

А. Н. Кетов, В. В. Печковский

О СВЯЗИ ТЕМПЕРАТУР НАЧАЛА ХЛОРИРОВАНИЯ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ С НЕКОТОРЫМИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ВЕЛИЧИНАМИ

Температура начала хлорирования (реакции), не являясь константой, представляет определенный интерес как одна из характеристик окисла и процесса его хлорирования тем или иным хлорирующим агентом. Бесспорно, что реакционная способность вещества может быть различной в зависимости от способа и условий его получения, но при всем этом она в основном определяется химической природой вещества [1].

М. Х. Карапетьянц [2] на основании критического анализа и обобщения обширного фактического материала вместе с рядом других зависимостей рассмотрел взаимосвязь двух свойств в одном ряду веществ. Этому методу сравнительного расчета предлагается линейное соотношение

$$G'' = AG + B,$$

в котором при одинаковых условиях сравниваются значения двух свойств G' и G'' в ряду сходных веществ. Указанное соотношение может быть широко использовано для химических реакций и различных процессов, являющихся промежуточными между фазовыми превращениями и химическим взаимодействием.

В работах [2, 3] упоминается о приближенной зависимости, связывающей температуры и теплоты диссоциации карбонатов.

В. А. Комаров [4, 5] нашел, что для однотипных реакций существует зависимость

$$\Delta H_{298}^0 = AT_{н.р} + B,$$

где $T_{н.р}$ — температура начала реакции.

Эта зависимость была установлена на основании изучения процессов восстановления окислов металлов водородом, этиловым и изоэтиловым спиртами и диссоциации карбонатов.

О существовании подобных зависимостей для реакций хлорирования окислов металлов сведений не имеется. Поэтому мы попытались найти линейную зависимость между температурами начала хлорирования окислов газообразным хлором с энтальпией и изобарным потенциалом образования окислов.

Температуры начала хлорирования окислов определялись методом термографии с применением описанной нами методики термографического анализа систем твердое тело — газ, фильтрующийся через слой исследуемого материала [7]. Для опытов использовались х. ч. и ч. д. а., окислы металлов и хлор, очищенный от примесей хлористого водорода. Кривые нагревания записывались на установке ФПК-64 со скоростью нагрева $10^\circ/\text{мин}$.

Таблица 1

Температуры начала хлорирования окислов металлов хлором, энтальпии и изобарные потенциалы их образования

| Окисел металла | Температура н. х., °C | $-\Delta H_{298}^{\circ}$ | $-\Delta Z_{298}^{\circ}$ | Окисел металла | Температура н. х., °C | $-\Delta H_{298}^{\circ}$ | $-\Delta Z_{298}^{\circ}$ |
|--------------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | ккал | ккал | | | ккал | ккал |
| | | г-экв | г-экв | | | г-экв | г-экв |
| MgO | 570 | 71,8 | 70,8 | Fe ₂ O ₃ | 610 | 32,7 | 29,5 |
| CaO | 280 | 75,7 | 72,2 | Co ₃ O ₄ | 485 | 36,1 | 30,4 |
| SrO | 490 | 70,5 | 67,9 | NiO | 460 | 28,8 | 25,9 |
| BaO | 580 | 66,5 | 63,1 | CuO | 425 | 18,6 | 15,2 |
| Sc ₂ O ₃ | 1210 | 69,4 | 64,8 | Cu ₂ O | 175 | 20,0 | 17,0 |
| Y ₂ O ₃ | 590 | 70,0 | 66,5 | ZnO | 460 | 41,6 | 38,0 |
| La ₂ O ₃ | 250 | 71,3 | 67,9 | CdO | 280 | 29,5 | 26,9 |
| TiO ₂ | 860 | 55,1 | 54,4 | HgO | 20 | 10,8 | 7,0 |
| V ₂ O ₅ | 470 | 37,2 | 34,4 | Ga ₂ O ₃ | 700 | 42,7 | 39,1 |
| Nb ₂ O ₅ | 920 | 45,4 | 42,3 | In ₂ O ₃ | 610 | 36,9 | 33,2 |
| Ta ₂ O ₅ | 1200 | 48,9 | 45,9 | Tl ₂ O ₃ | 305 | 14,0 | 10,5 |
| Cr ₂ O ₃ | 695 | 45,0 | 42,0 | GeO ₂ | 900 | 32,2 | 29,7 |
| MnO ₂ | 420 | 62,1 | 55,7 | SnO ₂ | 710 | 34,7 | 31,0 |
| | | | | PbO ₂ | 250 | 33,0 | 29,1 |

В табл. 1 приведены температуры начала хлорирования (т. н. х.) для 27 окислов металлов 1—5-й групп и остальных металлов IV периода (исключая калий) периодической таблицы элементов, а также эн-

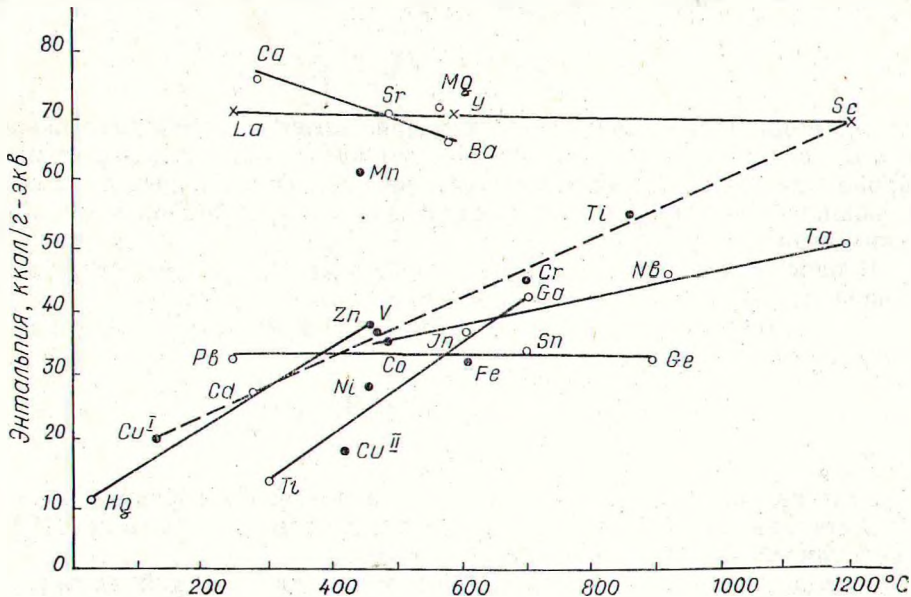


Рис. 1. Взаимосвязь между температурами начала хлорирования и ΔH_{298}° образования окислов.

тальпии и изобарные потенциалы образования окислов, заимствованные из справочной литературы [8—10]. На рис. 1 для каждого из окислов нанесены точки с соответствующими координатами т. н. х. и ΔH_{298}° , а на рис. 2 — т. н. х. и ΔZ_{298}° .

Анализ полученных данных приводит к следующим выводам. У окислов металлов, в которых металлы — элементы одной подгруппы, являющиеся полными аналогами, наблюдается прямая зависимость, связывающая т. н. х. с ΔH_{298}° и ΔZ_{298}° .

Это хорошо иллюстрируется на примерах следующих групп окислов:
 $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$, $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Ta}_2\text{O}_5$,
 $\text{ZnO} - \text{CdO} - \text{HgO}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$ и $\text{GeO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{PbO}_2$.

Для окислов металлов одного периода удовлетворительное совмещение соответствующих точек на одной прямой имеет место только для d -элементов, когда валентность металла в окисле отвечает номеру группы.

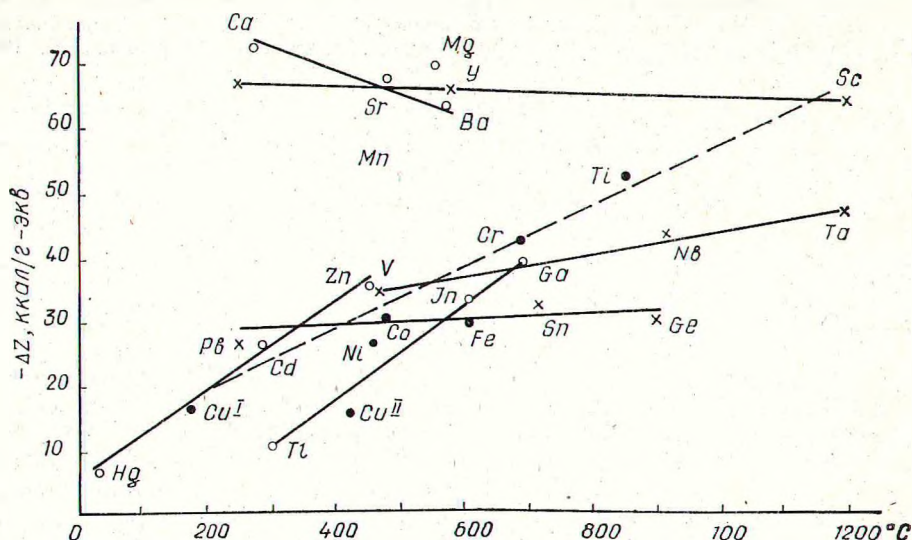


Рис. 2. Взаимосвязь между температурами начала хлорирования и ΔZ°_{298} образования окислов.

Примером этого служат окислы скандия, титана, ванадия, цинка и меди (пунктирные прямые).

Следует отметить, что связь т. н. х. с ΔH°_{298} и ΔZ°_{298} в подгруппах окислов неодинакова. Так, у окислов подгруппы кальция т. н. х. растет с увеличением ΔH°_{298} и ΔZ°_{298} , у подгрупп скандия, цинка, галлия и германия с уменьшением этих величин т. н. х. возрастает, а у окислов подгруппы ванадия имеет место обратная зависимость. Все это обусловлено природой окисла, строением электронной оболочки металла в нем и составом образующихся в результате реакции хлоридов (см. рис. 2).

Обнаруженные закономерности могут быть использованы для определения т. н. х. неизученных окислов. В частности, при разработке способа извлечения радия из некоторых промышленных продуктов необходимо было знать т. н. х. окиси радия. Пользуясь зависимостью т. н. х. и ΔH°_{298} в ряду окислов подгруппы кальция, мы по известной величине энтальпии окиси радия определили т. н. х., равную 710° .

Выводы

1. Методом термографии определены температуры начала хлорирования 27 окислов металлов 2—5-й групп и остальных металлов IV периода периодической таблицы элементов.

2. Установлена прямая зависимость температур начала хлорирования от ΔH°_{298} и ΔZ°_{298} у окислов металлов всех подгрупп (полных аналогов) и у d -элементов в периоде, когда валентность металла в окисле отвечает номеру группы.

Литература

- [1] В. В. Болдырев. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск, 1956. [2] М. Х. Карапетьянц. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., 1965. [3] М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Изд. 2-е. М. 1953. [4] В. А. Комаров. Уч. зап. Ленингр. ун-та, сер. хим., 13 (1953). [5] В. А. Комаров. Уч. зап. Ленингр. ун-та, сер. хим., 13 (1953). [6] В. А. Киреев, ЖФХ, 28 (1954) [7] А. Н. Кетов, В. В. Печковский. В сб.: Физико-химический анализ. Новосибирск, 1963. [8] У. Д. Верягин, В. П. Маширов, Н. Г. Рябов, В. И. Тарасоз, Б. Д. Рогозкин, И. Б. Лоробов. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., 1965. [9] К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., 1965. [10] А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М., 1963.