

РЕЗУЛЬТАТЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО  
ИССЛЕДОВАНИЯ ХЛОРИДОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

Исследования последних лет показали, что молекулярный состав парогазовой фазы многих неорганических соединений и систем на их основе значительно сложнее и многообразнее, чем представлялось ранее.

С этих позиций значительный интерес представляют галогениды металлов, в частности хлориды, обладающие достаточной термической стойкостью и высокой летучестью.

Проведенное систематическое масс-спектральное исследование хлоридов 3d-элементов показало, что процессы парообразования сопровождаются полимеризацией (чаще димеризацией) и диспропорционированием с переходом в пар нескольких молекулярных форм.

Таблица 1. Масс-спектры и состав паровой фазы

| Соединение      | Масс-спектр   |
|-----------------|---|
| $\text{ScCl}_3$ | $\text{Sc}^+$ , $\text{ScCl}^+$ , $\text{ScCl}_2^+$ , $\text{ScCl}_3^+$ , $\text{Sc}_2\text{Cl}_5^+$ , $\text{Sc}_3\text{Cl}_8^+$ |
| $\text{TiCl}_2$ | $\text{Ti}^+$ , $\text{TiCl}^+$ , $\text{TiCl}_2^+$ , $\text{TiCl}_3^+$ , $\text{TiCl}_4^+$                                       |
| $\text{VCl}_3$  | $\text{V}^+$ , $\text{VCl}^+$ , $\text{VCl}_2^+$ , $\text{VCl}_3^+$ , $\text{VCl}_4^+$  |
| $\text{VCl}_2$  | $\text{V}^+$ , $\text{VCl}^+$ , $\text{VCl}_2^+$ , $\text{VCl}_3^+$   |
| $\text{CrCl}_2$ | $\text{Cr}^+$ , $\text{CrCl}^+$ , $\text{CrCl}_2^+$ , $\text{Cr}_2\text{Cl}_3^+$ , $\text{Cr}_3\text{Cl}_3^+$                     |
| $\text{MnCl}_2$ | $\text{Mn}^+$ , $\text{MnCl}^+$ , $\text{MnCl}_2^+$ , $\text{Mn}_2\text{Cl}_3^+$  |
| $\text{FeCl}_2$ | $\text{Fe}^+$ , $\text{FeCl}^+$ , $\text{FeCl}_2^+$ , $\text{Fe}_2\text{Cl}_3^+$  |
| $\text{CoCl}_2$ | $\text{Co}^+$ , $\text{CoCl}^+$ , $\text{CoCl}_2^+$ , $\text{Co}_2\text{Cl}_3^+$  |
| $\text{NiCl}_2$ | $\text{Ni}^+$ , $\text{NiCl}^+$ , $\text{NiCl}_2^+$   |
| $\text{ZnCl}_2$ | $\text{Zn}^+$ , $\text{ZnCl}^+$ , $\text{ZnCl}_2^+$ , $\text{Zn}_2\text{Cl}_3^+$  |

В табл. 1 приведены масс-спектры и состав паровой фазы хлоридов элементов первой вставной декады. Как следует из данных табл. 1, паровая фаза  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$  содержит димерные молекулы. В случае трихлорида скандия и дихлорида хрома паровая фаза имеет более сложный состав, наряду с димерными молекулами содержится незначительное количество тримера.

Масс-спектрометрическое исследование низших хлоридов титана и ванадия показало, что в эффузионном интервале измерений происходит диспропорционирование исследуемых соединений. Дихлорид титана диспропорционирует на  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$  и металл, дихлорид ванадия – на трихлорид и металл.

С использованием ряда методических примеров расшифровки масс-спектров со сложным составом пара: применением одно-температурной двойной эффузионной ячейки, снятием температурных зависимостей ионных токов при различной энергии иони-

хлоридов 3d-элементов

| Состав паровой фазы |
|---------------------|
|---------------------|

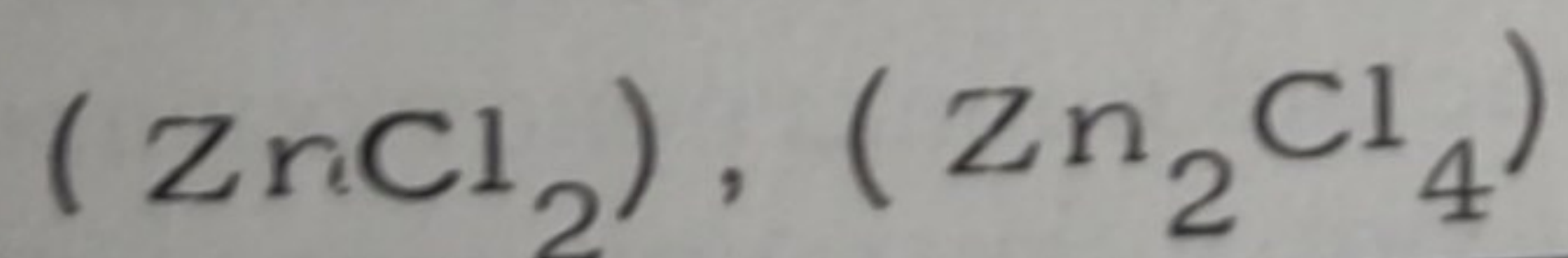
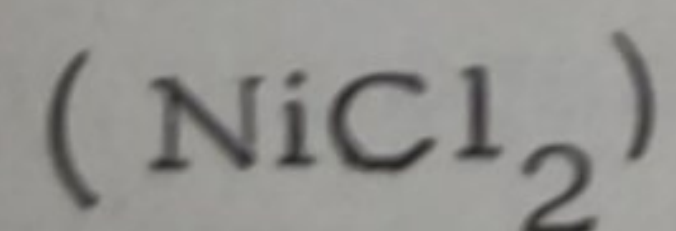
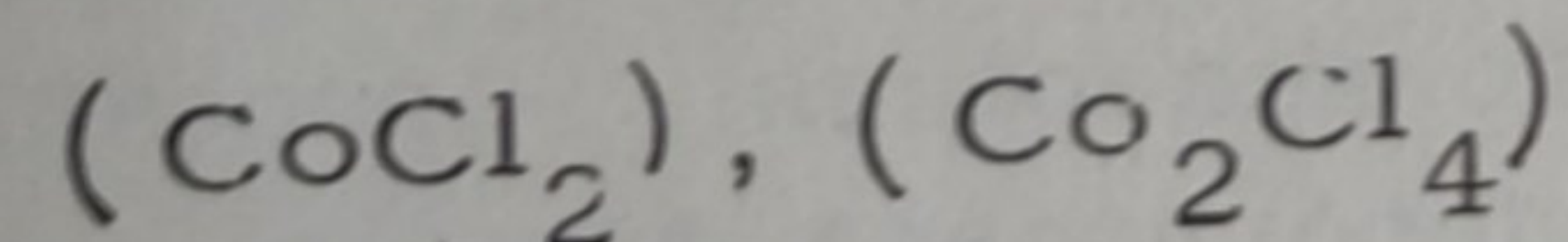
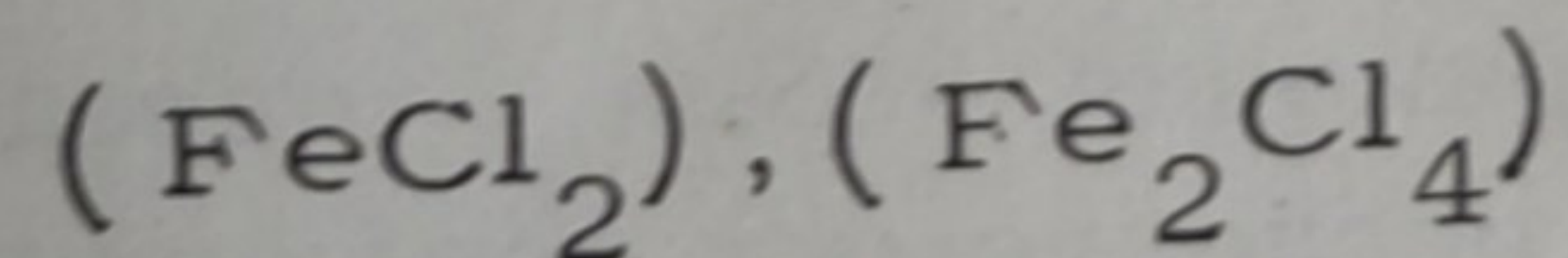
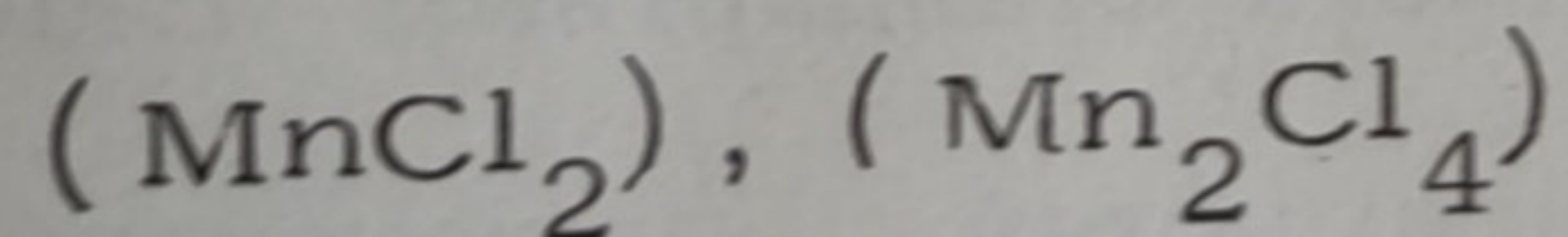
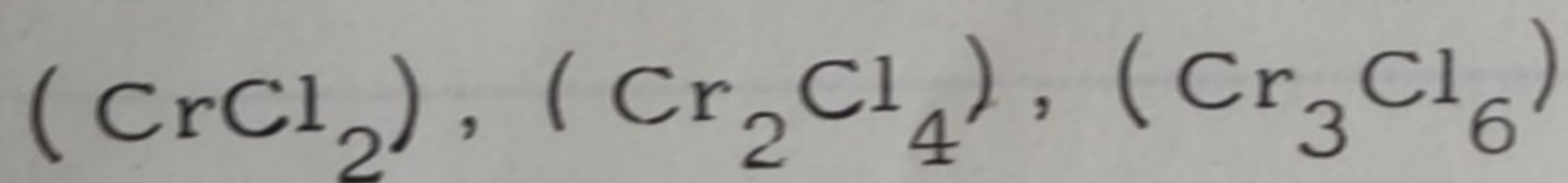
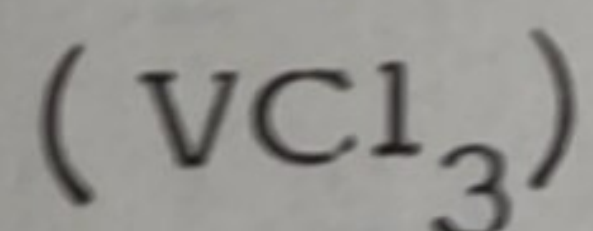
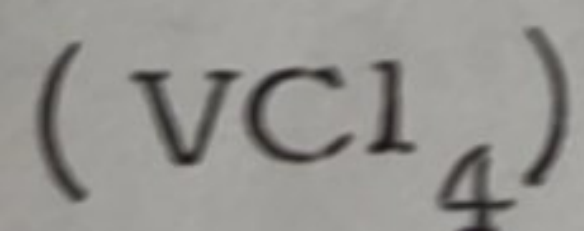
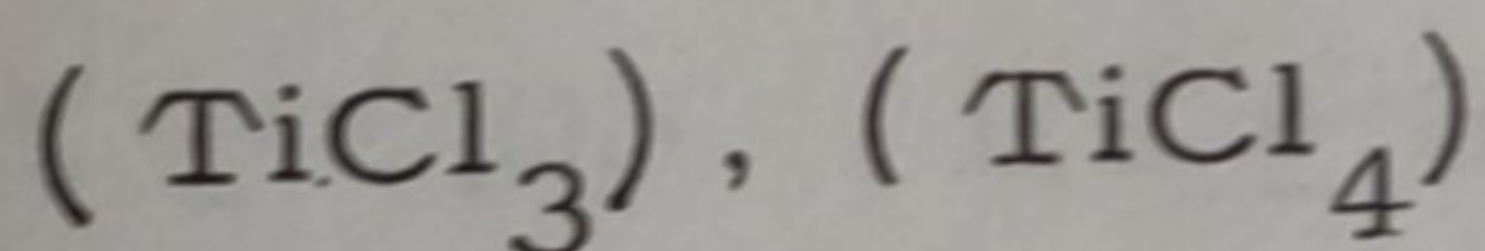
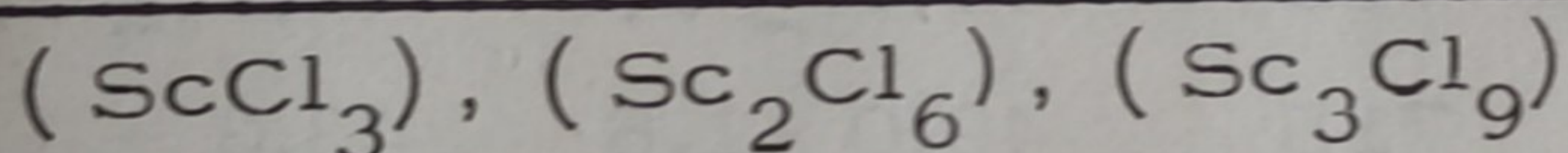


Таблица 2. Термодинамические характеристики процессов первой вставной декады

| Процесс                        | $T, K_{\text{ср}}$ | $\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал/моль | $\Delta S_{298}^{\circ}$ , э. е. |
|--------------------------------|--------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| $[ScCl_3] = (ScCl_3)$          | 870                | $62,3 \pm 1,9$                       | $54,5 \pm 3,2$                   |
| $2[ScCl_3] = (ScCl_6)$         | 870                | $76,5 \pm 2,4$                       | $70,1 \pm 4,2$                   |
| $2[TiCl_2] = (TiCl_4) + [Ti]$  | 710                | $49,1 \pm 2,2$                       | $43,8 \pm 2,5$                   |
| $3[TiCl_2] = 2(TiCl_3) + [Ti]$ | 710                | $95,0 \pm 3,1$                       | $88,5 \pm 3,4$                   |
| $2[VCl_3] = (VCl_4) + [VCl_2]$ | 634                | $47,1 \pm 1,0$                       | $53,5 \pm 1,4$                   |
| $3[VCl_2] = 2(VCl_3) + [V]$    | 1040               | $158,1 \pm 2,6$                      | $110,1 \pm 3,1$                  |
| $[CrCl_2] = (CrCl_2)$          | 980                | $61 \pm 2$                           | $44 \pm 2$                       |
| $2[CrCl_2] = (Cr_2Cl_4)$       | 980                | $69 \pm 2$                           | $46 \pm 2$                       |
| $[MnCl_2] = (MnCl_2)$          | 789                | $55,3 \pm 1,7$                       | $45,7 \pm 1,8$                   |
| $[FeCl_2] = (FeCl_2)$          | 715                | $49,0 \pm 1,6$                       | $43,3 \pm 1,7$                   |
| $2[FeCl_2] = (Fe_2Cl_4)$       | 715                | $65,6 \pm 2,1$                       | $60,2 \pm 2,3$                   |
| $[CoCl_2] = (CoCl_2)$          | 808                | $52,4 \pm 1,8$                       | $44,8 \pm 2,1$                   |
| $[NiCl_2] = (NiCl_2)$          | 826                | $53,5 \pm 1,3$                       | $44,4 \pm 1,0$                   |
| $[ZnCl_2] = (ZnCl_2)$          | 510                | $32,2 \pm 1,2$                       | $36,2 \pm 1,0$                   |

Примечание.  $x$  – приведенные к стандартным условиям, зирующих электронов, снятием зависимостей интенсивностей ионных токов от ионизирующего напряжения – был определен относительный состав паровой фазы исследуемых соединений.

Методом полного изотермического испарения рассчитаны парциальные давления компонентов парогазовой фазы.

На основании сведений о составе и давлении паровой фазы, наклонов температурных зависимостей интенсивных ионных токов были рассчитаны термодинамические характеристики процессов сублимации, диспропорционирования и димеризации хлоридов  $3d$ -элементов, приведенные в табл. 2, которые сравниваются с некоторыми литературными данными.

сублимации и диспропорционирования хлоридов элементов

| lg P = A - $\frac{B}{T}$<br>(мм. рт. ст.) |       | Литературные данные   |                               |                           |             |
|---|-------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------|
|   |       | T,<br>K <sub>ср</sub> | $\Delta H_T^0$ ,<br>ккал/моль | $\Delta S_T^0$ ,<br>э. е. | ССЫЛ-<br>КА |
| A   | B     |                       |                               |                           |             |
| 12,88                                     | 12616 | 1238                  | 59                            | 50                        | x[1]        |
| 15,35                                     | 15220 | 1238                  | 73                            | 64                        | [1]         |
| 11,29                                     | 10183 | 1150                  | 53,5 ± 1,4                    | 38,5 ± 1,8                | x[2]        |
| 11,50                                     | 9881  | 1150                  | 103,1 ± 1,9                   | 83,8 ± 2,8                | [2]         |
| 13,86                                     | 9990  | 798                   | 38 ± 1                        | 39,6 ± 0,5                | [3]         |
| 13,25                                     | 16300 | -                     | -                             | -                         | -           |
| 11,69                                     | 13114 | -                     | -                             | -                         | -           |
| 12,50                                     | 14695 | -                     | -                             | -                         | -           |
| 12,08                                     | 11696 | 1184                  | 40,01 ± 0,05                  | 27,2 ± 0,44               | [4]         |
| 11,60                                     | 10291 | 640                   | 44 ± 3                        | -                         | [5]         |
| 15,16                                     | 13640 | 640                   | 56 ± 3                        | -                         | [5]         |
| 11,59                                     | 10883 | 1113                  | 36,58 ± 0,35                  | 27,60 ± 0,40              | [4]         |
| 11,80                                     | 11276 | 1088                  | 54,02 ± 0,35                  | 43,46 ± 0,40              | [4]         |
| 10,39                                     | 6636  | 600                   | 33,9 ± 0,5                    | 38,5 ± 0,5                | x[6]        |

На основании сведений о составе и давлении паровой фазы, наклонов температурных зависимостей интенсивностей ионных токов были рассчитаны термодинамические характеристики процессов сублимации, диспропорционирования и димеризации хлоридов 3d-элементов, приведенные в табл. 2, которые сравниваются с некоторыми литературными данными.

Л и т е р а т у р а

1. Термодинамические свойства хлористого скандия, найденные статическим термодинамическим методом в условиях развитой реакции с кварцем / Л.Д.Поляченко, К.Н.Назаров,

Г.П.Дудчик, О.Г.Поляченко. - Тез. докл. на Седьмой все-союзн. конф. по калориметрии, 1977, с. 309-312. 2. Поляченко Л.Д., Новиков Г.И., Поляченко О.Г. Термодинамическое исследование дихлорида титана. - ЖНХ, 1969, т. 14, с. 867-868. 3. Оранская М.А., Лебедев Ю.С., Перфилова И.Л. О диспропорционировании трихлорида ванадия. - ЖНХ, 1961, т. 6, вып. 2, с. 252-260. 4. Орехова С.Е. Термодинамическое исследование парообразных комплексных хлоридов некоторых элементов реакции вставной декады: Автореф. канд. дис. - Минск, 1972. 5. Schoonmaker R.C., Porter R.F. Mass spectrometric and thermodynamic study of ferrons chloride vapor. - J. Chem. Phys., 1958, 29, №1, p. 116-120. 6. Поляченко О.Г., Комшилова О.Н. Цирман Г.А. Об устойчивости газообразного субхлорида цинка. - ЖНХ, 1969, т. 14, №7, с. 1117-1118.