

УДК 621.384.8 : 546.131 : 546.42

Г. И. НОВИКОВ, И. А. РАТЬКОВСКИЙ, Л. Я. КРИСЬКО

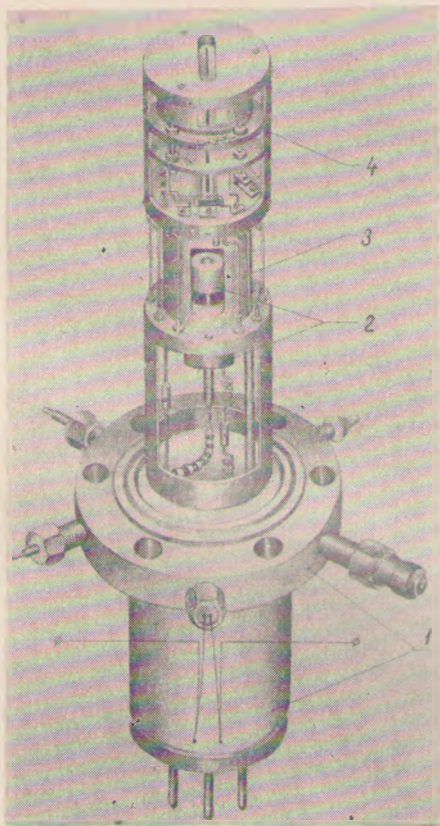
**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ ХЛОРИСТОГО СТРОНЦИЯ**

(Представлено академиком АН БССР Н. Ф. Ермоленко)

Имеющиеся в литературе данные по давлению насыщенного пара расплавленного дихлорида стронция <sup>(1)</sup> (метод точек кипения) и твердого SrCl<sub>2</sub> <sup>(2)</sup> (интегральный и дифференциальный метод Кнудсена) значительно отличаются между собой. Это обстоятельство, по-видимому, объясняется предельными температурными условиями, с одной стороны, <sup>(1)</sup> и определенными расхождением в результатах по методу Лэнгмюра и Кнудсена — с другой <sup>(2)</sup>.

Настоящая работа имела целью количественную характеристику процесса испарения как твердого, так и расплавленного дихлорида стронция, для чего был применен эффузионный метод измерения давления насыщенного пара с одновременным масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения <sup>(3)</sup>.

Исследование проводилось на масс-спектрометре МП-1305 с реконструированным ионным источником (рисунок) и с электрометрической системой регистрации ионных токов. Анализируемое вещество помещалось в эффузионную ячейку,



Печной ионный источник:

1 — фланец, 2 — съемный печной блок с эффузионной ячейкой, 3 — рубашка водяного охлаждения, 4 — съемный блок электростатических линз

выполненную из молибдена. Соотношение площадей эффузионного отверстия и площади испарения 1 : 250. Камеру нагревали вольфрамовой спиралью, армированной окисью алюминия. Температура измерялась платина-платинородиевой термпарой. Постоянство нагрева ячейки во времени поддерживалось с точностью  $\pm 5^\circ$  (проверено по кривой полного изотермического испарения серебра при 1495°K в течение 56 мин).

В предварительных опытах было измерено давление пара серебра в диапазоне температур 1135—1495 °К, которое отличалось от данных (4) не более чем на 26%, что соответствует ошибке в измерении температуры +20°. Средняя величина суммарной интенсивности ионного тока  $Ag^+$  при 1495 °К равна 150 условным делениям на шкале 3 в. Теплота испарения твердого и расплавленного серебра была рассчитана по уравнению Клаузиуса — Клапейрона из температурной зависимости ионного тока  $Ag^+$  и оказалась равной  $63 \pm 2$  и  $61 \pm 2$  ккал/г-атом соответственно. Пересчет этих величин к стандартным условиям с использованием приведенных термодинамических потенциалов (5) дает  $\Delta H_{298}^{\circ} = 68,6 \pm 0,5$  ккал/г-атом, что хорошо согласуется с литературными данными 68,1 ккал/г-атом (6).

Безводный дихлорид стронция получали обезвоживанием  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  в токе HCl при температуре 500 °С с последующим проплавлением в вакууме. По результатам химического анализа соотношение хлорид-иона к  $Sr^{++}$  отличалось не более чем на 0,1% от теоретического. Препарат идентифицировался рентгенографически.

В масс-спектре пара над твердым и расплавленным дихлоридом стронция при энергии ионизирующих электронов 70 эв и токе эмиссии 2 ма были зарегистрированы ионные токи, соответствующие  $Sr^+$ ,  $SrCl^+$ ,  $SrCl_2^+$  в соотношении 4,8 : 100 : 3,4. Масс-спектр просматривался до 450 м.е. (ускоряющее напряжение 2 кв) и до 800 м.е. (ускоряющее напряжение 1 кв).

В табл. 1 и 2 представлены масс-спектры пара, равновесного с твердым и расплавленным дихлоридом стронция.

Таблица 1

Зависимость ионных токов в масс-спектре пара ( $SrCl_2$ ) от ионизирующего напряжения ( $T = 1248$  °К)

Ионизирующее напряжение, эв	$Sr^+$	$SrCl^+$	$SrCl_2^+$
70	0,048	1	0,034
60	0,042	1	0,032
50	0,034	1	0,026
40	0,027	1	0,022
30	0,012	1	—
20	—	1	—

Таблица 2

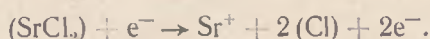
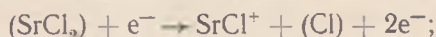
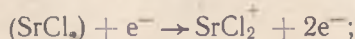
Зависимость ионных токов в масс-спектре пара ( $SrCl_2$ ) от температуры (ионизирующее напряжение 70 эв)

Температура, °К	$Sr^+$	$SrCl^+$	$SrCl_2^+$
1447	0,048	1	0,034
1388	0,050	1	0,036
1319	0,047	1	0,033
1277	0,048	1	0,035
1224	0,046	1	0,034

При составлении таблиц ионные токи, соответствующие отдельным изотопам, суммировались и были отнесены к ионному току  $SrCl^+$ , интенсивность которого была принята за единицу. Малая концентрация в масс-спектре пара ионов  $SrCl_2^+$  может быть объяснена диссоциативной ионизацией молекулы ( $SrCl_2$ ), которая для галогенидов вообще является доминирующей даже при малых значениях энергии ионизирующих электронов. Зависимость ионных токов, соответствующих  $Sr^+$ ,  $SrCl^+$ , как от температуры, так и от ионизирующего напряжения свидетельствует об их осколочном происхождении за счет фрагментации молекулы ( $SrCl_2$ ) под действием электронного удара по схеме



и при ионизации



Давление насыщенного пара  $\text{SrCl}_2$  было измерено методом полного изотермического испарения <sup>(8)</sup> при температурах 1422, 1381, 1371, 1350 и 1337 °К.

Величины давления пара, соответствующие  $\text{SrCl}_2$  при более низких температурах, рассчитывались по уравнению Инграма <sup>(9)</sup> путем сравнения интенсивности ионного тока  $\text{SrCl}^+$  при температурах, для которых давление пара было измерено методом изотермического испарения, с интенсивностью соответствующего ионного тока при более низких температурах:

$$P_x = \frac{P_{\text{ст}} I_x^+ T_x}{T_{\text{ст}} I_{\text{ст}}^+} \quad (1)$$

где  $P$  — давление пара;  $I^+$  — интенсивность ионного тока;  $T$  — температура °К; индексы «ст» и «х» относятся соответственно к стандарту и к исследуемому веществу. В нашем случае  $I_{\text{ст}}^+$  — интенсивность  $\text{SrCl}^+$  при температуре  $T_{\text{ст}}$ , при которой производилось полное изотермическое испарение навески и соответствующее этой температуре давление насыщенного пара  $P_{\text{ст}}$ .  $I_x^+$  — интенсивность ионного тока  $\text{SrCl}^+$  при температуре  $T_x$ , зафиксированная в том же опыте, которой соответствует давление пара  $P_x$ .

Давление насыщенного пара над твердым (1058—1148 °К) и расплавленным (1148—1422 °К) дихлоридом стронция удовлетворительно описывается уравнениями

$$[\text{SrCl}_2] = (\text{SrCl}_2), \quad \lg P = 10,025 - \frac{14805}{T} \text{ мм рт. ст.}, \quad (2)$$

$$\{\text{SrCl}_2\} = (\text{SrCl}_2), \quad \lg P = 8,604 - \frac{13158}{T} \text{ мм рт. ст.} \quad (3)$$

Теплота и энтропия процессов сублимации и испарения дихлорида стронция, рассчитанные по уравнениям (2) и (3), равны соответственно  $71 \pm 2$  ккал/моль и  $35 \pm 1$  э.е. и  $62 \pm 1$  ккал/моль и  $27 \pm 1$  э.е.

Для приведения экспериментальных данных к стандартным условиям и для расчета теплот образования ( $\text{SrCl}_2$ ) из простых тел и из свободных атомов использовались следующие величины:  $\Delta H_{298}^0$  образования  $[\text{SrCl}_2] = -198$  ккал/моль <sup>(10)</sup>,  $D_{298}^0(\text{Cl}_2) = -58$  ккал/моль <sup>(7)</sup>,  $\Delta H_{298}^0[\text{Sr}] = 39$  ккал/моль <sup>(11)</sup>. Изменение теплоемкости конденсированного и газообразного дихлорида стронция были оценены нами по аналогии с дихлоридом магния <sup>(10)</sup>. Рассчитанная теплота образования ( $\text{SrCl}_2$ ) из простых тел при стандартных условиях оказалась равной  $-124 \pm 3$  ккал/моль, что хорошо согласуется с данными, имеющимися в литературе ( $-127$  ккал/моль) <sup>(12)</sup>.

Таблица 3

Термодинамические характеристики для  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$

Хлорид	Сублимация		$\Delta H_{298}^0$ образования, ккал/моль	
	$\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль	$\Delta S_{298}^0$ , э. е.	из простых тел	из свободных атомов
$\text{CaCl}_2$	(68)	(38)	(-123)	(-223)
$\text{SrCl}_2$	$74 \pm 3$	$40 \pm 2$	$-124 \pm 3$	$-221 \pm 3$
$\text{BaCl}_2$	(70)	(36)	(-135)	(-240)

Предполагая, что давление насыщенного пара, определенное в работе <sup>(1)</sup>, занижено в среднем на постоянную величину по сравнению с нашими данными для ( $\text{SrCl}_2$ ), мы рассчитали термодинамические харак-

теристики также и для  $(CaCl_2)$  и  $(BaCl_2)$  (табл. 3), используя литературные данные (10-12).

Белорусский технологический институт  
С. М. Кирова

Поступило 8.IV 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков, ЖНХ, 9, 2, 475, 1964. <sup>2</sup> И. И. Нарышкин, В. И. Глазов, В. М. Харламов, ЖПХ, 41, 6, 1329, 1968. <sup>3</sup> С. А. Шукарев, Г. А. Семенов, И. А. Ратьковский, ЖНХ, 14, 1, 3, 1969. <sup>4</sup> P. Gieveson, C. Alcock, G. N. Hooper, Chem. Proc. Met., 7, 341, 1961. <sup>5</sup> R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Andersson, K. K. Kelley, Selected Values of Therm. Proper. Metals and Alloys, N.Y.L., 1963. <sup>6</sup> А. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, М., 1961. <sup>7</sup> В. И. Веденеев и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., 1962. <sup>8</sup> П. А. Акишин, В. И. Белоусов, Л. Н. Сидоров, ЖНХ, 8, 1520, 1963. <sup>9</sup> М. Инграм, Дж. Дроуарт, сб. «Исследование при высоких температурах», М., 1962, стр. 274. <sup>10</sup> М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968. <sup>11</sup> У. Д. Верятин и др., Термодинамические свойства неорганических веществ, М., 1965. <sup>12</sup> К. С. Краснов и др., Молекулярные постоянные неорганических соединений, Л., 1968.