

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 изопропановым 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	$-\Delta H^{\circ}_{298}$	$-\Delta Z^{\circ}_{298}$	Окисел металла	Температура н. х., °C	$-\Delta H^{\circ}_{298}$	$-\Delta Z^{\circ}_{298}$
		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-

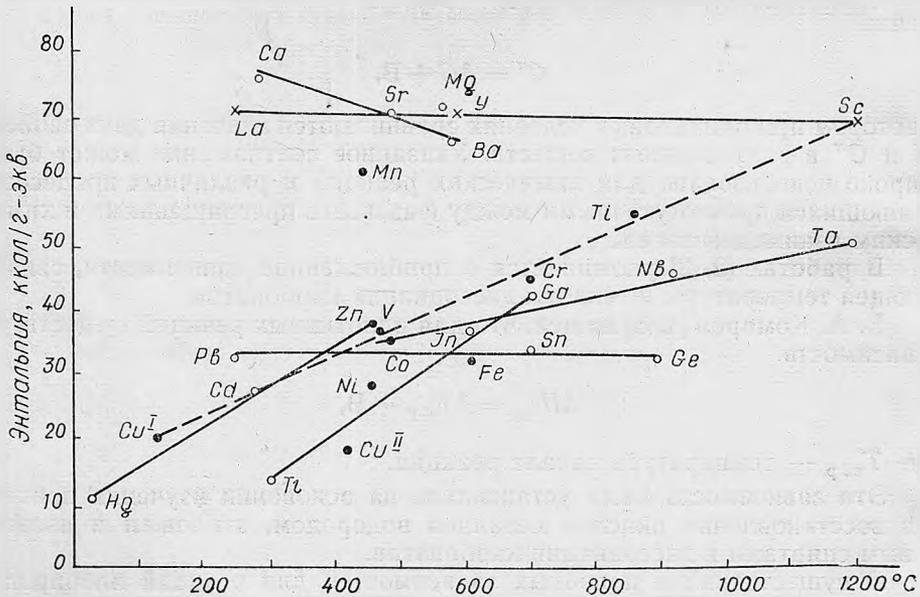
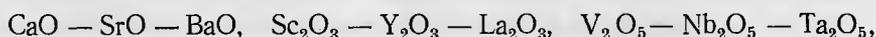


Рис. 1. Взаимосвязь между температурами начала хлорирования и ΔH°_{298} образования окислов.

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:



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.

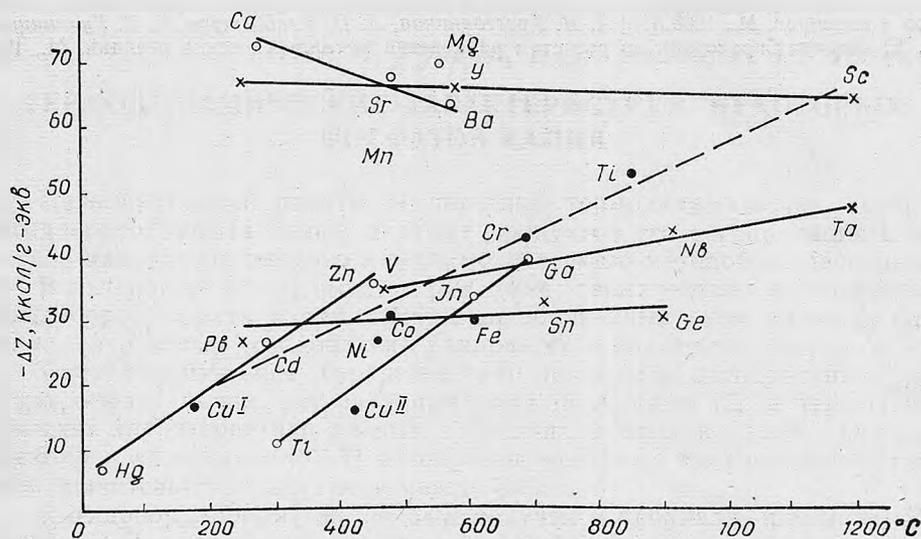


Рис. 2. Взаимосвязь между температурами начала хлорирования и ΔZ°_{298} образования окислов.

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. Верятин, В. П. Маширов, Н. Г. Рябов, В. И. Тарасов, Б. Д. Рогозкин, И. Б. Куробов. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., 1965. [9] К. Е. Сикс, 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.