

Л. Н. НОВИКОВА, Л. Я. КРИСЬКО, Е. М. РОКАШЕВИЧ, И. А. РАТЬКОВСКИЙ

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПАРА ТЕТРАХЛОРИДА ВАНАДИЯ

Процессы испарения хлоридов ванадия, титана и хрома в значительной степени осложнены: одновременно идущими процессами дисмутации и полимеризации. Так, при изучении трихлорида ванадия методом газового насыщения было высказано предположение, что при $T = 700^\circ\text{K}$ происходит дисмутация VCl_3 , а при повышении температуры до 920°K — его сублимация [1]. Тензиметрическое исследование TiCl_3 [2] показало существование в газовой фазе как мономерных TiCl_3 , так и значительного количества димерных форм Ti_2Cl_6 как результат прямой сублимации TiCl_3 . Одновременно в паре присутствуют и молекулы TiCl_4 , образующиеся в результате диспропорционирования TiCl_3 . При анализе масс-спектра TiCl_4 были зафиксированы ионные токи, соответствующие Ti_2Cl_8 [3]. Масс-спектрометрическое исследование хлорида хрома [4] показало значительную степень полимеризации пара, вплоть до $\text{Cr}_4\text{Cl}_{18}$.

С этих позиций масс-спектрометрическое исследование состава пара газообразного тетрахлорида ванадия и анализ масс-спектра трихлорида ванадия представляют несомненный интерес.

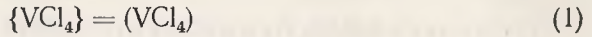
Синтез VCl_4 осуществлялся нагреванием металлического ванадия в токе хлора. Трихлорид ванадия был получен по методике [5]. Исследование VCl_4 проводилось на приборе МИ-1305 с использованием стандартного ионного источника, оснащенного специальной системой напуска газа. Масс-спектральный анализ VCl_3 производился на приборе [7] по методике, описанной ранее [4]. Масс-спектр просматривался до 470 мас. ед. при ионизирующем напряжении 70 эВ, токе эмиссии катода 0,4 ма и ускоряющем напряжении 2 кВ. В качестве регистрирующей системы ионных токов использовался счетчик ионов СИ-03.

При охлаждении системы напуска жидким азотом в масс-спектре регистрировались ионные токи, соответствующие только ионам остаточных газов в системе (H_2O^+ , Hg^+ , CO^+ , CO_2^+ , N_2^+ и т. д.). При охлаждении системы напуска льдом в масс-спектре фиксировались пики, соответствующие ионам: V^+ , VCl^+ , VCl_2^+ , VCl_3^+ , VCl_4^+ , V_2Cl_3^+ , V_2Cl_5^+ (таблица).

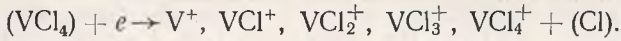
Результаты масс-спектрометрического исследования VCl_4 , VCl_3
(ионизирующее напряжение 70 эВ)

Вещество	Масс-спектр							Состав пара	Соотношение компонентов пара
$\{\text{VCl}_4\}$ 273°K	V^+ <1	VCl^+ 10	VCl_2^+ 90	VCl_3^+ 215	VCl_4^+ 100	V_2Cl_3^+ 0,001	V_2Cl_5^+ 0,201	(VCl_4) (V_2Cl_8)	1 <0,001
$[\text{VCl}_3]$ 680°K 1080°K	V^+ <1 30	VCl^+ 10 90	VCl_2^+ 80 350	VCl_3^+ 210 100	VCl_4^+ 100 —	V_2Cl_3^+ — —	V_2Cl_5^+ — —	— (VCl_4) (VCl_3)	— 1 1

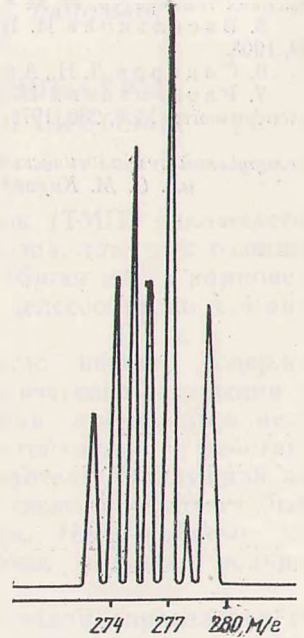
Регистрация ионных токов, соответствующих $V_2Cl_3^+$ и $V_2Cl_5^+$ (рисунк), свидетельствует о существовании в газовой фазе тетрахлорида ванадия димерных молекул (V_2Cl_8). Концентрацию этих молекул в паре при $T=273^\circ K$ можно оценить как 0,001% по сравнению с (VCl_4) . Процесс испарения VCl_4 можно описать следующим образом:



и при ионизации:



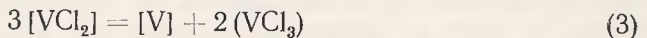
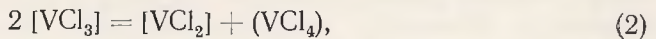
При исследовании состава пара, образующегося при нагревании в высоком вакууме $[VCl_3]$, в масс-спектре фиксировались ионные токи, соответствующие V^+ , VCl^+ , VCl_2^+ , VCl_3^+ , VCl_4^+ (таблица), и быстро исчезающие во времени при постоянной температуре пики $VOCl_2^+$ и $VOCl_3^+$. Никаких ионных токов, соответствующих $V_2Cl_3^+$ и $V_2Cl_5^+$, не было зарегистрировано. Согласно [1], процесс дисмутации VCl_3 происходит уже при $T=698^\circ K$ при давлении насыщенного пара $(VCl_4) \simeq 0,35$ мм рт. ст., что удовлетворительно согласуется с результатами исследования (метод Кнудсена). Отсутствие в масс-спектре пара VCl_3 ионных токов, соответствующих $V_2Cl_3^+$ и $V_2Cl_5^+$, можно объяснить различием в давлении пара VCl_4 в системе напуска, $p > 1$ мм рт. ст. по сравнению с условиями молекулярной эффузии



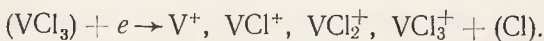
Масс-спектр иона $V_2Cl_5^+$

компонента пара VCl_3 , $p \simeq 0,1$ мм рт. ст. Следует отметить, что после определенной температурной выдержки во времени, когда в масс-спектре пара полностью исчезли ионные токи, соответствующие V^+ , VCl^+ , VCl_2^+ , VCl_3^+ и VCl_4^+ , $T=680^\circ K$ (полное изотермическое испарение) [6], при повышении температуры ($T=1080^\circ K$) в масс-спектре фиксировались ионные токи, соответствующие только V^+ , VCl^+ , VCl_2^+ и VCl_3^+ (см. таблицу).

Таким образом, анализируя результаты исследования процесса паробразования трихлорида ванадия, можно сделать вывод, что при нагревании в глубоком вакууме $[VCl_3]$ реализуются следующие процессы:



и при ионизации соответственно:



При составлении соотношений (см. таблицу) ионные токи, соответствующие отдельным изотопам наблюдаемых ионов, суммировались,

интенсивность пика VCl_4 или VCl_3 принимали за 100%. Поправка на эффективность счета вторично-электронного умножителя и эффективное поперечное сечение ионизации (σ) не производилась.

Литература

1. Оранская М. А., Перфилова И. А. ЖНХ, 6, 259, 1961.
2. Поляченко Л. Д. Автореф. канд. дис. Минск, 1969.
3. Schäfer H. und Vuppewies. Z. anorg. allg. Chem., 410, 251, 1975.
4. Ратьковский И. А., Прибыткова Т. А., Галицкий Н. В. Теплофизика высоких температур, 12, № 4, 731, 1974.
5. Василькова И. В., Ефимов А. И., Лупенко Е. К. Вестник ЛГУ, № 10, 73, 1968.
6. Сидоров Л. Н., Акишин П. А. ДАН СССР, 151, 136, 1963.
7. Ратьковский И. А., Бутылин Б. А., Новиков Г. И. Приборы и техника эксперимента, № 6, 286, 1970.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23.1 1975