

546
H23

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. С.М.КИРОВА

На правах рукописи

НОВИКОВА ДАРИСА НИКОЛАЕВНА

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ХЛОРИДОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

М и н с к - 1 9 7 8

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор Новиков Г.И.

кандидат химических наук, доцент Ратьковский И.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Поляченко О.Г.

доктор химических наук, старший научный сотрудник Сидоров Л.Н.

Ведущая организация - Титана НИИ титано-магниевого комбината (г.Запорожье).

Защита состоится "7" февраля 1979 г. в 10 часов на заседании специализированного совета К-056.01.03 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова (220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им. С.М.Кирова.

Автореферат разослан "28" декабря 1978 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

/ДЗЮБА Е.Д./

546
H73

5153

Актуальность работы. Значительный интерес к исследованию галогенидных систем, включающих хлориды элементов первой вставной декады, связан с практическими потребностями развития методов получения этих металлов в чистом виде, а также совершенствованием технологических процессов комплексной переработки руд, содержащих редкие и цветные металлы. Практика показывает, что наиболее перспективными способами получения металлов требуемого качества являются методы хлорной металлургии, такие как металлотермическое восстановление, электролиз расплавов и термическое разложение соответствующих галогенидов. Индивидуальные хлориды металлов являются промежуточными продуктами в этих процессах, при высоких температурах они образуют большое количество комплексных, полимерных и других сложных соединений. Важная роль в количественном описании высокотемпературных процессов с участием парообразных галогенидов принадлежит химической термодинамике. Поэтому особый интерес проявляется к изучению термодинамических свойств компонентов парогазовой фазы, к получению надежных справочных данных по термодинамическим характеристикам хлоридов.

Изучение химизма высокотемпературных процессов широких плеяд соединений представляется важным и с научно-познавательной точки зрения, для накопления и систематизации знаний о свойствах этих соединений, их изменении по группе или периоду, и может служить основой для обнаружения новых явлений и закономерностей.

Однако значительные экспериментальные трудности, возникающие при определении термодинамических характеристик парообразных галогенидов при высоких температурах, предопределили тот факт, что имеющиеся экспериментальные данные в случае сложного состава пара довольно неясны, нередко получены с недостаточно высокой точностью, а иногда и просто ошибочны.

Цель работы. Изучить химизм высокотемпературных процессов с участием хлоридов 3d-элементов, используя один из современных методов исследования - высокотемпературную масс-спектрометрию. Получить новые экспериментальные термодинамические данные для процессов парообразования, диспропорционирования и ассоциации в паре исследуемых соединений. Систематизировать полученные результаты и выявить общие закономерности в парообразовании хлоридов элементов первой вставной

БИБЛИОТЕКА ИМ. С. М. КИРОВА

декады.

Научная новизна. Впервые масс-спектрометрическим методом изучены процессы парообразования трихлорида скандия. Проведена расшифровка масс-спектра и определен относительный состав паровой фазы. Получены термодинамические характеристики процесса сублимации $ScCl_3$ в виде мономера и димера.

Впервые изучены масс-спектры низших хлоридов титана и ванадия. Установлено, что в эффузионном интервале измерений, происходит диспропорционирование исследуемых веществ с переходом в пар нескольких молекулярных форм. Найдены термодинамические характеристики изученных равновесий.

Расширен температурный диапазон исследований дихлоридов марганца, железа, кобальта и никеля. Уточнены и дополнены термодинамические характеристики процессов парообразования.

Полученные экспериментальные данные подтвердили существование взаимосвязи между процессами сублимации, полимеризации, диспропорционирования и комплексообразования в паровой фазе. Показано, что различная концентрация димерных молекул хлоридов 3d-элементов, является результатом конкуренции двух процессов: диссоциации димерных и сублимации мономерных молекул. Отмеченная коррелятивная связь между процессами сублимации, димеризации и комплексообразования, позволила провести оценку устойчивости неизученных димерных молекул. Обсужден вопрос о стабилизации и дестабилизации хлоридов титана, ванадия и хрома в паровой фазе при диспропорционировании по степеням окисления.

Практическое значение. Полученные экспериментальные термодинамические данные могут быть рекомендованы для включения в справочные издания по термодинамическим свойствам веществ и использованы для выбора оптимальных условий эксперимента при дальнейших термодинамических, структурных и спектроскопических исследованиях. Полученные результаты могут служить основой расчета разнообразных технологических процессов, протекающих с участием хлоридов элементов первой вставной декады: в металлургии редких и цветных металлов, для получения оптических, жаростойких, полупроводниковых и других специальных материалов.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 6 работ. Сделаны доклады на II конференции молодых исследователей и специалистов по производству титана

и магния (Запорожье, 1974 г.), на Межвузовском совещании по химии редкоземельных элементов (Саратов, 1975 г.), на УИ Межотраслевой научно-технической конференции молодых ученых и специалистов "Технология получения, исследование свойств, применения редких металлов, их соединений и полупроводниковых материалов" (Москва, 1976 г.), на научно-технических конференциях БТИ им. С.М.Кирова 1974-1977 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и приложения. В первой главе рассмотрены основные особенности эффузионного метода Кнудсена в сочетании с масс-спектральным исследованием парогазовой фазы неорганических веществ. Приведены способы обработки результатов масс-спектральных измерений. Вторая глава посвящена методам синтеза и идентификации исследуемых соединений. В третьей главе приведены экспериментальные результаты исследования состава и измерения давления пара хлоридов $3d$ -элементов, а также результаты расчетов термодинамических характеристик процессов парообразования исследуемых соединений. Четвертая глава содержит обсуждение полученных результатов и выводы.

Объем диссертации составляет 177 страниц машинописного текста и включает 43 таблицы и 28 рисунков. Список литературы состоит из 122 наименований.

Аппаратура и методика эксперимента. В качестве основного экспериментального метода в работе был использован масс-спектрометрический метод, позволяющий идентифицировать состав парогазовой фазы и получать достаточно надежные данные по давлению пара.

Работа выполнена на серийном масс-спектрометре МИ-1305, переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований.

Изучение образцов проводилось с использованием одинарных молибденовых эффузионных ячеек с отношением площади испарения к площади эффузионного отверстия не менее 100:1. Аналогичные параметры имели, соединенные узким каналом двоянные эффузионные ячейки, предназначенные для расшифровки масс-спектров. Тетракамерная система эффузионных ячеек с различными диаметрами эффузионных отверстий использовалась для определения степени отклонения измеряемого давления от равно весного.

Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой с точностью $\pm 1^\circ$.

Работа проводилась при ускоряющем напряжении 2 и 3 кВ, энергии ионизирующих электронов 70 эв (за исключением экспериментов по получению зависимостей интенсивностей ионных токов от ионизирующего напряжения и снятию температурных зависимостей интенсивностей ионных токов при различной энергии ионизирующих электронов) и токе эмиссии катода 0,5-1 ма.

Для расшифровки масс-спектров паров хлоридов 3 d-элементов, содержащих ассоциаты со взаимным наложением масс-спектров двух типов молекул, был использован однотемпературный вариант двойной эффузионной ячейки. Последовательное измерение ионных токов при ионизации молекулярных пучков, отвечающих насыщенному и ненасыщенному пару, позволяет рассчитать коэффициенты масс-спектров. Для систем, содержащих в паре мономер и димер, коэффициенты масс-спектров $\alpha_{k,2}$ имеют вид:

$$\alpha_{k,2} = \frac{I_k}{I_{2,2}} \cdot \frac{1 - \tau_k \cdot \tau_2^{\frac{1}{2}}}{1 - \tau_2^{\frac{1}{2}}} = \frac{I_k}{I_{2,2}} \cdot \theta_{k,2}, \quad (1)$$

где I_k - интенсивность ионного тока k-го иона;
 $I_{2,2}$ - интенсивность ионного тока, соответствующего димеру, неперекрывающаяся линия в масс-спектре;
 τ_k, τ_2 - отношения интенсивностей ионных токов I_k и $I_{2,2}$ из камер с ненасыщенным и насыщенным паром;
 $\theta_{k,2}$ - доля димера в суммарной интенсивности ионного тока I_k .

Отношения парциальных давлений димера и мономера были рассчитаны по уравнению:

$$\sqrt{2} \frac{P_A}{P_M} + 1 = \left(\frac{S_A}{S_M} + 1 \right) \left(\tau_2^{\frac{1}{2}} + \sqrt{2} \frac{P_A}{P_M} \cdot \tau_2 \right), \quad (2)$$

где $\frac{S_A}{S_M}$ - отношение проводимости отверстий, найденное из опыта с калибровочным веществом CsI, для которого известно соотношение $\frac{P_A}{P_M}$.

Отношение давлений димера к мономеру определялось также по уравнению:

$$\frac{P_A}{P_M} = \frac{\sum I_A}{\sum I_M} \cdot \frac{\sigma_M}{\sigma_A}. \quad (3)$$

Отношение сечений ионизации мономерных и димерных молекул, согласно правилу аддитивности сечений ионизации, принималось равным 0,5.

Для определения парциальных давлений компонентов паровой фазы были проведены опыты по полному изотермическому испарению навески препарата. Измеренные скорости эффузии совместно с данными о составе пара были использованы для расчета парциальных давлений мономеров:

$$P_n = Q \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \cdot \left(1 + \sqrt{2} \frac{P_A}{P_n}\right)^{-1} \quad (4)$$

где Q - суммарная скорость эффузии ($\frac{g}{cm^2 \cdot сек}$);
 M - молекулярный вес мономера.

Трихлорид скандия. В масс-спектре пара трихлорида скандия при средней температуре 870 К были зарегистрированы ионные токи Sc^+ , $ScCl^+$, $ScCl_2^+$, $ScCl_3^+$, $Sc_2Cl_5^+$, а также незначительные по интенсивности ионные токи $Sc_2Cl_7^+$ и $Sc_3Cl_9^+$, приведенные в табл. I. Из масс-спектров следует, что в насыщенном паре трихлорида скандия содержатся полимерные молекулы вплоть до тримеров.

Таблица I
 масс-спектр пара трихлорида скандия

Ион	Относительная интенсивность	Потенциал появления(эВ)	Наклон температурной зависимости
Sc^+	56	-	$61,2 \pm 0,9$
$ScCl^+$	80	$12,7 \pm 0,5$	$64,1 \pm 1,1$
$ScCl_2^+$	180	$11,2 \pm 0,5$	$60,8 \pm 1,0$
$ScCl_3^+$	42	$11,1 \pm 0,5$	$57,7 \pm 0,8$
$Sc_2Cl_5^+$	100	$10,9 \pm 0,5$	$69,6 \pm 0,7$
$Sc_3Cl_9^+$	0,1	-	-

Примечание. Здесь и далее относительные интенсивности приведены с учетом изотопного состава элементов.

Для установления природы наблюдаемых ионов получены зависимости интенсивности ионных токов от энергии ионизирующих электронов, а также проведены опыты с двойной эффузионной ячейкой. На кривой зависимости интенсивности ионного тока $ScCl_3^+$ отсутствуют какие-либо особенности, отражающие двойственный характер образования данного иона. Методом линейной

экстраполяции прямолинейного участка кривой на нулевое значение интенсивности ионного тока определены потенциалы появления, приведенные в табл. I.

При расшифровке масс-спектра пара трихлорида скандия были получены просуммированные по всем изотопным разновидностям значения коэффициентов масс-спектра $\alpha_{k,2}$ и величины $\beta_{k,2}$, выражающие долю димера в суммарной интенсивности ионного тока I_k , приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расшифровки масс-спектра насыщенного пара трихлорида скандия (880)

$\alpha_{k,2}; \beta_{k,2}$	Sc^+	$ScCl^+$	$ScCl_2^+$	$ScCl_3^+$	$Sc_2Cl_3^+$
$\beta_{k,2}$	$0,11 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,02$	$-0,08 \pm 0,03$	1,000
$\alpha_{k,2}$	$0,06 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,04$	$-0,03 \pm 0,01$	-

Анализ полученных результатов позволил сделать следующие выводы о происхождении ионов в масс-спектре пара трихлорида скандия: ион $ScCl_3^+$ является молекулярным, ионы Sc^+ , $ScCl^+$ и $ScCl_2^+$ образуются при фрагментации под действием электронного удара как мономерных, так и димерных молекул. Димер вносит существенный вклад в ионный ток $I_{ScCl_2^+}$, вклад димера в суммарную интенсивность ионных токов I_{Sc^+} и $I_{ScCl_2^+}$ незначителен. Как следует из данных табл. I, содержание тримера в насыщенном паре невелико, поэтому можно пренебречь вкладом тримера в ионные токи мономера и димера и коэффициенты $\alpha_{k,3}$ считать равными нулю.

По уравнениям (3,4) был рассчитан относительный состав паровой фазы трихлорида скандия $\frac{P_A}{P_K} = 0,35 \pm 0,03$ ($T = 890$ K). Методом полного изотермического испарения навески вещества были определены скорости эффузии. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны парциальные давления мономера и димера и по уравнению Инграма пересчитаны на весь температурный диапазон исследований. Зависимость давления насыщенного пара $ScCl_3$ от температуры описывается уравнением:

$$\lg P = 12,88 - \frac{12616}{T} \quad (\text{мм рт.ст.}) \quad (5)$$

Аналогичная зависимость для Sc_2Cl_6 имеет вид:

$$\lg P = 15,35 - \frac{15220}{T} \quad (\text{мм рт.ст.}) \quad (6)$$

На основании полученной информации о составе и давлении насыщенного пара и наклонов температурных зависимостей интенсивностей ионных токов $I_{ScCl_3^+}$ и $I_{Sc_2Cl_6^+}$, соответственно, определены термодинамические характеристики процессов сублимации трихлорида скандия в виде мономера и димера, приведенные в табл.3.

Таблица 3
Термодинамические характеристики процесса сублимации трихлорида скандия

Процесс	ΔH_T° ккал моль	ΔS_T° э.е.	ΔC_P° ккал моль·град	ΔH_{298}° ккал моль	ΔS_{298}° э.е.
$[ScCl_3] = (ScCl_3)$	57,7±0,8	45,8±1,0	- 8	62,3±1,9	54,5±3,2
$2[ScCl_3] = (Sc_2Cl_6)$	69,6±0,7	57,1±0,9	-12	76,5±2,4	70,1±4,2

Теплота диссоциации газообразного димера на мономерные молекулы равна $48,1 \pm 4$ ккал/моль (298 К).

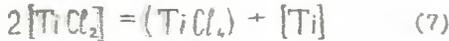
Хлориды титана и ванадия. В масс-спектре дихлорида титана при средней температуре 710 К наблюдались ионы Ti^+ , $TiCl^+$, $TiCl_2^+$, $TiCl_3^+$ и $TiCl_4^+$, в соотношениях приведенных в табл.4. Неперекрывающаяся линия ионного тока $I_{TiCl_2^+}$ свидетельствует о переходе в пар тетрахлорида титана. Для установления природы ионов Ti^+ , $TiCl^+$, $TiCl_2^+$ и $TiCl_3^+$ в масс-спектре дихлорида титана были получены зависимости интенсивностей ионных токов от энергии ионизирующих электронов, определены потенциалы появления. На кривой зависимости интенсивности ионного тока $TiCl_2^+$ наблюдался излом, указывающий на двойственную природу этого иона, образующегося при ионизации тетра- и трихлоридов титана.

Таблица 4
Масс-спектр пара тетра- и дихлоридов титана

Соединение	Ti^+	$TiCl^+$	$TiCl_2^+$	$TiCl_3^+$	$TiCl_4^+$
$TiCl_4$	2	6	19	119	100
$TiCl_2$	38 (36)	30 (24)	610 (591)	487 (368)	100

В табл.4 в скобках приведены интенсивности, отвечающие ионизации ($TiCl_2$).

Анализ молекулярного состава пара и конденсированной фазы позволил сделать вывод о том, что при нагревании в глубоком вакууме в температурном диапазоне 650-770 К происходит диспропорционирование дихлорида титана:



Для установления относительного состава паровой фазы в отдельном эксперименте был получен масс-спектр тетрахлорида титана. Определение вклада тетрахлорида титана в суммарную интенсивность ионного тока $TiCl_4^+$ осуществлялось на основе полученного соотношения интенсивностей ионных токов в масс-спектре тетрахлорида титана и измеряемой интенсивности ионного тока $TiCl_2^+$ в масс-спектре дихлорида титана, табл.4. Полученные результаты позволили рассчитать относительный состав паровой фазы. Общее давление в системе определено методом полного изотермического испарения навески вещества, средний молекулярный вес насыщенного пара принимался равным 161,5 у.е.

По экспериментальным данным методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты уравнения зависимости логарифма давления пара дихлорида титана от обратной температуры. Для процесса (7) уравнение имеет вид:

$$\lg P = 11,29 - \frac{10183}{T} \quad (\text{мм рт.ст.}) \quad (9)$$

Для процесса (8) получены следующие результаты:

$$\lg P = 11,50 - \frac{9881}{T} \quad (\text{мм рт.ст.}) \quad (10)$$

Масс-спектрометрические исследования ди- и трихлоридов ванадия проводилось по аналогии с дихлоридом титана. В предварительных опытах был снят масс-спектр VCl_4 , как предполагаемого компонента паровой фазы низших хлоридов ванадия.

В масс-спектре пара трихлорида ванадия при средней температуре 634 К были зарегистрированы ионы: V^+ , VCl^+ , VCl_2^+ , VCl_3^+ и VCl_4^+ . Как следует из данных табл.5, масс-спектр

трихлорида ванадия соответствует масс-спектру VCl_4 . Следовательно, все ионы в масс-спектре VCl_3 имеют один источник образования молекулы VCl_4 , диссоциирующие под действием электронного удара. Химический анализ остатка показал, что конденсированная фаза соответствует VCl_2 . Таким образом, при нагревании в глубоком вакууме происходит процесс диспропорционирования VCl_3 по схеме:

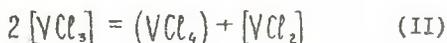


Таблица 5

Масс-спектр пара хлоридов ванадия

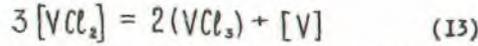
Соединение	Т К	V^+	VCl_2^+	VCl_3^+	VCl_4^+	$V_2Cl_5^+$
VCl_4	273	10	70	38	82	100
VCl_3	680	10	70	42	85	100
	1110	40	110	280	100	-
VCl_2	1080	40	120	270	100	-

Давление пара тетрахлорида ванадия в равновесии (II) удовлетворительно описывается уравнением:

$$\lg P = 13,86 - \frac{9990}{T} \quad (\text{мм рт.ст.}) \quad (I2)$$

В масс-спектре пара дихлорида ванадия при средней температуре 1040 К наблюдались ионы: V^+ , VCl^+ , VCl_2^+ и VCl_3^+ , в соотношении, приведенном в табл.5. Наличие в масс-спектре пара VCl_2 ионного тока VCl_3^+ свидетельствует о переходе в паровую фазу молекул того же состава. Для установления молекулярных предшественников ионов в масс-спектре VCl_2 были получены зависимости интенсивностей ионных токов от энергии ионизирующих электронов и определены потенциалы появления. А также сняты температурные зависимости основных ионных токов при различной энергии ионизирующих электронов. На кривой зависимости интенсивности ионного тока VCl_2^+ отсутствуют изломы, отражающие наличие нескольких процессов образования. Наклоны температурных зависимостей ионных токов в масс-спектре VCl_2 одинаковы и в среднем составляют 74 ккал/моль. Это свидетельствует о единой природе образования ионов в масс-спектре VCl_2 . Следовательно, в диффузионном интервале изме-

рений VCl_2 диспропорционирует по схеме:



Давление пара трихлорида ванадия удовлетворительно описывается уравнением:

$$\lg P = 13,25 - \frac{16300}{T} \quad (\text{мм рт.ст.}) \quad (14)$$

В табл.6 приведены рассчитанные на основании экспериментальных данных термодинамические характеристики процессов диспропорционирования низших хлоридов титана и ванадия.

Таблица 6

Термодинамические характеристики процессов диспропорционирования хлоридов титана и ванадия.

Процесс	ΔH_T°	ΔS_T°	ΔC_p°	ΔH_{298}°	ΔS_{298}°
	ккал	э.е.	кал моль·град	ккал	э.е.
$2[TiCl_2] - (TiCl_3) - [Ti]$	$46,6 \pm 1,6$	$38,5 \pm 1,3$	- 6	$49,1 \pm 2,2$	$43,8 \pm 2,5$
$3[TiCl_2] - 2(TiCl_3) - [Ti]$	$90,4 \pm 2,4$	$78,8 \pm 2,0$	-11	$95,0 \pm 3,1$	$88,5 \pm 3,4$
$2[VCl_2] - (VCl_3) - [V]$	$45,7 \pm 0,8$	$50,2 \pm 0,9$	- 4	$47,1 \pm 1,0$	$53,5 \pm 1,4$
$3[VCl_2] - 2(VCl_3) - [V]$	$149,2 \pm 1,4$	$94,9 \pm 1,2$	-12	$158,1 \pm 2,6$	$110,1 \pm 3,1$

Дихлориды марганца, железа, кобальта, никеля и цинка. В масс-спектрах паров дихлоридов марганца, железа, кобальта и цинка были зарегистрированы ионные токи, соответствующие Me^+ , $MeCl^+$, $MeCl_2^+$ и Me_2Cl^+ . Типичные масс-спектры дихлоридов марганца, железа, кобальта, никеля и цинка приведены в табл.7.

Для установления природы наблюдаемых в масс-спектрах ионов были получены зависимости интенсивностей ионных токов от энергии ионизирующих электронов, определены потенциалы появления, а также сняты температурные зависимости основных ионных токов, табл.7. Анализ полученных экспериментальных данных позволил сделать вывод о том, что ионы Me^+ , $MeCl^+$ и $MeCl_2^+$ в масс-спектрах дихлоридов марганца, кобальта, никеля и цинка образованы, в основном, за счет ионизации мономерных молекул. В случае дихлорида железа, наблюдается заметное наложение индивидуальных масс-спектров мономерных и димерных молекул.

Таблица 7
Результаты масс-спектрометрического анализа дихлоридов марганца, железа, кобальта, никеля и цинка

Соединение	Т, К	Ион	Соотношение ионных токов	Наклон температурной зависимости		Потенциал появления (эВ ± 0,5)	Состав пара
				70 эВ	18 эВ		
$MnCl_2$	789	Mn^+	10	$52,9 \pm 2,0$	-	16,2	-
		$MnCl^+$	40	$53,4 \pm 1,1$	$53,2 \pm 1,2$	12,0	-
		$MnCl_2^+$	100	$53,5 \pm 1,2$	$53,3 \pm 1,2$	10,6	$(MnCl_2)$
		Mn_2Cl^+	0,1	-	-	-	(Mn_2Cl_2)
$FeCl_2$	715	Fe^+	6	-	-	-	-
		$FeCl^+$	40	$50,0 \pm 1,1$	$47,2 \pm 1,1$	12,8	-
		$FeCl_2^+$	100	$49,7 \pm 1,3$	$47,1 \pm 1,0$	11,2	$(FeCl_2)$
		Fe_2Cl^+	4	$63,0 \pm 1,2$	-	-	(Fe_2Cl_2)
$CoCl_2$	808	Co^+	22	$49,2 \pm 1,4$	-	16,5	-
		$CoCl^+$	80	$49,8 \pm 1,1$	$49,7 \pm 1,3$	13,1	-
		$CoCl_2^+$	100	$49,8 \pm 1,3$	$49,8 \pm 1,6$	11,4	$(CoCl_2)$
		Co_2Cl^+	0,01	-	-	-	(Co_2Cl_2)
$NiCl_2$	826	Ni^+	5	-	-	-	-
		$NiCl^+$	30	$51,4 \pm 1,0$	$51,3 \pm 1,5$	12,6	-
		$NiCl_2^+$	100	$51,5 \pm 1,1$	$51,6 \pm 1,4$	11,6	$(NiCl_2)$
$ZnCl_2$	510	$ZnCl^+$	14	$30,1 \pm 1,0$	$30,0 \pm 1,4$	13,0	-
		$ZnCl_2^+$	100	$30,5 \pm 1,0$	$30,6 \pm 1,5$	11,5	$(ZnCl_2)$
		Zn_2Cl^+	0,01	-	-	-	(Zn_2Cl_2)

Расшифровка масс-спектра и определение относительного состава насыщенного пара $FeCl_2$ проводились с использованием двойной эффузионной ячейки. Результаты расшифровки масс-спектра пара дихлорида железа приведены в табл.8.

Таблица 8

Результаты расшифровки масс-спектра дихлорида железа (760 К)

$\alpha_{k,2}; \beta_{k,2}$	Fe^+	$FeCl^+$	$FeCl_2^+$	$Fe_2Cl_3^+$
$\beta_{k,2}$	$-0,02 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,03$	1,000
$\alpha_{k,2}$	$-0,04 \pm 0,07$	$2,40 \pm 0,28$	$4,32 \pm 0,75$	-

Из данных табл.8 следует, что ионные токи $FeCl^+$ и $FeCl_2^+$ образуются при ионизации мономерных и в меньшей степени димерных молекул. Ион Fe^+ образуется преимущественно при ионизации мономера.

Данные по относительному составу пара $\frac{P_d}{P_n} = 0,12 \pm 0,03$ (760 К) и измерение скорости эффузии позволили рассчитать парциальные давления мономера и димера.

Зависимость давления насыщенного пара мономерных молекул $FeCl_2$ от температуры описывается уравнением:

$$\lg P = 11,60 - \frac{10291}{T} \quad (\text{мм рт.ст.}) \quad (15)$$

Аналогичная зависимость для давления Fe_2Cl_4 имеет вид:

$$\lg P = 15,16 - \frac{13640}{T} \quad (\text{мм рт.ст.}) \quad (16)$$

Расчитанная нами из экспериментальных данных теплота диссоциации газообразных молекул Fe_2Cl_4 составила $33,5 \pm 3$ ккал/моль (296 К).

В табл.9 приведены термодинамические характеристики процессов сублимации дихлоридов марганца, железа, кобальта, никеля и цинка.

Погрешности в определяемых экспериментально величинах коэффициентов масс-спектров, давления пара, термодинамических характеристик рассчитывались на основании теории ошибок и приведены в соответствующих таблицах.

Таблица 9

Термодинамические характеристики процессов парообразования дихлоридов марганца, железа, кобальта, никеля, цинка

Процесс	ΔH_{τ}° ккал МОЛЬ	ΔS_{τ}° э.е.	ΔC_p° кал МОЛЬ град	ΔH_{298}° ккал МОЛЬ	ΔS_{298}° э.е.
$[MnCl_2] = (MnCl_2)$	53,5±1,2	42,0±0,9	- 3,5	55,3±1,7	45,7±1,8
$[FeCl_2] = (FeCl_2)$	47,1±1,2	39,3±1,3	- 4,5	49,0±1,6	43,3±1,7
$2[FeCl_2] = (Fe_2Cl_4)$	62,4±1,3	56,2±1,3	- 4,8	65,6±2,1	60,2±2,3
$[CoCl_2] = (CoCl_2)$	49,8±1,3	39,8±1,1	- 5,0	52,4±1,8	44,8±2,1
$[NiCl_2] = (NiCl_2)$	51,6±1,1	40,8±0,6	- 3,5	53,5±1,3	44,4±1,0
$[ZnCl_2] = (ZnCl_2)$	30,4±1,0	34,4±0,8	- 3,5	32,2±1,2	36,3±1,0

На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны термодинамические характеристики газообразных мономерных и димерных молекул, табл.10.

Таблица 10

Термодинамические характеристики газообразных молекул хлоридов 3d-элементов

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал МОЛЬ	S_{298}° э.е.
$ScCl_3$	158,5 ± 2,4	84,9 ± 4,2
Sc_2Cl_6	365,1 ± 3,4	130,9 ± 6,2
$TiCl_3$	133,4 ± 3,6	79,6 ± 4,8
$TiCl_4$	192,1 ± 4,8	87,9 ± 6,5
VCl_3	85,9 ± 2,8	86,3 ± 2,0
VCl_4	128,9 ± 4,0	92,9 ± 2,5
$MnCl_2$	60,0 ± 2,0	73,9 ± 1,9
$FeCl_2$	32,9 ± 1,8	72,0 ± 2,2
Fe_2Cl_4	98,2 ± 2,3	117,6 ± 3,3
$CoCl_2$	22,6 ± 2,1	69,5 ± 2,2
$NiCl_2$	19,5 ± 1,6	70,5 ± 1,5
$ZnCl_2$	67,0 ± 1,4	62,2 ± 1,5

В работе рассмотрена взаимосвязь между процессами суолидации (испарения), ассоциации, комплексообразования и диспропорционирования по степеням окисления хлоридов элементов первой вставной декады. Полученные термодинамические характеристики устойчивости мономерных и димерных молекул, позво-

лили провести сравнение между летучестью мономерных и устойчивостью димерных молекул. Сопоставление энтальпий диссоциации газообразных димеров и энтальпии сублимации мономерных молекул дает возможность объяснить различную концентрацию димеров и ее изменение с температурой, как результат конкуренции этих процессов.

На основании полученных систематических данных по парообразованию хлоридов 3d-элементов и некоторых литературных сведений проведено сравнение термодинамических характеристик процессов сублимации и димеризации простых хлоридов с комплексобразованием этих соединений в паровой фазе. Установлено наличие коррелятивной связи между сравниваемыми процессами. Поскольку тенденция атомов и молекул к ассоциации есть явление всеобщее, то полученное корреляционное соотношение, позволяет провести оценку устойчивости неизученных газообразных димерных молекул хлоридов 3d-элементов: Ti_2Cl_4 и V_2Cl_4 . Полученные значения 36 и 34 ккал/моль свидетельствуют о возможности образования в паре достаточно устойчивых соединений.

В работе обсужден вопрос об условиях стабилизации и дестабилизации парообразных форм хлоридов титана, ванадия и хрома в отношении реакций диспропорционирования. Условием стабилизации формы $MeCl_x$ при переходе в пар является соотношение

$$\frac{\Delta H_x^\circ + \Delta H_{x-2}^\circ}{2} < \Delta H_{x-1}^\circ$$

где ΔH° - теплота сублимации соответствующего хлорида. Расчет проведенный для ди- и трихлоридов титана, ванадия и хрома показал, что формы $MeCl_3$ дестабилизируются в паровой фазе относительно процессов диспропорционирования, а формы $MeCl_2$ упрочняются, причем в ряду Ti - V - Cr тенденция дихлоридов к диспропорционированию уменьшается.

Основные результаты работы и выводы. 1. Масс-спектрометрическим методом в области температур до 1100 К и давлений до 0,1 мм рт.ст. изучен химизм высокотемпературных процессов с участием хлоридов элементов первой вставной декады. Показано, что процессы парообразования сопровождаются полимеризацией (чаще димеризацией) и диспропорционированием, с переходом в пар нескольких молекулярных форм.

2. Изучены масс-спектры трихлорида скандия, дихлоридов мар-

ганца, железа, кобальта, никеля и цинка. Установлено, что паровая фаза $MnCl_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$ состоит преимущественно из мономерных и небольшого количества димерных молекул. В случае $ScCl_3$ и $FeCl_2$, установлено наложение индивидуальных масс-спектров мономерных и димерных молекул. С помощью одно-температурного варианта двойной эффузионной ячейки проведена расшифровка масс-спектра, определен относительный состав паровой фазы и рассчитаны парциальные давления мономеров и димеров.

3. Впервые изучены масс-спектры низших хлоридов титана и ванадия. Показано, что в эффузионном интервале измерений, происходит диспропорционирование исследуемых соединений. Паровая фаза дихлорида титана соответствует три- и тетрахлоридам. При диспропорционировании VCl_2 образуется трихлорид ванадия. Конденсированная фаза соответствует металлу. Определен относительный состав паровой фазы и рассчитаны парциальные давления компонентов пара.

4. Определены температурные зависимости давления пара. Рассчитаны термодинамические характеристики процессов сублимации и диспропорционирования, а также теплоты реакций:



Определены термодинамические характеристики устойчивости мономерных и димерных молекул хлоридов 3d-элементов.

5. Рассмотрены взаимосвязь между процессами сублимации (испарения), димеризации, комплексообразования и диспропорционирования по степеням окисления хлоридов элементов первой вставной декады.

Полученные экспериментальные данные подтвердили существование соотношения между устойчивостью димерных молекул и летучестью продуктов их диссоциации. Показано, что различные концентрации димерных молекул хлоридов 3d-элементов в паровой фазе, являются результатом конкуренции двух процессов: диссоциации димерных и сублимации мономерных молекул.

Отмеченная коррелятивная связь между процессами сублимации, димеризации и комплексообразования в паре, позволило провести оценку устойчивости неизученных димерных молекул Ti_2Cl_4 и V_2Cl_4 .

Обсужден вопрос о стабилизации и дестабилизации хлоридов титана, ванадия и хрома в паровой фазе при диспропорционировании по степеням окисления. Показано, что формы $MeCl_2$,

дестабилизируются при переходе в паровую фазу, а формы $MeCl_2$ упрочняются в паре относительно диспропорционирования.

Основное содержание диссертации отражено в публикациях:

1. Ратьковский И.А., Новикова Л.Н., Прибыткова Т.А. Масс-спектрометрическое исследование трихлорида скандия. - "И. физ. химии", 1974, т.48, вып.10, с.2615, деп. №1624-74.
2. Ратьковский И.А., Новикова Л.Н., Прибыткова Т.А. О полимеризации трихлорида скандия в паровой фазе. В сб. "Химия и химическая технология", Минск, "Высшая школа", 1975, вып.7, с.19-25.
3. Ратьковский И.А., Новикова Л.Н., Орехова С.Е., Крисько Л.Я., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование ди-хлоридов Mn , Fe , Co и Ni . - "Изв. вузов. Химия и хим. технол.", 1976, т.19, вып.3, с.407-411.
4. Новикова Л.Н., Ратьковский И.А., Крисько Л.Я., Рокашевич Е.М. Масс-спектрометрическое исследование состава пара тетрахлорида ванадия. - "Весці АН БССР. Сер.хімічных навук", 1976, №1, с.122-124.
5. Ратьковский И.А., Новикова Л.Н., Крисько Л.Я., Рокашевич Е.М. Масс-спектрометрическое исследование хлоридов ванадия. - "И. физ. химии", 1976, т.50, вып.2, с.520-522.
6. Новикова Л.Н., Ратьковский И.А., Новиков Г.И. Масс-спектрометрическое исследование ди- и трихлоридов ванадия. VI Межотраслевая конференция молодых ученых и специалистов. Тезисы докладов, Москва, 1976, с.127.

Лариса Николаевна Новикова

Новикова

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИДОВ ЭД-ЭЛЕМЕНТОВ

Подписано в печать 25.12.78. АТ-20159. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 1,02. Уч.-изд. л. 1,1 Тираж 100 экз.

Заказ 899. Бесплатно. Отпечатано на роталпринте БТИ им.

С.М.Кирова. 220630, Минск, Свердлова 13.