

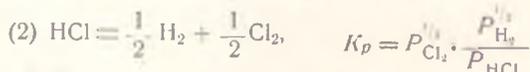
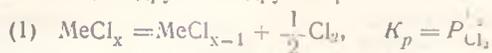
Г. И. НОВИКОВ, А. А. МАКАРЕНЯ, А. Н. РЯБОВ, А. В. СУВОРОВ

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ ЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДАВЛЕНИЯ ДИССОЦИАЦИИ

(ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Для химической характеристики бинарных соединений большое значение имеет их давление диссоциации. Величина последней определяет возможность применения прямых или косвенных методов исследования равновесий. Теоретические основы такого подхода изложены в трудах Байкова [1].

Рассмотрим возможность определения давления диссоциации галогенида металла на основе восстановления его водородом. Этот процесс идет по схеме $\text{MeCl}_x + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{MeCl}_{x-1} + \text{HCl}$, при этом в замкнутом объеме при постоянной температуре и давлении устанавливается равновесие. Это равновесие является результатом конкуренции двух термодинамически независимых друг от друга процессов:



Каждый из этих процессов имеет свою константу равновесия, а наличие общих компонентов (в данном случае хлора) приводит к существованию общего давления. Если давление хлора за счет диссоциации MeCl_x велико, то равновесие процесса (2) резко сдвинется влево. Это означает, что восстановление идет практически до конца. Равновесие процесса (1) будет определяться парциальным давлением хлора в системе. Таким образом, в последнем случае косвенные методы определения невозможны. Этого обстоятельства не учел Еллинек [2], в результате чего его данные по давлениям диссоциации CuCl_2 и CrCl_3 ненадежны. Если давление хлора за счет диссоциации MeCl_x очень мало, то равновесие процесса (2) будет сдвинуто вправо. Это означает, что процесс восстановления ведет к сравнимым по величине количествам H_2 и HCl в системе, а парциальным давлением хлора можно практически пренебречь. В данном случае в связи с малым P_{Cl_2} применение прямых методов затруднено, и становится возможным применение косвенных методов. При переходе к бромидам и йодидам надо учесть, что устойчивость MeG_x падает менее резко, чем HG , поэтому восстановление йодидов водородом, как правило невозможно. Наличие большого числа соединений, обладающих низким давлением диссоциации в практически возможных температурных границах, а в последнее время и новые задачи (например, синтез низших соединений и их дальнейшее использование при получении чистого металла по реакции диспропорционирования) привели к развитию косвенных методов определения давления диссоциации различных соединений.

Не ставя перед собой цель подробного рассмотрения описанных в литературе методов, отметим только, что мы выбрали циркуляционный метод, как один из распространенных методов [3—14], имеющий ряд преимуществ, например, по сравнению с другими динамическими методами [5]. Циркуляционный метод принадлежит к числу поточных методов. Его особенность состоит в том, что над исходным веществом циркулирует одна и та же порция газа — восстановителя, состав которой во времени меняется вплоть до равновесного. Описанные в литературе установки принципиально ничем не отличаются друг от друга, если не считать циркуляционного насоса. В последнее время стали применять насосы со стеклянным поршнем (с пластинами из мягкого железа внутри), приводимым в движение электромагнитом [11, 12]. Однако все применявшиеся циркуляционные установки имели следующие недостатки: 1) наличие большого количества ртути в системе, что крайне нежелательно, особенно при работе

с галогенидами; 2) большой объем системы (1,5—2 л), что ведет к необходимости применения больших навесок исследуемого вещества и длительности установления равновесия; 3) невозможность взятия большого количества газовых проб (1 проба \approx 25 мл) без смещения равновесия.

Целью нашей работы явилось усовершенствование циркуляционного метода. Прежде всего мы отказались от колокола со ртутью, необходимого для компенсации при отборе газовых проб. Это привело к необходимости применения иного способа анализа газовой фазы. Нами были применены полумикрохимический*, а также термокондуктометрический методы анализа газов. При химическом методе анализа из системы в газоанализатор переводится всего лишь 3—4 мл газа. Изъятие такого объема газа практически не влияет на давление в системе.

Рассмотрим несколько подробнее газоанализатор, позволяющий измерять объем с точностью 0,005 мл. На рис. 1 изображен газоанализатор с сухим поглотителем, а на рис. 2 — с жидким. В проведенных

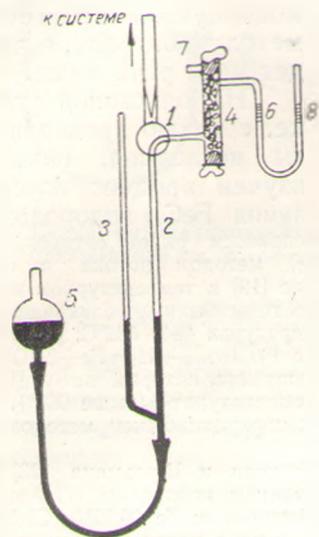


Рис. 1. Газоанализатор с твердым поглотителем.

1—Кран отбора проб, 2—измерительная бюретка, 3—уравнительная трубка, 4—поглотитель с твердым KOH, 5—груша со ртутью, 6—капилляр для фиксирования уровня H_2SO_4 при атмосферном давлении, 7—трубка вывода газа в атмосферу, 8—U-образная трубка с H_2SO_4 .

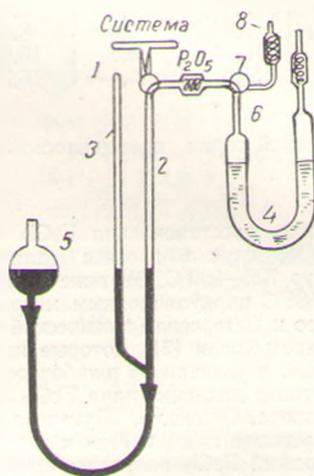


Рис. 2. Газоанализатор с жидким поглотителем.

1—Кран отбора проб, 2—измерительная бюретка, 3—уравнительная трубка, 4—поглотитель с концентрированным раствором KOH, 5—груша со ртутью, 6—капилляр для фиксирования уровня раствора KOH при атмосферном давлении, 7—кран соединения с поглотителем, 8—трубка вывода газа в атмосферу.

опытах по анализу смеси H_2 и HCl мы наполняли газоанализатор кристаллическим KOH, слегка увлажненным с поверхности, т. к. совершенно сухая щелочь плохо поглощает CO_2 [16]; то же самое относится и к HCl. Индикатором давления служил манометр с концентрированной серной кислотой. Газоанализатор с сухим поглотителем имеет то преимущество, что поверхность соприкосновения щелочи с исследуемым

* Применен в статистической установке в работе [5].

газом гораздо больше и поглощение HCl происходит быстрее. Для проверки работы такой циркуляционной установки мы провели опыты по сравнению анализа газа макро- и полумикрометодом (непосредственно в установке заранее составлялись смеси из H_2 и HCl). Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Опыты по сравнению анализа газовых смесей H_2 и HCl макро- и полумикрометодом

№ серии опытов*	$\frac{\text{HCl}}{\text{H}_2}$, %			
	Полумикрометод		Макрометод	
	результат	относительная ошибка, %	результат	относительная ошибка, %
1	0,77	2,5	0,76	4,0
2	2,39	0,6	2,36	0,9
3	9,02	0,8	8,68	1,5
4	10,44	0,6	10,00	1,0
5	17,24	0,4	16,75	0,4

* В каждой серии проводилось 5—7 измерений.

Процесс восстановления FeCl_2 водородом исследовался рядом авторов. Багдасарян [18] изучил процесс (для жидкого FeCl_2) методом потока в области температур 702—932°C. Этот же процесс изучался Сано [19] в температурном интервале 486—585°C циркуляционным методом. В последние годы были опубликованы работы Кангро и Петерсена (статический метод, при температурах 484—662°C, [20]), а также Шефера и Креля [21], которые изучили равновесие $\text{FeCl}_2(\text{газ}) + \text{H}_2 = \text{Fe} + 2\text{HCl}$ методом потока, и указали на ошибочность данных Багдасаряна, который не учел наличия заметного давления пара FeCl_2 при высоких температурах (выше 900°C). Данные Новикова, Оранской, Щукарева [22], работавших циркуляционным методом (макрометод анализа газа) близки к данным Сано.

Безводный FeCl_2 получался нами по методу Рябчикова и Шульмана [23] путем хлорирования железных стружек газообразным хлористым водородом. Найдено: Fe 44,2%, Cl 55,5% (среднее значение из 4 анализов). Вычислено: Fe 44,35%, Cl 55,65%. Железо определялось весовым и объемным методом, а хлор методом Фольгарда.

Устройство и техника работы на установке (рис. 3). Лодочка с исследуемым веществом находится в кварцевой трубке 1, помещенной в печь 2. Система откачивается через кран 3, а через кран 4 заполняется сухим водородом. При помощи насоса 5 водород непрерывно циркулирует над навеской, восстанавливая исследуемое соединение. О наступлении равновесия судят на основании анализа периодически отбираемых газовых проб (постоянство состава газовой фазы во времени). Анализ проводится в газоанализаторе 6. Отбор проб (3—5 мл) осуществляется путем изменения уровня ртути в груше 7. Техника анализа отобранных таким образом газовых проб очень проста и состоит в следующем: отобрав пробу газа, закрывают кран 8 и при помощи той же груши 7 выравнивают давление в обоих коленах микробюретки газоанализатора 6. Замерив объем взятой пробы, вытесняют газ в поглотитель 9. Так как в нашем случае при восстановлении водородом образуется газовая смесь из водорода и хлористого водорода, то последний поглощается в поглотителе 9, наполненном твердой КОН. По разности измеренных объемов до и после поглощения HCl находят объем хлористого водорода и водорода. 1,5—2 г свежеприготовленного FeCl_2 в фарфоровой лодочке помещались в кварцевую трубку 1, распо-

Как видно из табл. 1, относительная ошибка измерений в случае полумикрометода меньше, что свидетельствует о его большей точности. В работе [17] был также применен полумикрометод, основанный на измерении давления. В дальнейшем мы прибегли к термомонокондуктометрическому методу контроля, о чем будет идти речь ниже.

На описанной установке, с целью проверки работы последней, нами был изучен процесс восстановления FeCl_2 водородом.

ложенную в печи 2. Система откачивалась. Для удаления следов влаги навеска нагревалась до 200–300°C. Затем два-три раза система промывалась и наконец заполнялась сухим водородом, который получался электролизом 20%-ного раствора КОН и сушился: CaCl₂, BaO, P₂O₅ и Mg-стружками, нагретыми до 550°C. Установив требуемую температура,

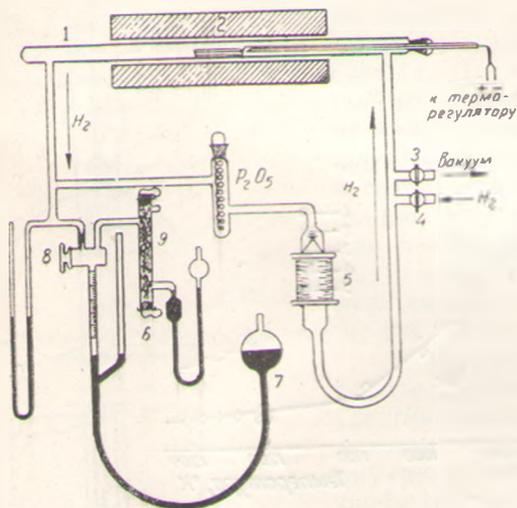


Рис. 3. Схема циркуляционной установки (обозначения см. в тексте).

включали циркуляцию водорода (насос 5). Пробы газа брались через каждые 2–4 часа. После достижения равновесия на основании измеренных парциальных объемов V_{H_2} и V_{HCl} газовой смеси рассчитывалась константа равновесия. Расчет производился следующим образом: зная из опыта V_{H_2} и V_{HCl} вычисляли P_{HCl} по уравнению Менделеева — Клайперона:

$$PV = \frac{a}{M}RT. \text{ В этом случае}$$

весовое количество газа в данном объеме будет равно:

$$a = \frac{M \cdot P_{бар} \cdot 273,2 \cdot V_{HCl}}{22,4(273,2 + t) 760}. \text{ Тогда}$$

выражение для парциального давления HCl примет вид:

$$P_{HCl} (\text{атм}) = \frac{P_{бар} \cdot 273,2 \cdot V_{HCl} \cdot R}{22,4 \cdot 760 \cdot (V^0_{HCl} + V^0_{H_2})} = 1,31 \cdot 10^{-3} \frac{V_{HCl}}{V^0_{HCl} + V^0_{H_2}} P_{бар},$$

где V^0_{HCl} и $V^0_{H_2}$ — приведенные парциальные объемы HCl и H₂, V_{HCl} — парциальный объем HCl в условиях эксперимента, $P_{бар}$ — атмосферное давление. По разности $P_{бар} - P_{HCl}$ находим парциальное давление водорода. Откуда для процесса $FeCl_2 (тв) + H_2 = Fe + 2HCl$ имеем

константу равновесия: $K_p = \frac{P^2_{HCl}}{P_{бар} - P_{HCl}} = \frac{P^2_{HCl}}{P_{H_2}}$. Объем газовых проб

измерялся с точностью 0,01–0,005 мл, что составляло погрешность при расчете константы равновесия 5–10%. Термостатирование производилось с помощью контактного гальванометра с точностью 1–2°C. Термомпара хромель—алюмель градуировалась по точкам плавления чистых веществ: H₂O ($T_{кип}$), Cd, Pb, K₂Cr₂O₇, Zn. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость константы равновесия $FeCl_2 (тв) + H_2 (газ) \rightleftharpoons Fe (тв) + 2HCl (газ)$ от температуры

T, °K	$K_p = \frac{P^2_{HCl}}{P_{H_2}}$	Длительность опыта, часы	Число проб равновесного состава	Подход к равновесию
673	$4,2 \cdot 10^{-5}$	32	5	от недостатка HCl
	$3,7 \cdot 10^{-5}$	27	4	от избытка HCl
753	$4,7 \cdot 10^{-4}$	24	3	от недостатка HCl
	$4,6 \cdot 10^{-4}$	20	4	от избытка HCl
793	$1,15 \cdot 10^{-3}$	12	3	от недостатка HCl
	$1,17 \cdot 10^{-3}$	10	3	от избытка HCl
823	$2,3 \cdot 10^{-3}$	14	4	от избытка HCl
	$2,3 \cdot 10^{-3}$	12	3	от недостатка HCl

Из таблицы видно, что константы равновесия, полученные при подходе к равновесию с двух сторон (от избытка и недостатка HCl), хорошо совпадают между собой, что свидетельствует о достижении истинного равновесия.

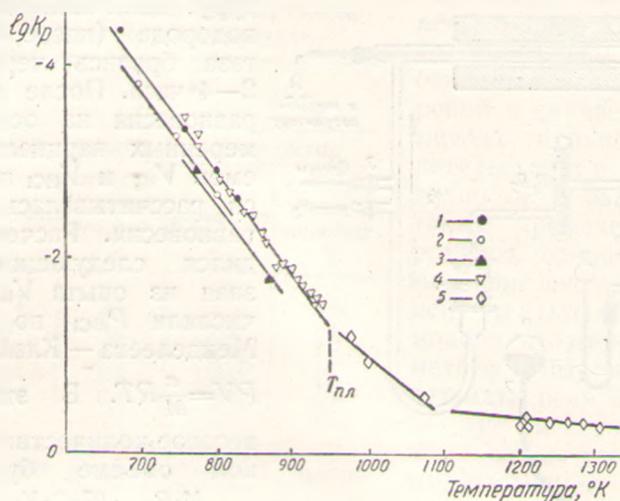


Рис. 4. Зависимость логарифма константы равновесия от температуры для реакции восстановления FeCl_2 водородом. 1—Новиков и др.—настоящее сообщение (полумикрометод анализа газа), 2—Новиков и др. [22] (макрометод анализа газа), 3—Сано [19], 4—Кангро и Петерсен [20], 5—Багдасарян [18] (для $\text{FeCl}_{2\text{жидк}}$) и Шефер и Крель [21] (для $\text{FeCl}_{2\text{газ}}$).

На рис. 4 приведены, для сравнения с нашими, данные всех других авторов, исследовавших восстановление FeCl_2 водородом. Из графика видно, что наши данные (полумикрометод анализа газа) полностью согласуются с результатами Кангро и Петерсена [20], которые по сравнению с другими являются наиболее надежными. Так, расчет K_p по термодинамическим данным для температуры плавления FeCl_2 (677°C) дает величину—1,34; экстраполяция по данным Кангро и Петерсена приводит к величине—1,41; по формуле Шефера и Креля [21], выведенной для жидкого FeCl_2 , получается величина—1,38. Данные Новикова, Оранской, Щукарева [22] (макрометод анализа газа) завышены на 5—7%, по-видимому, из-за несовершенства анализа газовых проб макрометодом.

На этой установке нами были исследованы процессы восстановления водородом ThCl_4 и CeCl_3 [24, 25]. Так как точность описанного полумикрометода анализа газа не превышает 5—10%, то мы обратились к термокондуктометрическому методу анализа газовой смеси [26, 27]. Этот метод не связан с отбором газовых проб и позволяет проводить неограниченное число определений, что дает возможность не только точно установить равновесный состав газовой смеси, но и проследить подход системы к равновесию. Этот метод не обладает избирательностью, но поскольку при работе с циркуляционной установкой схема процесса обычно устанавливается заранее, то метод вполне может быть использован для количественной характеристики двухкомпонентной газовой смеси. Точность метода зависит от различия в теплопроводности газов и особенно велика в том случае, если одной из составляющих

газа является водород, теплопроводность которого примерно в 10 раз выше, чем у остальных газов. По сравнению с полумикрометодом, термомондуктометрический метод обладает значительно большей точностью при малых концентрациях примесей ($\geq 1\%$) и примерно такой же точностью при средних концентрациях примесей (5—10%). Поэтому необходимую градуировку прибора нужно проводить в области, где точность химического анализа достаточно высока. Для целей градуировки в приборе имеется полумикрогазоанализатор. Поскольку градуировочный график (зависимость сопротивления от % определяемого компонента в газовой смеси) представляет собой прямую линию, то зная точки в области концентрации 5—10% и нулевую точку (чистый водород), можно интерполировать градуировочную линию в области концентраций от нуля до 5%.

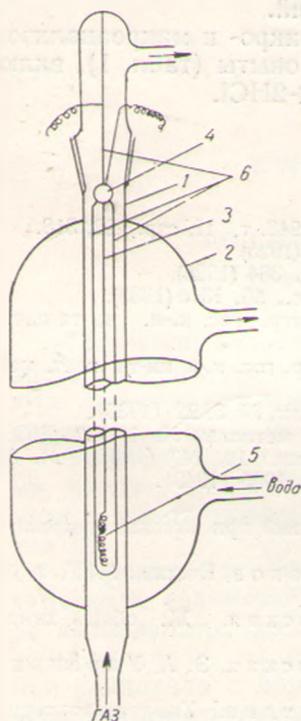


Рис. 5. Конструкция трубки анализатора. 1—Трубка анализатора, 2—холодильник, 3—нить из платины, 4—стеклянная бусинка, 5—пружинка из вольфрама, 6—рамка из молибдена.

нульприбора (рис. 6). Вместо осциллографа в этой схеме может быть использован вибрационный гальванометр. Зная силу тока в цепи и сопротивление нитей при комнатной температуре, можно рассчитать рабочую температуру каждой нити. Показания прибора практически не зависят в широких пределах как от скорости протекающего газа (из-за незначительной его теплоемкости), так и от давления газа в системе. Мы использовали в качестве стандарта чистый водород, а исследуемым газом была смесь водорода и бромистого водорода. Подробности этого метода описаны нами ранее [28].

Конструкция используемых в нашей работе трубок анализатора показана на рис. 5. Платиновая нить диаметром 0,1 мм натягивалась с помощью вольфрамовой пружинки внутри молибденовой рамки, которая, в свою очередь, вставлялась на шлифе в трубку анализатора диаметром 8 мм. При работе используются две одинаковых трубки. Через одну из них (измерительную) течет исследуемый газ, через вторую (стандартную) — газ, состав которого точно известен. Для поддержания постоянного градиента температуры трубки анализатора охлаждались проточной водой*.

Для измерения изменения сопротивления нитей использовалась мостовая схема с питанием переменным током с осциллографом ЭО-4 в качестве

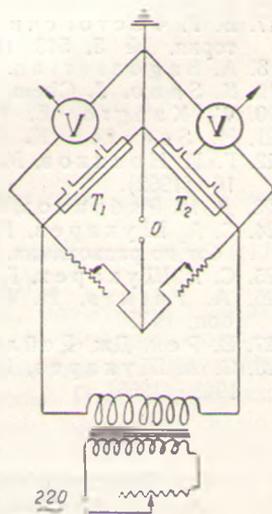


Рис. 6. Мостовая схема анализатора

* Колебания температуры воды в 3—4° не вносят заметной ошибки в измерениях.

ВЫВОДЫ

1. Дано описание усовершенствованной циркуляционной установки с применением полумикрохимического и термокондуктометрического методов анализа газа для изучения химических равновесий и определения давления диссоциации бинарных соединений.

2. Для сравнения работы установки с полумикро- и макроанализом газовой фазы были проведены соответствующие опыты (табл. 1), включающая исследование системы: $\text{FeCl}_2(mg) + \text{H}_2 = \text{Fe} + 2\text{HCl}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Байков, Собрание сочинений. Изд. АН СССР, 1948. т. II, стр. 292, 318.
2. K. Ellinek, R. Коор. Z. phys. Chem., 145, 305 (1925).
3. C. Maier, O. Ralston. J. Amer. Chem. Soc., 48, 364 (1926).
4. P. H. Emmet, J. F. Schulz. J. Amer. Chem. Soc., 55, 1376 (1933).
5. Я. И. Герасимов, Б. П. Беринг. Сб. тр. Центр. гос. н.-и. ин-та цвет. мет., ч. 1, 5 (1934).
6. X. K. Аветисян, Е. В. Натинсон. Сб. тр. Центр. гос. н.-и ин-та цвет. мет., ч. 1, 53 (1934).
7. А. Н. Вольский, Р. А. Аграчева. Цветные металлы, № 3, 92 (1935).
8. А. Н. Вольский, Я. Я. Слободский. Цветные металлы, № 1, 102 (1936).
9. Е. П. Татевская, Г. И. Чуфаров. Ж. физ. химии, 10, 747 (1937); 24, 385 (1950); 13, 495 (1939); Изв. АН СССР, отд. техн. н., 7, 1005 (1949).
10. Д. П. Богацкий. Metallurg, № 2, 18 (1938).
11. Д. С. Циклис. Техника физико-химических исследований при высоких давлениях. Госхимиздат, М., 1958 г.
12. Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов. Вестник МГУ, 6, 103 (1949).
13. С. А. Шукарев, Т. А. Толмачева, М. А. Оранская. Ж. общей химии, 24, 2093 (1954).
14. С. А. Шукарев, Т. А. Толмачева, М. А. Оранская, Э. А. Украинцева. Ж. неорганической химии, 1, 1697 (1956).
15. Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, А. В. Командин. Химическая термодинамика. Практические работы по физической химии. Изд. МГУ, 1951.
16. В. А. Соколов. Анализ газов. Госоптехиздат, М., 1950.
17. В. Г. Фастовский, А. В. Ровинский, А. А. Власова. Заводск. лаборатория, № 5, 543 (1952).
18. A. Bagdasarian. Trans. Amer. Elektrochem. Soc., 51, 484 (1927).
19. K. Sano. J. Chem. Soc. Japan, 59, 937 (1938).
20. W. Kangro, E. Petersen. Z. anorgan. Chem 261, 157 (1950).
21. H. Schäfer, K. Krehl. Z. anorgan. Chem., 268, 35 (1952).
22. Г. И. Новиков, М. А. Оранская, С. А. Шукарев. Уч. зап. ЛГУ, вып. 11, 16 (1952).
23. Д. И. Рябчиков, В. М. Шульман. Ж. прикл. химии, 7, 1162 (1934).
24. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, Н. В. Андреева, А. Н. Рябов. Сб. работ по радиохимии. Изд. ЛГУ, 1955, стр. 65.
25. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков. Ж. неорганической химии, 1, 362 (1956).
26. A. Farkas, H. W. Melville. Experimental Methods in das Reactions. London, 1939.
27. В. Рей, Дж. Рейли. Физико-химический практикум. ГОНТИ, М, 1938.
28. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Ж. неорганической химии, 1, 1943 (1956).