

Г. А. Семенов, Л. Н. Смирнова

Ленинградский гос. университет им. А. А. Жданова, г. Ленинград

Е. Н. Рудин, О. М. Вайк

Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ АНТИМОНИТОВ НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ ДИОКСИДА СУРЬМЫ.

Фарбер и Срибастава /1/ наблюдали образование газообразного гидроантимоната калия при введении соответствующих добавок в водородно-кислородное пламя. В нашей лаборатории было обнаружено образование антимонита калия при испарении $K_2Sb_2O_7/2/$. Огден и Уильямс /2/ получили ИК-спектр паров антимонитов Na, K и Cs методом матричной изоляции.

В настоящей работе изучено испарение антимонитов Na, K, Rb и Cs, масс-спектрометрическим методом на приборе МС-1301. Образцы антимонитов синтезировали сплавлением оксида сурьмы с избытком нитрата соответствующего металла, с последующей отмывкой водой. Полученные кристаллогидраты освобождали от кристаллизационной воды прокаливанием на воздухе при 950 К с дериватографическим контролем. Безводные образцы испаряли из платиновых камер Кнудсена, температуру камер измеряли с точностью 0,5 К. Температуры плавления $M_2Sb_2O_7$ были оценены визуально-микроскопическим методом, все они оказались выше 1400 К. В масс-спектрах положительных ионов, зарегистрированных при 70 В ионизирующего напряжения, содержатся ионы M^+ , MO^+ , Sb^+ , SbO^+ , MSb^+ , $MSbO^+$, $MSbO_2^+$, $M_2SbO_2^+$, $M_2Sb_2O_4^+$ и в незначительных количествах $Sb_3O_4^+$ и $Sb_4O_6^+$. Потенциалы появления составляют ($\pm 0,3$ эВ) :

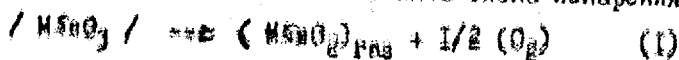
Элемент Ион	Li	Na	K	Rb	Cs
$M_2SbO_7^+$	9,8	8,6	8,5	8,5	8,0
$MSbO_3^+$	9,6	-	-	-	-
$M_2Sb_2O_4^+$	-	8,2	7,5	7,4	7,3
M^+	-	11,0 (4,9)	8,9 (4,6)	8,9 (4,3)	8,3 (3,8)

ПРОБЛЕМЫ КАЛОРИМЕТРИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

Доклады на X Всесоюзной конференции.

Москва, 12-14 июня 1984 г., том 2

В паро-жидкой фазе над антимонитом лития, кроме ионов Li^+VO_3^- , содержится большое количество ионов Sb_2O_5^+ , что свидетельствует о значительной термической диссоциации в твердой фазе и неконгруэнтной характере испарения, поэтому в рамках данной работы испарение LiSbO_3 не обсуждается. Для всех остальных антимонитов принята схема испарения:



Сохранение валентного состояния сурьмы +5 в испаряющемся образце подтверждено методом рентгеновской спектроскопии. Методом двойной однотемпературной диффузионной камеры [4] определено отношение парциальных давлений димера и мономера для антимонита калия и показано, что только ионы $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7^+$ и $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_4^+$ образуются при ионизации молекул димера. Рассчитано соотношение $P_{\text{д}}/P_{\text{м}}$ для антимонитов Na - 0,025, K - 0,018, Rb - 0,012, Cs - 0,002. С учетом этого соотношения методом полного изотермического испарения определено давление пара мономеров антимонитов. Энтальпия сублимации определена по температурной зависимости ионных токов. Отмечено, что масс-спектр антимонитов зависит от температуры (наблюдается небольшое систематическое расхождение в значениях $\Delta H_{\text{с.т}}$, рассчитанных по температурной зависимости токов M^+ и MSbO_2^+). В таблице приведены коэффициенты уравнения $\lg P_{\text{пар}} = -\frac{A}{T} + B$ для мономера и энтальпии реакции (1), рассчитанные по Π -му ε -ну термодинамики. При расчете по III ε -ну, с использованием абсолютных значений давлений пара, получено для р-ции (1): $\Delta H_{\text{с.т.290}}$ = 604 ± 10 ; 576 ± 10 ; 561 ± 10 и 545 ± 10 кДж/моль для соединений Na, K, Rb и Cs, соответственно.

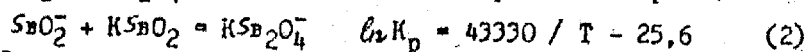
Соединение	A	B	$\Delta H_{\text{с.т}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{с.т.290}}$ Π в-и кДж/моль
NaSbO_3	20240+160	13,66+0,02	581+18	614 \pm 28
KSbO_3	19170+370	13,56+0,03	550+27	594 \pm 37
RbSbO_3	17200+270	12,54+0,06	494+32	552 \pm 26
CsSbO_3	17000+200	12,70+0,04	488+18	521 \pm 28

При расчете термодинамических функций антимонитов в конденсированной фазе использованы данные об энтальпиях, полученных

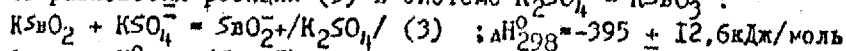
методом сравнительного расчета по Дрозину /5/, высокотемпературные теплосмкости рассчитаны из стандартных энтропий по Ландил. Теплосмкость $K\text{SbO}_2$ была определена экспериментально на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-III "Sebaton" (расчетное значение $C_p, 298^\circ = 100,810,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, экспериментальное $-103,8 \pm 0,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$). Функции для газообразных антимонов рассчитаны в приближении "жесткий ротатор-гармонический осциллятор" для модели молекулы C_{2v} , молекулярные постоянные взяты частично из работы /3/, частично перенесены по справочным данным для нитритов щелочных металлов. Стандартные энтальпии образования антимонов в конденсированной фазе, также неизвестные, оценены по методу Юдина/6/. В результате получены энтальпии образования газообразных антимонов:

Соединение	NaSbO_2	KSbO_2	RbSbO_2	CSbO_2
$-\Delta H_{298}^\circ$ тв. MSbO_2 $\pm 20 \text{ кДж/моль}$	843	854	857	863
$-\Delta H_{298}^\circ$ газ $\pm 30 \text{ кДж/моль}$	234	268	305	330

В масс-спектре отрицательных ионов над KSbO_2 найдены ионы SbO_2^- и KSb_2O_4^- . Определена константа равновесия реакции:



Для определения энтальпии образования SbO_2^- измерена константа равновесия реакции (3) в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KSbO}_2$:



Отсюда $\Delta H_{298}^\circ(\text{SbO}_2^-) = -236,9 \pm 33,5 \text{ кДж/моль}$. Из потенциала появления иона K^+ ($\text{AP} = 8,9 \text{ эВ}$ для процесса $\text{KSbO}_2 + e \rightarrow \text{K}^+ + \text{SbO}_2 + 2e$), можно рассчитать $\Delta H_{298}^\circ(\text{SbO}_2) = -83,0 \text{ кДж/моль}$. Это приводит к сродству к электрону SbO_2 $3,3 \text{ эВ}$.

Литература: 1) Farber M. *Comb. n. Flame*, 1975, v.25, n.1, p.100 2) Семенов Г. А. Тезисы докл. III Всес. конф. по масс-спектрометрии, Л., 1981, с. 95 3) Ogden S, Williams S. *J. Chem. Soc. Dalton Tr.* 1982, n. 4, p. 225 4) Гуваров А. В. Горохов Л. Н., -ТЭТ, 1964, т. 2, №4, с. 535. 5) Дрозин Н. Н. ЖФХ, 1955, т29 №2, с. 288. 6) Юдин Б. Ф. Труды ГИПХ по физ. химии, вып. 46, Госхимиздат, Л., 1960, с. 102.