

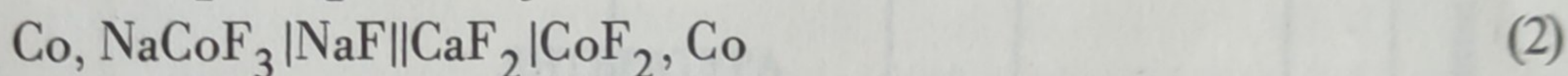
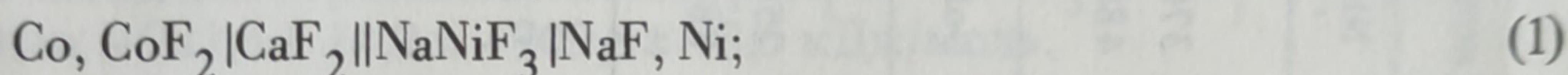
Г.С.ПЕТРОВ, Р.А.ВЕЧЕР (БГУ),
И.А.РАТЬКОВСКИЙ, канд-ты хим.наук,
В.В.СУРОВЦЕВ (БТИ)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ NaNiF_3 И NaCoF_3

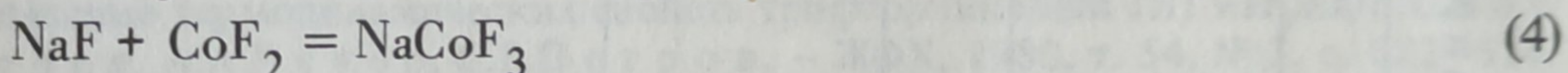
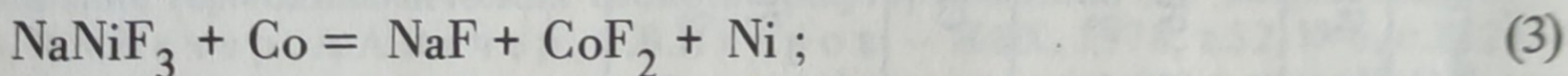
В последнее время усилился интерес к исследованию комплексных фторидов 3d-элементов, что обусловлено наличием у них целого ряда интересных магнитных, оптических, электрических и других свойств. Однако сведения о термодинамических характеристиках этих соединений в литературе практически отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось исследование термодинамических свойств соединений NaNiF_3 и NaCoF_3 методами ЭДС [1-2] и масс-спектрометрии [3].

На основании измерений температурной зависимости ЭДС гальванических элементов (1) и (2):



с потенциалообразующими реакциями, соответственно,



были получены следующие уравнения зависимости энергии Гиббса ΔG_T^0 (кДж/моль) реакций (3) и (4) от температуры:

$$\Delta G_T^0 (\pm 0,9) = 9,6 (\pm 6,0) - 14,7 (\pm 6,2) \cdot 10^{-3} T \quad (905-1038,5 \text{ К});$$

$$\Delta G_T^0 (\pm 0,5) = -11,6 (\pm 4,0) - 9,6 (\pm 0,4) \cdot 10^{-3} T \quad (896-992,5 \text{ К}).$$

Отсюда с помощью необходимых литературных термодинамических данных [4, 5] для компонентов реакций (3) и (4), а также исследованных нами теплоемкостей фторидов NaF , CoF_2 , NiF_2 , NaNiF_3 , NaCoF_3 [1-2] были рассчитаны стандартные термодинамические функции образования кристаллических соединений NaNiF_3 и NaCoF_3 из простых веществ. NaNiF_3 : $-\Delta H_{f,298}^0 = 1238 \pm 9,0$ кДж/моль; $S_{298}^0 = 145,2 \pm 6,2$ Дж/моль К; $-\Delta G_{f,298}^0 = 1167,0 \pm 9,2$ кДж/моль; NaCoF_3 : $-\Delta H_{f,298}^0 = 1250,8 \pm 7,8$ кДж/моль; $S_{298}^0 = 145,5 \pm 0,6$ Дж/моль К; $-\Delta G_{f,298}^0 = 1179,3 \pm 7,8$ кДж/моль.

Состав высокотемпературного пара исследовался масс-спектрометрическим методом с использованием однотемпературной многокамерной системы эффузионных ячеек [6]. Результаты приведены в табл. 1. Прямое сравнение масс-спектров индивидуальных составляющих системы NaNiF_3 и NaCoF_3 позволяют сделать вывод о том, что при нагревании в глубоком вакууме имеют место два процесса:

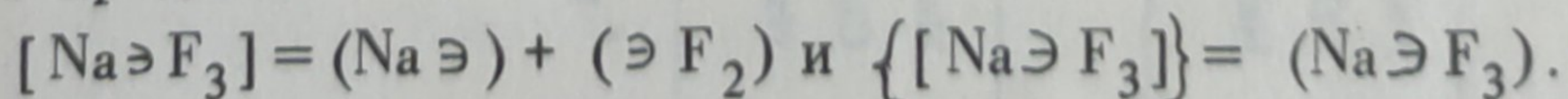


Таблица 1

Масс-спектры насыщенного пара и соотношения ионных токов*

Ион (1190 К)	Na^+	NaF^+	Na_2F^+	Ni^+	NiF^+	NiF_2^+	NaNiF^+	NaNiF_2^+
NaF (I камера)	2600	60	1600	-	-	-	-	-
NiF_2 (II камера)	-	-	-	900	370	200	-	-
NaNiF_3 (III камера)	2900	90	170	220	480	270	10	15

Ион (1150 К)	Na^+	NaF^+	Na_2F^+	Co^+	CoF^+	CoF_2^+	NaCoF^+	NaCoF_2^+
NaF (I камера)	2000	50	1400	-	-	-	-	-
CoF_2 (II камера)	-	-	-	700	250	120	-	-
NaCoF_3 (III камера)	2700	30	230	230	880	800	30	45

* Ионизирующее напряжение 60 эВ

Из тангенса угла наклонов температурных зависимостей ионных токов NaNiF^+ , NaNiF_2^+ и NaCoF^+ , NaCoF_2^+ , равных, соответственно, 301 ± 11 кДж/моль, 297 ± 11 , 254 ± 11 и 250 ± 11 кДж/моль, была определена теплота сублимации при $T = 1200$ К: 299 ± 11 кДж/моль и теплота испарения NaCoF_3 при $T = 1230$ К: 252 ± 11 кДж/моль.

Принимая, что изменения теплосодержания газообразных NaNiF_3 и NaCoF_3 будут равны соответствующей величине для газообразного NaFeF_3 [7], а также, что энтропия плавления NaCoF_3 ($T_{\text{пл}} = 1117 \pm 6$ К [8]) равна энтропии плавления аналогичного соединения NaZnF_3 [9], мы рассчитали теплоты сублимации NaNiF_3 и NaCoF_3 при стандартных условиях (в кДж/моль):

$$\Delta H_{S,298}^0(\text{NaNiF}_3) = 317 \pm 11;$$

$$\Delta H_{S,298}^0(\text{NaCoF}_3) = 341 \pm 11.$$

С использованием полученных методом ЭДС данных по стандартным энтальпиям образования кристаллических NaNiF_3 и NaCoF_3 были рассчитаны стандартные энтальпии образования газообразных NaNiF_3 и NaCoF_3 , равные, соответственно, $-921,5 \pm 14,2$ и $-909,8 \pm 13,5$ кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование термодинамических свойств трифторкобальта (II) натрия NaCoF_3 / Г.С.Петров, Р.А.Вечер, А.А.Вечер, С.В.Петров. — ЖФХ, 1978, т.52, № 6, с.1525–1526.
2. Определение термодинамических свойств трифторникелата (II) натрия/Г.С.Петров, Р.А.Вечер, А.А.Вечер, С.В.Петров. — ЖФХ, 1980, т. 54, № 3, с. 622–624.
3. Масс-спектрометрическое исследование процесса сублимации CrCl_2 /Ратьковский И.А., Прибыткова Т.А., Галицкий Н.В. — Теплофизика высоких температур, 1974, т. 12, № 4, с. 731.
4. Термические константы веществ / Под ред. В.П.Глушко. — М.,1972, вып. VI, ч. I, с.269.
5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. — М., 1971, с. 239.
6. Применение строенной системы эффузионных камер для идентификации сложных масс-спектров/И.А.Ратьковский, Т.А.Прибыткова, Б.А.Бутылин, Л.Я.Крисько. — В сб.: Химия и химическая технология, 1974, вып. 7, с. 54.
7. Рудный Е.Б., Борщевский А.Я. Термодинамические функции некоторых комплексных фторидов и отрицательных ионов. Рукопись деп. в ВИНТИ № 1809–81. Деп.
8. Петров С.В., Ипполитов Е.Г., Сыриков П.П. Некоторые физико-химические свойства дифторидов и фторметаллатов (II) 3d-переходных элементов. — Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1971, № 6, с. 1256–1258.
9. Определение термодинамических свойств трифтороцинката натрия/Л.М.Володкович, Ю.Л.Супоницкий, И.И.Ганина, Г.С.Петров и др. — Вестн. Бел. ун-та. Сер. 2. Хим., биол., геогр., 1980, № 3, с. 50–51.