

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ  
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

На правах рукописи

Кайбичева Елена Апполинарьевна

УДК 541.11

ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ПАРАХ ОКСИДОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

02.00.04 - физическая химия

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

Москва - 1990 г.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического  
факультета МГУ в лаборатории термохимии

**НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:**

доктор химических наук, профессор Сидоров Лев Николаевич;  
кандидат химических наук Рудный Евгений Борисович

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:**

доктор технических наук Стомахин Александр Яковлевич  
кандидат химических наук Ходеев Дрий Сергеевич

**ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:**

Ивановский государственный университет, г. Иваново

Защита состоится " " 1990 г.

в часов на заседании специализированного ученого совета  
Д. 053. 05. 44 по химическим наукам при МГУ им. М. В. Ломоносова по  
адресу: 119899, ГСП, Москва В-234, Ленинские горы, МГУ, Химический  
факультет, ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического  
факультета МГУ.

Автореферат разослан " " 1990 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
кандидат химических наук

(Е. В. Калашикова)

*Е. В. Калашикова*

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Работа выполнена в соответствии с общесоюзной комплексной проблемой "Теплофизика и теплоэнергетика", шифр 1.9.1.1 пункты 3 и 6 (номер гос. регистрации №0187.0 025664) и договору о научно-техническом сотрудничестве с Институтом химии силикатов АН СССР.

В качестве объектов исследования выбраны ионы переходных металлов типа  $MO_2^-$ ,  $MO_3^-$ . Интерес к отрицательным ионам переходных металлов в газовой фазе обусловлен разными причинами.

Энергетические характеристики анионов представляют ценный материал для теоретической химии. Это связано с возможностью экспериментального определения энергий гетеролитической диссоциации и кристаллической решетки. Эти величины, в свою очередь, могут быть использованы для предсказания возможности синтеза твердых ионных соединений и оптимизации параметров потенциальной функции ионной связи.

Другая причина - практическая необходимость. В плазме МГД-установок, из-за присутствия в топливе несгораемых примесей, происходит процесс образования отрицательных ионов, что приводит к уменьшению концентрации электронов, а, следовательно, к снижению электропроводности. Для расчета свойств такой плазмы требуются энтальпии образования отрицательных ионов и величины сродства к электрону (EA) соответствующих нейтральных соединений. При вхождении спутников в плотные слои атмосферы образующаяся вокруг плазма приводит к нарушению радиосвязи. В этом случае требуется понижение плазменной частоты (характеристика, которая полностью определяется концентрацией электронов). Знание термодинамических характеристик отрицательных ионов позволяет подобрать вещества, способные понизить концентрацию электронов.

Ионно-молекулярные равновесия с участием анионов, зарегистрированных в данной работе, позволяют разработать способы определения активностей ряда оксидов переходных металлов при высоких температурах. Актуальность измерения термодинамических активностей компонентов в оксидных системах связана с исследованиями таких объектов, как шлаки, магмы, расплавы силикатных стекол, керамика.

Цель работы. 1. Выбор условий, приводящих к появлению в парах труднолетучих оксидов отрицательных ионов. 2. Определение энтальпий образования отрицательных ионов оксидов переходных металлов путем

измерения констант ионно-молекулярных равновесий. 3. Разработка метода измерения термодинамической активности ряда оксидов. 4. Определение термодинамической активности оксидов щелочных металлов в тройной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

Научная новизна. Показано, что добавка соли щелочного металла к оксидам переходных металлов приводит к генерации измеримых концентраций отрицательных ионов при температурах 1200 - 1500 К.

Впервые определены константы равновесия 25 ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций с участием кислородсодержащих анионов переходных металлов.

Впервые получены энтальпии образования для 12 отрицательных ионов.

На примере системы  $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  разработана методика определения активностей оксидов  $\text{NiO}(\text{s})$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ , предложены способы определения активностей  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s})$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{s})$  в высокотемпературных системах.

Уточнена энергия Гиббса образования хромита никеля из оксидов.

Метод ионно-молекулярных равновесий применен для определения активностей оксидов щелочных металлов в трехкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

Практическая значимость. Разработка методики определения активностей оксидов щелочных металлов выполнена согласно договору с научно-техническим сотрудничеством с Институтом химии силикатов АН СССР.

Полученные в данной работе термодинамические величины для кислородсодержащих отрицательных ионов переданы в Институт высоких температур АН СССР для включения в банк данных ИВТАН-ТЕРМО, а также в Ивановский государственный университет.

Апробация работы. Результаты настоящей работы были доложены на XIV Всесоюзном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (г. Новосибирск, 1989 г.), на московской конференции молодых ученых по новым методам в физической химии (1989 г.), на VI Всесоюзном совещании по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (г. Н. Тагил, 1990 г.), на VI Всесоюзном совещании по изучению структуры молекул в газовой фазе (г. Иваново, 1990 г.), на X Всесоюзном совещании "Физические методы в координационной химии" (г. Кишинев, 1990 г.). По результатам работы имеется 5 публикаций.

Структура работы. Диссертация изложена на 189 страницах, содержит 10 рисунков и 54 таблицы. Содержание работы разделено на 8 глав и приложение.

Первые три главы представляют собой обзор литературы. Рассмотрены основные методы получения и исследования термодинамических свойств отрицательных ионов в газовой фазе (глава 1); существующие способы определения активности оксидов (глава 2); влияние нестехиометричности на активность оксидов (глава 3).

В четвертой главе дано описание экспериментальной установки (раздел 4.1), использованных препаратов (раздел 4.2), приведены измеренные константы равновесий ионно-ионных и ионно-молекулярных реакций и активности оксидов (раздел 4.3). В разделе 4.4 изложена методика определения активностей оксидов щелочных металлов в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

Глава 5 содержит информацию о выборе исходных термодинамических величин.

В следующих главах обсуждаются полученные данные и процедуры их расчета. Шестая глава посвящена определению энтальпий реакций (разделы 6.1, 6.2) и энтальпий образования отрицательных ионов из экспериментальных данных (раздел 6.3). Приведены энергии разрыва связей в кислородсодержащих отрицательных ионах переходных металлов и сродство к электрону оксидов (разделы 6.4, 6.5). В главе 7 и 8 рассмотрено определение активности оксидов переходных металлов и оксидов натрия и калия методом ионно-молекулярных равновесий.

Список литературы содержит 174 ссылки.

В приложение вынесены таблицы термодинамических функций.

Аппаратура и методика эксперимента. Использован метод ионно-молекулярных равновесий (ИМР), суть которого заключается в следующем. Исследуемое вещество помещается в камеру Кнудсена и нагревается до высокой температуры (1200–1500 К). В результате термической ионизации образуются ионы, которые находятся в эффузионной ячейке в равновесии друг с другом и с конденсированной фазой. Отрицательные ионы вытягиваются электрическим полем, ускоряются, фокусируются линзами ионной оптики и поступают в масс-анализатор, где разделяются по отношению массы к заряду. Интенсивность измеряемого ионного тока пропорциональна давлению ионов в эффузионной камере. Это делает возможным определение констант равновесия ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций.

Работа выполнена на масс-спектрометре МХ-1303 (60°, 200 мм), переоборудованном для исследования ионно-молекулярных равновесий. Исследуемые системы испаряли из платинового тигля (диаметр 12 мм, высота 12 мм, диаметр эффузионного ответствия 0.4-0.8 мм). Температуру измеряли Pt-Pt/Rh (10%) термпарой с точностью ±4 К. Для измерения ЭДС и поддержания заданной температуры служил высокоточный регулятор температуры ВРТ-3. Точность измерения отношения  $m/e$  оценивается ±0.5 в районе 150  $m/e$ .

Ионные токи измеряли вторичным электронным умножителем ВЗУ-6. Переход от отношения ионных токов к давлению осуществляли по формуле

$$\frac{p(A^-)}{p(B^-)} = \frac{I_e(A^-)}{I_e(B^-)} \left( \frac{M(A^-)}{M(B^-)} \right)^{1/2} = \frac{I_m(A^-) M(A^-)}{I_m(B^-) M(B^-)}$$

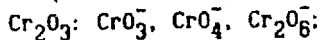
где  $I_e$  - ионный ток на электрометре,  $I_m$  - ионный ток на выходе умножителя,  $M$  - масса иона. Использована гипотеза

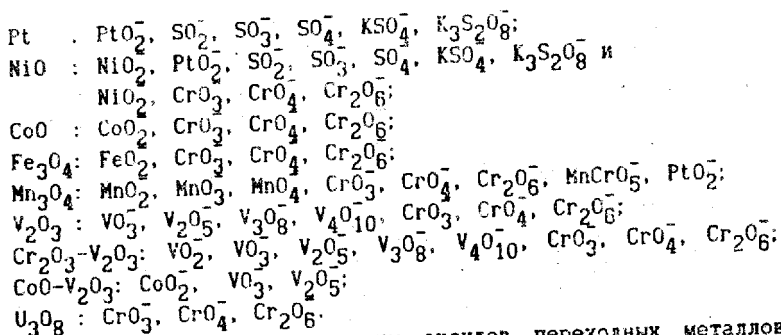
$\gamma(B^-)/\gamma(A^-) = [M(A^-)/M(B^-)]^{1/2}$ , проверенная ранее экспериментально.

Использовались готовые препараты марки не хуже, чем КЧ. Оксиды  $Fe_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$  были получены путем длительного отжига  $Fe_2O_3$  и  $MnO_2$  соответственно.  $V_2O_3$  был получен при восстановлении водородом  $V_2O_5$ . Хромит никеля  $NiCr_2O_4$  синтезирован в ИМ УрО АН СССР (г. Свердловск) спеканием  $NiO$  и  $Cr_2O_3$ . Качество препаратов проверялось рентгенофазовым анализом. Трехкомпонентные силикатные стекла приготовлены по стандартной методике в УПИ (г. Свердловск), двухкомпонентные - в ИХС АН СССР (г. Ленинград). Перед началом работы препараты обычно выдерживались в течение 2-2.5 часов при температуре 150-300 °С непосредственно внутри масс-спектрометра в эффузионной камере.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Зарегистрированные ионы. Концентрация отрицательных ионов в парах над чистыми оксидами переходных металлов ниже предела чувствительности масс-спектрометра ( $<10^{-11}$  Па). Для создания измеримых концентраций ионов было предложено делать добавку легкоиницизирующегося вещества - сульфата либо хромата калия. Ниже приведены масс-спектры отрицательных ионов, полученные при исследовании систем "оксид переходного металла - добавка" ( $T=1250-1500$  К).





Обнаружены отрицательные ионы оксидов переходных металлов типа  $\text{MO}_2^-$ . Наиболее сложные по составу ионы зарегистрированы в парах над системами с оксидами марганца и ванадия. В масс-спектрах присутствовали также хромсодержащие или серосодержащие анионы, характерные для соединения - добавки. Для этих частиц энтальпии образования известны.

Константы равновесия и энтальпии ионно-молекулярных реакций

На основе полученных масс-спектров рассчитаны константы равновесий ионно-молекулярных реакций (см. табл. 1). В качестве примера рассмотрим реакцию 7. В выражение для константы равновесия

$$K_p(7) = \ln \frac{p(\text{FeO}_2^-) \cdot p^5(\text{CrO}_4^-) \cdot a^{\frac{1}{2}}(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{p^{\frac{11}{2}}(\text{CrO}_3^-) \cdot a^{\frac{1}{2}}(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$$

входит отношение парциальных давлений ионов, рассчитываемое из измеряемого отношения ионных токов, а также активности оксида железа и оксида хрома. Активность  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  определялась непосредственно в ходе эксперимента (см. ниже). Активность  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , как основного компонента, была принята равной единице. Это является предположением в силу двух причин - отсутствия добавки и нестехиометричности исследуемого оксида. Погрешность констант равновесия, обусловленная сделанными предположениями об активностях, по-видимому, не превышает 18%.

Для того, чтобы убедиться в достижении состояния равновесия, предпринимали следующие меры:

- 1) определяли константу равновесия одной и той же реакции в экспериментах с различными системами;
- 2) измерения проводили над различными составами одной и той же системы (состав менялся в ходе эксперимента вследствие выгора-

Таблица 1. Энтальпии ионно-молекулярных реакций

№	Реакция	T, К	Число точек	$\Delta \cdot H_0^0(\text{III})^*$ , кДж/моль
1.	$K_2SO_4(s) + SO_2^- + PtO_2^- = Pt(s) + 2KSO_4^-$	1236	24	-91±22
2.	$Na_2SO_4(s) + SO_2^- + PtO_2^- = Pt(s) + 2NaSO_4^-$	1394	13	-111±23
3.	$K_2SO_4(s) + NiO_2^- + SO_3^- = NiO(s) + 2KSO_4^-$	1266	12	-69±22
4.	$NiO(s) + PtO_2^- + SO_2^- = Pt(s) + NiO_2^- + SO_3^-$	1389	10	-30±13
5.	$NiO(s) + \frac{3}{2}CrO_3^- = \frac{1}{2}Cr_2O_3(s) + NiO_2^- + \frac{1}{2}CrO_4^-$	1393	43	160±11
6.	$CoO(s) + \frac{3}{2}CrO_3^- = \frac{1}{2}Cr_2O_3(s) + CoO_2^- + \frac{1}{2}CrO_4^-$	1301	32	135±11
7.	$\frac{1}{3}Fe_3O_4(s) + \frac{11}{6}CrO_3^- = \frac{1}{2}Cr_2O_3(s) + FeO_2^- + \frac{5}{6}CrO_4^-$	1417	31	213±16
8.	$Mn_3O_4(s) + \frac{5}{6}CrO_3^- + \frac{1}{6}CrO_4^- = \frac{1}{2}Cr_2O_3(s) + MnO_3^-$	1390	35	41±10
9.	$MnO_2^- + CrO_4^- = MnO_3^- + CrO_3^-$	1396	31	-160±15
10.	$MnO_3^- + CrO_4^- = MnO_4^- + CrO_3^-$	1385	30	-19±16
11.	$\frac{1}{2}Cr_2O_3(s) + PtO_2^- = Pt(s) + \frac{1}{2}CrO_4^- + \frac{1}{2}CrO_3^-$	1447	9	-90±9
12.	$V_2O_3(s) + 4V_3O_8^- = 3V_4O_{10}^- + V_2O_5^-$	1363	100	-36±185
13.	$V_2O_3(s) + 3VO_3^- + V_3O_8^- = 4V_2O_5^-$	1361	100	184±116
14.	$V_2O_5^- + V_4O_{10}^- + CrO_4^- = 2V_3O_8^- + CrO_3^-$	1363	32	-148±85
15.	$VO_2^- + CrO_4^- = VO_3^- + CrO_3^-$	1403	17	-189±14
16.	$\frac{1}{2}Cr_2O_3(s) + VO_3^- = \frac{1}{2}V_2O_3(s) + CrO_3^-$	1347	38	46±9
17.	$\frac{1}{2}Cr_2O_3(s) + V_4O_{10}^- + \frac{3}{2}CrO_3^- = 2V_2O_3(s) + \frac{5}{2}CrO_4^-$	1363	32	398±47
18.	$CoO(s) + 2VO_3^- = CoO_2^- + V_2O_5^-$	1467	23	160±34

\*—приведена полная погрешность, включая случайную погрешность и погрешность термодинамических функций

ния легколетучей добавки, и, кроме того, во многих случаях брали различные исходные соотношения компонентов):

3) меняли диаметр эффузионного отверстия;

4) измеряли константы ионно-ионных реакций, термодинамические характеристики которых хорошо известны.

Константы равновесия, измеренные в разных условиях хорошо согласуются между собой.

Забегая вперед, отметим, что энтальпии образования одного и того же иона, полученные из констант равновесия различных реакций практически совпадают, что также свидетельствует о достижении



новесия в наших экспериментах.

Для реакций, представленных в табл. 1, рассчитаны приведенные потенциалы Гиббса и определены энтальпии реакций по III закону термодинамики.

Энтальпии образования анионов. В 18 ионно-молекулярных реакциях, энтальпии которых определены в данной работе, участвует, в общей сложности, 27 соединений. Для 15 из них энтальпии образования хорошо известны и являются в данном случае ключевыми величинами. Для 12 ионов энтальпии образования требовалось найти.

Для нахождения неизвестных энтальпий образования составлена переопределенная система уравнений

$$x_B \Delta_f H_B^\circ = \Delta_f H^\circ - x_A \Delta_f H_A^\circ$$

где  $\Delta_f H_B^\circ$  - вектор неизвестных энтальпий образования (1x12);  $\Delta_f H_A^\circ$  - вектор ключевых энтальпий образования (1x15);  $\Delta_f H^\circ$  - вектор энтальпий реакций, состоящий из  $\Delta_f H_i^\circ$  (1x18);  $x_B$  - матрица стехиометрических коэффициентов для соединений с искомыми энтальпиями образования (18x12);  $x_A$  - матрица стехиометрических коэффициентов для соединений с ключевыми энтальпиями образования (18x15).

Для решения этой системы применен весовой метод наименьших квадратов. В результате получен набор 12 взаимосогласованных эн

Таблица 2. Энтальпии образования отрицательных

кислородсодержащих ионов переходных металлов.

Ион	$\Delta_f H_i^\circ$ , кДж/моль	Ион	$\Delta_f H_i^\circ$ , кДж/моль
$\text{NiO}_2^-$	-124±9	$\text{VO}_2^-$	-452±11
$\text{CoO}_2^-$	-149±10	$\text{VO}_3^-$	-754±11
$\text{FeO}_2^-$	-164±13	$\text{V}_2\text{O}_5^-$	-1434±29
$\text{MnO}_2^-$	-266±12	$\text{V}_3\text{O}_8^-$	-2449±37
$\text{MnO}_3^-$	-539±11	$\text{V}_4\text{O}_{10}^-$	-3203±44
$\text{MnO}_4^-$	-670±14	$\text{PtO}_2^-$	-67±10

тальпий образования ионов (см. табл. 2). Приведенная погрешность включает случайную ошибку в определении констант равновесия и погрешность термодинамических функций.

Энергии связей в анионах и средство к электрону оксидов переходных металлов. Исходя из полученных энтальпий образования отрицательных кислородсодержащих ионов и имеющихся в литературе термодинамических данных, рассчитаны некоторые энергетические характеристики этих соединений (см. табл. 3-5).

Таблица 3. Энергии связей в анионах и средство к электрону оксидов 3d-элементов и платины (кДж/моль)

	V	Cr*	Mn	Fe	Co	Ni	Pt
$E_A(MO_2)$	222±19	245	292±32	266±24	<291±31	-	263±12
$D(MO-O^-)$	706±15	641	534±17	539±18	540±24	532±23	596±43
$D(M-O_2^-)$	924±11	704	506±12	534±13	531±11	508±9	589±10
$D(MO_2-O^-)$	629±19	670±20	671±32				
$D(MO-O_2^-)$	861±15	812±12	659±18				
$D(M^-O_2)$	915±11	882	-	561±14	509±11	439±9	426±10
$D(MO_2^-O)$	549±16	565	520±16				

\* - литературные данные

Для иона  $V_2O_5^-$  рассчитана энергия связи  $D(VO_2-VO_3^-) = 450±34$  кДж/моль.

Наше значение средства к электрону  $FeO_2$  согласуется с нижней границей этой величины  $E_A(FeO_2) > 241$  кДж/моль, полученной методом фотоэлектронной спектроскопии.

Наибольшее средство к электрону в ряду рассмотренных диоксидов переходных металлов у  $MnO_2$ . Оно превышает  $E_A$  оксида другого представителя VII-ой группы -  $CrO_2$ . В пятой группе (N-P-V) величина средства к электрону изменяется не монотонно, максимум относится к  $PO_2$ . Значительно большее, чем у диоксидов переходных металлов, средство к электрону у  $V_4O_{10}$  (403±59 кДж/моль).

Таблица 4. Энергии связей в анионах и средство к электрону оксидов элементов V-ой группы (кДж/моль)

	N <sup>*</sup>	P <sup>*</sup>	V
EA(MO <sub>2</sub> )	228±10	367±21	229±19
D(MO-O <sup>-</sup> )	387±10	723±18	706±15
D(MO <sub>2</sub> -O <sup>-</sup> )	441±5	771±19	629±19
D(MO-O <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	346±5	873±16	861±15
D(M-O <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	619±10	918±18	924±11
D(M <sup>-</sup> -O <sub>2</sub> )	689±10	889±18	915±11
D(MO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -O)	354±11	545±24	549±16

Таблица 5. Энергии связей в анионах и средство к электрону оксидов марганца и хлора (кДж/моль)

	Mn	Cl <sup>*</sup>
EA(MO <sub>2</sub> )	292±32	229±10
D(MO-O <sup>-</sup> )	534±17	328±11
D(M-O <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	506±12	198±11
D(MO <sub>2</sub> -O <sup>-</sup> )	671±32	
D(MO-O <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	659±18	
D(MO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -O)	520±16	
D(MO <sub>3</sub> -O)	378±18	
D(MO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	653±23	
D(MO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> )	404±18	

Оценка средства к электрону UO<sub>3</sub>. В экспериментах ион UO<sub>3</sub><sup>-</sup> нами не обнаружен, поэтому для реакций 19-22 найдены лишь нижние границы энтальпий (см. табл. 6). Основываясь на этих данных, мы сделали оценку для энтальпии образования иона UO<sub>3</sub><sup>-</sup> (см. табл. 6). Максимальное из полученных значений -1012 кДж/моль в совокупности с  $\Delta_f H_0^0(\text{UO}_3) = -795$  кДж/моль дает верхнюю границу средства к электрону EA(UO<sub>3</sub>) < 217 кДж/моль.

Таким образом, оценка EA(UO<sub>3</sub>), приведенная в справочнике [1] (500±50 кДж/моль), является существенно завышенной.

Таблица 6. Оценка энтальпии образования  $UO_3^-$ 

№	Реакция	$\Delta_r H_r^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r H_r^\circ(UO_3^-)$ , кДж/моль
19.	$UO_2(s) + CrO_3^- = UO_3^- + \frac{1}{2}Cr_2O_3(s) + \frac{1}{2}O_2$	171	-1012
20.	$\frac{1}{4}U_4O_9(s) + CrO_3^- = UO_3^- + \frac{1}{2}Cr_2O_3(s) + \frac{3}{8}O_2$	210	-1016
21.	$UO_2(s) + VO_3^- = \frac{1}{2}V_2O_3(s) + UO_3^- + \frac{1}{4}O_2$	101	-1123
22.	$\frac{1}{4}U_4O_9(s) + VO_3^- = \frac{1}{2}V_2O_3(s) + UO_3^- + \frac{3}{8}O_2$	143	-1130

Измерение активностей NiO и  $Cr_2O_3$ . Термодинамические свойства  $NiCr_2O_4$ . Для реакций 23-31 расчет энтальпий проведен по II закону термодинамики (см. табл. 7). Эти ионно-молекулярные равновесия

Таблица 7. Энтальпии и энтропии реакций

№	Реакция	T, К	$\Delta_r H_r^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r S_r^\circ$ , Дж/моль·К	Число точек
23.	$Cr_2O_3(s) + 3CrO_4^- = 2Cr_2O_6^- + CrO_3^-$	1356	-81	27	80
24.	$NiO(s) + CrO_3^- + CrO_4^- = NiO_2 + Cr_2O_6^-$	1393	119	8	43
25.	$CoO(s) + CrO_3^- + CrO_4^- = CoO_2 + Cr_2O_6^-$	1301	37	-55	32
26.	$\frac{1}{3}Fe_3O_4(s) + \frac{4}{3}CrO_3^- + \frac{2}{3}CrO_4^- = FeO_2 + Cr_2O_6^-$	1417	122	-34	31
27.	$Mn_3O_4(s) + \frac{5}{3}CrO_4^- + \frac{1}{3}CrO_3^- = MnO_3 + Cr_2O_6^-$	1390	-49	-42	35
28.	$MnO(s) + CrO_4^- = MnCrO_5^-$	1477	-26	-59	8
29.	$V_2O_5 + V_4O_{10}^- + \frac{1}{2}O_2 = 2V_3O_8^-$	1363	-113	-18	32
30.	$V_2O_3(s) + 4V_3O_8^- = 3V_4O_{10}^- + V_2O_5$	1363	-16	-5	100
31.	$V_2O_3(s) + 3VO_3^- + V_3O_8^- = 4V_2O_5$	1361	154	100	100

могут быть использованы для определения активностей оксидов переходных металлов или давления кислорода. Так, активность  $Cr_2O_3$  можно найти с помощью ионов  $CrO_3^-$ ,  $CrO_4^-$ ,  $Cr_2O_6^-$  и константы равновесия реакции (23):

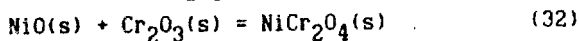
$$a(Cr_2O_3) = \frac{p(CrO_3^-) p^2(Cr_2O_6^-)}{p^3(CrO_4^-)} \cdot \frac{1}{K(23)}$$

Аналогично измеряется активность NiO:

$$a(\text{NiO}) = \frac{p(\text{NiO}_2^-) p(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{p(\text{CrO}_4^-) p(\text{CrO}_3^-)} \cdot \frac{1}{K(24)}$$

где  $K(24)$  - константа равновесия реакции (24). Если в насыщенном паре исследуемой системы отсутствуют необходимые ионы  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$ ,  $\text{NiO}_2^-$ , их можно генерировать путем введения добавки сульфата или хромата щелочного металла.

Область гомогенности хромита никеля очень узкая, поэтому энергия Гиббса образования  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  из оксидов



может быть найдена по формуле

$$\Delta_r G_m^0(32) = RT \ln a(\text{NiO}) a(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$

Исследованные составы выбраны таким образом, чтобы активность одного из оксидов была равна единице, и, измерив активность другого, можно было бы найти  $\Delta_r G^0(32)$ . Так, в системе  $\text{NiCr}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$   $a(\text{Cr}_2\text{O}_3)=1$ , экспериментально определяли  $a(\text{NiO})$ . И наоборот, в случае  $\text{NiO-NiCr}_2\text{O}_4$   $a(\text{NiO})=1$ , измеряли активность  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Полученные значения  $\Delta_r G^0(32)$  хорошо согласуются друг с другом.

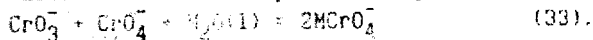
Ранее  $\Delta_r G^0(32)$  определяли методом ЭДС и гетерогенных равновесий. Эти данные находятся в противоречии с энтальпией реакции  $\Delta_r H_{1173}^0(32) = -5.2$  кДж/моль, полученной методом калориметрии растворения. Наши значения  $\Delta_r G^0(32)$  близки к справочным [2] и согласуются с  $\Delta_r H_{1173}^0(32)$ .

Определение активностей оксидов щелочных металлов в системе  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$  методом ИМР. Ранее метод ИМР не применялся для определения активностей в многокомпонентных системах. В данной работе этот подход использован для измерения  $a(\text{Na}_2\text{O})$  и  $a(\text{K}_2\text{O})$  в расплавах силикатов  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ . При  $T=1300\text{-}1400$  К исследованы составы с постоянной мольной долей  $\text{SiO}_2$ . Для генерирования в парах над системой ионов  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{NaCrO}_4^-$ ,  $\text{KCrO}_4^-$  делали добавки соединений хрома.

Активности оксидов щелочных металлов определены по формуле

$$a(\text{M}_2\text{O}) = \frac{p^2(\text{MCrO}_4^-)}{p(\text{CrO}_3^-) p(\text{CrO}_4^-)} \cdot \frac{1}{K(33)}$$

где  $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ,  $K(33)$  - известная константа равновесия реакции типа



Барические давления кислорода, натрия и калия найдены с помощью ионно-молекулярных равновесий [24, 25].

$$p(O_2) = \left( \frac{p(CrO_4^-)}{p(CrO_3^-)} \cdot \frac{1}{K(34)} \right)^2 \quad CrO_3^- + \frac{1}{2}O_2 = CrO_4^- \quad (34)$$

$$p(M) = \frac{p(MCrO_4^-)}{p(CrO_4^-)} \cdot \frac{1}{K(35)} \quad CrO_4^- + M = MCrO_4^- \quad (35)$$

Влияние природы добавки на парциальные давления кислорода, натрия, калия и активности оксидов щелочных металлов в системе  $Na_2O-K_2O-SiO_2$ . Поскольку речь идет об исследовании расплавов, для разработки надежной методики необходимо подобрать такую добавку, чтобы отличие характеристик исходной и полученной систем было минимальным. В настоящей работе исследовано влияние природы добавки при ее содержании 0.03 моль. доли на измеряемые величины давлений  $O_2$ , Na, K и активности  $Na_2O$  и  $K_2O$ . В качестве добавок использованы  $Cr_2O_3(s)$ ;  $Li_2CrO_4$ ,  $Cs_2CrO_4$ .

Установлено, что величины  $p(K)$ ,  $p(Na)$ ,  $p(O_2)$ , соответствующие экспериментам с разными добавками (см. табл. 8), принимают сильно отличающиеся значения. Тем не менее, произведения  $p(O_2)^{1/2}p(M)^2$ , а, следовательно, и  $a(N_2O)$ , остаются постоянными в пределах погрешности эксперимента. Т.е., добавка "искажает" давление кислорода, и измеряемые величины  $p(O_2)$ , характерные для полученной системы, нельзя отнести к исходной трехкомпонентной. Но при этом парциальные давления Na и K меняются таким образом, что величины  $p(O_2)^{1/2}p(M)^2$  сохраняются и активности оксидов щелочных металлов определяются правильно.

Таким образом, в данной ситуации найденные давления кислорода, натрия и калия нельзя отнести к исходной системе.

Таблица 8. Испарение системы  $Na_2O-K_2O-SiO_2$  из платинового тигля при  $T=1387$  К ( $\xi=0.50$ )

Добавка	P, Па			$a(Na_2O)$	$a(K_2O)$
	$O_2$	Na	K		
$Cr_2O_3$	0.062	0.083	0.097	$1.32 \cdot 10^{-8}$	$1.61 \cdot 10^{-10}$
$Li_2CrO_4$	0.17	0.062	0.062	$1.26 \cdot 10^{-8}$	$1.11 \cdot 10^{-10}$
$Cs_2CrO_4$	0.013	0.13	0.16	$1.59 \cdot 10^{-8}$	$1.93 \cdot 10^{-10}$

Найденные значения активностей  $Na_2O$  и  $K_2O$  приведены на рис. 1 (для удобства сравнения с литературными они пронормированы на со-

ответствующие величины  $a(\text{M}_2\text{O})$  в бинарных системах). Активности, полученные в экспериментах с добавками оксида хрома и хромата лития удовлетворительно согласуются друг с другом. В случае одного из составов, в более богатой оксидом натрия области, введение хромата цезия привело к увеличению активности оксидов щелочных металлов в два с половиной раза. Вероятно, химическое сродство оксида хрома и оксида лития к оксиду кремния меньше, чем химическое сродство оксида цезия. Поэтому эксперименты с добавками  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  дают активности оксидов щелочных металлов более близкие к исходной трехкомпонентной системе. Именно они выбраны в качестве рекомендованных (см. табл. 9). На данном этапе можно сделать довольно очевидный вывод. В качестве добавки при использовании метода ионно-молекулярных равновесий необходимо применять соединения химически инертные в данной среде.

Таблица 9. Активности оксидов щелочных металлов в системе  $0.33[(1-\xi)\text{Na}_2\text{O} + \xi\text{K}_2\text{O}] \cdot 0.67\text{SiO}_2$  при  $T=1387\text{ K}$

$\xi$	$a(\text{Na}_2\text{O})$	$a(\text{K}_2\text{O})$
0.33	$9.33 \cdot 10^{-9}$	$3.45 \cdot 10^{-11}$
0.50	$1.28 \cdot 10^{-8}$	$1.33 \cdot 10^{-10}$
0.67	$4.97 \cdot 10^{-9}$	$2.17 \cdot 10^{-10}$

Влияние материала тигля на испарение силикатных систем. В масс-спектральных исследованиях наряду с платиновыми часто используют эффузионные ячейки из других металлов (Mo, Ta, Ni). В то же время можно предположить, что материал тигля будет вступать в химическое взаимодействие и тем самым понижать давление кислорода.

Для проверки с одним из составов ( $\xi=0.50$ ) проведены эксперименты с использованием молибденового тигля. Полученные величины парциальных давлений  $\text{O}_2$ , Na, K и активностей  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  свидетельствуют о взаимодействии материала эффузионной ячейки с системой. В результате давление кислорода (ср. табл. 8 и 10) резко понижается (на 5 порядков). При этом парциальные давления щелочных металлов не меняются, и значения активностей  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  оказываются значительно меньше, чем в экспериментах с Pt-тиглем.

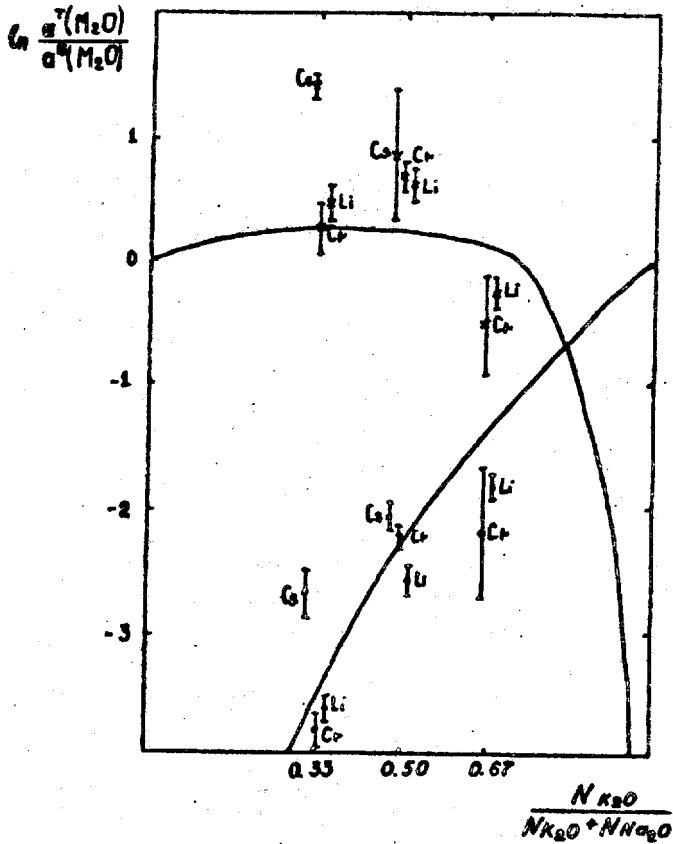


Рис. 1. Изменение активностей оксидов щелочных металлов в системе 0.333  $(Na_2O + K_2O)$  : 0.667  $SiO_2$  по сравнению с дисиликатами при  $T=1387$  К

x - экспериментальные значения  $\ln \frac{a^T}{a^B}$  для  $Na_2O$ ,

• - экспериментальные значения  $\ln \frac{a^T}{a^B}$  для  $K_2O$ .

(Cr - величины, полученные в экспериментах с добавкой  $Cr_2O_3$ , Li - с  $Li_2CrO_4$ , Cs - с  $Cs_2CrO_4$ );

— - литературные данные (метод Бэлтона-Фруэмана),  $T=1373$  К



Таблица 10. Испарение системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  из молибденового тигля ( $\xi=0.50$ )

T, K	P, Па			$a(\text{Na}_2\text{O})$	$a(\text{K}_2\text{O})$
	$\text{O}_2$	Na	K		
1344	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.060	0.039	$3.38 \cdot 10^{-11}$	$8.14 \cdot 10^{-14}$
1387	$6.4 \cdot 10^{-7}$	0.074	0.043	$1.97 \cdot 10^{-11}$	$4.74 \cdot 10^{-14}$

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Установлено, что отрицательные ионы в парах оксидов переходных металлов могут быть получены в измеримых концентрациях ( $> 10^{-16}$  атм) при температурах 1200 - 1500 К путем введения добавки соли щелочного металла. Зарегистрированы ионы  $\text{MO}_2^-$  ( $M = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pt}$ ),  $\text{MO}_3^-$  ( $M = \text{V}, \text{Mn}$ ),  $\text{V}_2\text{O}_5^-$ ,  $\text{V}_3\text{O}_8^-$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{10}^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ .
2. Впервые измерены константы равновесия и определены энтальпии 25 ионно-молекулярных и моно-ионных реакций с участием кислотсодержащих анионов переходных металлов.
3. Впервые получены энтальпии образования 12 отрицательных ионов.
4. Впервые определены величины сродства к электрону молекул  $\text{VO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeO}_2$ ,  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{10}$ ; получены верхняя граница сродства к электрону  $\text{CoO}_2$  и  $\text{UO}_3$ .
5. Разработана методика определения активностей оксидов  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , предложены способы определения активностей  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s})$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{s})$  в высокотемпературных системах.
6. Уточнена энергия Гиббса образования хромита никеля из оксидов.
7. Методом ионно-молекулярных равновесий определены активности оксидов щелочных металлов в трехкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

*Кайбуря*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамические свойства веществ. Справочник в 4-х томах. Отв. ред. В.П. Глушко, М., Наука, 1978-1983 гг.
2. I. Barin, D. Knacke, O. Kubaschewski. Thermochemical properties of inorganic substances. 1971 and supplement 1977.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Е. А. Кайбичева, Е. Б. Рудный, Л. Н. Сидоров, В. Л. Столярова. Определение активностей оксидов щелочных металлов в трехкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  методом ионно-молекулярных равновесий. // Физика и химия стекла. 1990, т. 16, №3, с. 431-438.
2. О. В. Вовк, Е. А. Кайбичева, О. В. Кузнецова, Е. Б. Рудный, Л. Н. Сидоров. Определение сродства к электрону молекулы  $\text{PtO}_2$  методом ионно-молекулярных равновесий. // Тез. докл. XIV Всес. Чернявское сов. по химии, анализу и технологии платиновых металлов, г. Новосибирск, 26-28. 06. 89, т. 1, с. 87.
3. Е. А. Кайбичева, Е. Б. Рудный, О. В. Кузнецова, Л. Н. Сидоров. Термодинамика газофазных отрицательных кислородсодержащих ионов переходных металлов. // Тез. докл. X Всес. сов. "физические методы в координационной химии", г. Кишинев, 25-27. 09. 90, с. 214.
4. E. B. Rudney, M. B. Korobov, O. M. Vovk, E. A. Kibicheva, L. N. Sidorov. 1.16/1C High temperature negative ion chemistry and oxygen - pressure measurements. // High Temperature materials chemistry 89. Sixth international conference of Inorganic Materials. Conference abstracts and Program Outline. Gaithersburg, 03-07.04.89, p. 102.
5. E. B. Rudnyi, E. A. Kaibicheva, L. N. Sidorov, M. I. Varshavskii, A. N. Men'. Ion - molecular equilibrium technique applied to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{NiO}$  activity determination. Gibbs energy of formation of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . // J. Chem. Thermodyn. 1990, v. 22, №7, p. 623-632.

КАЙБИЧЕВА ЕЛЕНА АШПОЛИНАРЬЕВНА

ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ПАРАХ ОКСИДОВ-3d - ЭЛЕМЕНТОВ

( А в т о р е ф е р а т )

Подписано к печати 12. II. 90 Формат 60x90 1/16 1,2 п.л.

Уч. изд. л. 1,0 Тираж 100 Заказ 712 Бесплатно

---

Вотсапринт МАСИ (ВТУЗ-ЗИЛ), 109280, Москва, Автозаводская, 16