,5 \pm 1$ э.е. При расчетах предполагалось, что изменение теплоемкости процесса сублимации ScCl_3 аналогично изменению этой величины у AlCl_3 .

Л и т е р а т у р а

1. Ратьковский И.А., Прибыткова Т.А. Тез. докл. ХУ Международн. конф. по координационной хим. М., 1973, с. 666.
2. Прибыткова Т.А., Ратьковский И.А., Новиков Г.И. Расш. тез. VI Всесоюзн. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973, с. 344.
3. Ратьковский И.А., Прибыткова Т.А., Новиков Г.И. "Весті АН БССР", 2, 1104 (1974).
4. Патрикеев Ю.Б.,

Морозова В.А., Дудчик Г.П., Поляченко О.Г., Новиков Г.И. ЖФХ, 1, 266 (1973). 5. Ратьковский И.А., Бу- тылин Б.А., Новиков Г.И. Приб. и техн. эксперим, 6, 223 (1970). 6. Латимер В.М. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М., 1954. 7. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968.