

УДК 541.11

© 1991 г.

*Кайбичева Е. А., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н.,  
Сорокин И. Д.*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ  
CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> И NiO<sub>2</sub><sup>-</sup>  
МЕТОДОМ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ**

Эффузионный метод Кнудсена с масс-спектральной регистрацией отрицательных ионов применен для измерения констант равновесия с участием отрицательных ионов CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NiO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Определены энтальпии образования  $\Delta_f H_0^0(\text{CoO}_2^-) = -148,5 \pm 10,9$  кДж/моль,  $\Delta_f H_0^0(\text{NiO}_2^-) = -124,6 \pm 8,9$  кДж/моль.

Данная работа посвящена определению термодинамических характеристик газофазных отрицательных ионов CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NiO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Интерес к подобным объектам возникает при рассмотрении механизмов гетерогенного катализа [1–3] и процессов обратимого связывания кислорода [4, 5]. Ранее ионы CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NiO<sub>2</sub><sup>-</sup> наблюдали при вторичной ионной эмиссии [6, 7] и искровом разряде [8]. Ионы CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NiO<sub>2</sub><sup>-</sup> образуются при растворении CoO и NiO в основных расплавах сульфата натрия [9]. Термодинамические характеристики этих ионов не известны.

Одной из возможных областей использования ионов CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NiO<sub>2</sub><sup>-</sup> видится определение с их помощью термодинамической активности оксидов CoO и NiO в высокотемпературных системах. Так, исследование ионно-молекулярных равновесий с участием NiO<sub>2</sub><sup>-</sup> позволило найти активность оксида никеля в гетерогенной системе NiO — NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и определить энергию Гиббса образования шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [10].

Работа выполнена на масс-спектрометре MX-1303 (60°, 200 мм), переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий [11, 12]. Исследуемые системы испаряли из платинового тигля (диаметр 12 мм, высота 12 мм, диаметр эффузионного отверстия 0,5–1,2 мм). Температуру определяли термпарой Pt — Pt/Rh (10%) с точностью ±4 К. Ионные токи измеряли каналным электронным умножителем ВЭУ-6. Исходные препараты NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — марки «ч. д. а.», остальные — «х. ч.». Оксид кобальта получали при прокаливании Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при 1000°С. Более подробно описание прибора и проведение эксперимента дано в [10–12].

*Измерение констант равновесий с участием ионов CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NiO<sub>2</sub><sup>-</sup>.* Отрицательные ионы CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NiO<sub>2</sub><sup>-</sup> получены при испарении оксидов CoO и NiO в присутствии небольших добавок сульфата или хромата калия. Исследуемые системы и зарегистрированные масс-спектры отрицательных ионов приведены в табл. 1. Роль добавки соли щелочного металла заключается в повышении концентрации электронов над оксидами кобальта и никеля, что приводит к созданию измеримых концентраций CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NiO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Этот вопрос обсужден более подробно в конце статьи.

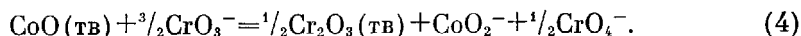
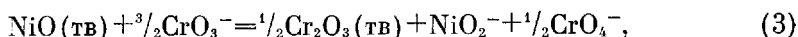
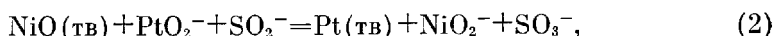
## Масс-спектры отрицательных ионов в относительных единицах при 1300 К

Система	Опыт	Интенсивности ионных токов <sup>а</sup>
NiO — K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96,0 : 4,0	1	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (730), SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1000), SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (12), KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (500)
NiO — K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 65,0 : 35,0	2 <sup>б</sup>	K <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup> (12), NiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (40), PtO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (2,7) SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (26), SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (50), NiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (100), PtO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (8,1)
NiO — Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 92,0 : 3,0 : 5,0	3 <sup>в</sup>	CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (100 000), CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (36), Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup> (52), NiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (1,3)
NiO — NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> — K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 31,9 : 60,3 : 7,8	4	CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (100 000), CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (22), Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup> (28), NiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (2,0)
CoO — Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 94,4 : 3,1 : 2,5	5	CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (100 000), CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (43), Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup> (17), CoO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (6, 9)
CoO — Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 94,4 : 3,0 : 2,6	6	CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (100 000), CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (58), Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup> (19), CoO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (9,1)

<sup>а</sup> — приведены интенсивности ионных токов, измеренных электронным умножителем и соответствующие изотопам <sup>32</sup>S, <sup>39</sup>K, <sup>52</sup>Cr, <sup>58</sup>Ni, <sup>195</sup>Pt; <sup>б</sup> — масс-спектр при 1387 К; <sup>в</sup> — масс-спектр при 1344 К.

В экспериментах 1 и 2 также наблюдали отрицательный ион PtO<sub>2</sub><sup>-</sup>, образование которого связано с тем, что испарение систем проводилось из платинового тигля. Результаты эксперимента 1, относящиеся к измерению констант равновесия с участием PtO<sub>2</sub><sup>-</sup>, приведены в [13]. Эксперименты 3 и 4 помимо определения констант равновесия с участием NiO<sub>2</sub><sup>-</sup> использованы для определения энергии Гиббса образования NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Соответствующие расчеты приведены в [10].

Рассчитаны константы равновесия реакций



Отношение парциальных давлений ионов вычислено из измеренных ионных токов по соотношению [11, 12]

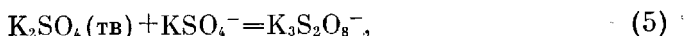
$$\frac{p(A^-)}{p(B^-)} = \frac{I(A^-)}{I(B^-)} \frac{M(A^-)}{M(B^-)} \frac{i(B^-)}{i(A^-)}$$

где  $I$  — интенсивность ионного тока, измеренного на электронном умножителе;  $M$  — масса иона;  $i$  — содержание измеряемого изотопа.

Активность сульфата калия в эксперименте 1 определена по формуле

$$a(K_2SO_4) = \frac{p(K_3S_2O_8^-)}{p(KSO_4^-)} \frac{1}{K^\circ(5)}$$

где  $K^\circ(5)$  — известная из данных [11] константа равновесия реакции

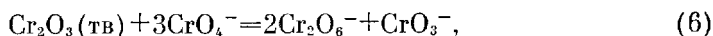


$$\ln K^\circ(5) = -2598/T - 0,493 (T = 1190 \div 1330 \text{ K}).$$

Активность оксида хрома в экспериментах 3–6 определена по соотношению

$$a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{p(\text{CrO}_3^-) p^2(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{p^3(\text{CrO}_4^-)} \frac{1}{K^\circ(6)}$$

где  $K^\circ(6)$  – константа равновесия реакции



$$\ln K^\circ(6) = 9734/T + 3,28 (T = 1163 \div 1515 \text{ K}) \quad [10].$$

Активность платины в эксперименте 2 считали равной единице, так как испарение проводили из платинового тигля.

Во всех экспериментах активности оксида никеля и оксида кобальта приняты равными единице. По имеющимся данным [14] активность оксида никеля, находящегося в равновесии со шпинелью  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , составляет 0,97. Растворимость  $\text{CrO}$  в  $\text{CoO}$  составляет лишь 1 ат. % [15]. Отклонения от стехиометричности оксида кобальта также незначительны [16], в условиях эксперимента ( $T = 1300 \text{ K}$ ,  $p(\text{O}_2) \approx 10^{-3} \text{ Па}$ ) величина  $x$  в  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$  имеет порядок  $10^{-4}$ .

В ходе эксперимента добавка сульфата и хромата калия почти полностью испарялась (интенсивности ионных токов уменьшались вплоть до фоновых). Тем не менее, отношение измеряемых ионных токов в пределах ошибки воспроизводимости оставалось постоянным. Это также подтверждает предположение, что активности  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$  близки к единице.

После подстановки выражений для активностей конденсированных фаз в константу равновесия и при переходе от парциальных давлений к ионным токам получены расчетные формулы для констант равновесия реакций (1)–(4)

$$\ln K^\circ(1) = \ln \frac{I^3(\text{KSO}_4^-)}{I(\text{SO}_3^-)I(\text{NiO}_2^-)I(\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)} + \ln K^\circ(5) - 0,301,$$

$$\ln K^\circ(2) = \ln \frac{I(\text{NiO}_2^-)I(\text{SO}_3^-)}{I(\text{SO}_2^-)I(\text{PtO}_2^-)} - 1,405,$$

$$\ln K^\circ(3) = \ln \frac{I(\text{NiO}_2^-)I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I(\text{CrO}_4^-)I(\text{CrO}_3^-)} - \frac{1}{2} \ln K^\circ(6) + 0,809,$$

$$\ln K^\circ(4) = \ln \frac{I(\text{CoO}_2^-)I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I(\text{CrO}_4^-)I(\text{CrO}_3^-)} - \frac{1}{2} \ln K^\circ(6) + 0,434.$$

Полученные значения констант равновесия реакций (1)–(4) представлены в табл. 2–5.

Следует отметить, что равновесие между серосодержащими ионами и  $\text{CoO}_2^-$  и  $\text{NiO}_2^-$  устанавливалось труднее, чем с хромсодержащими ионами. Это проявилось в том, что в ряде экспериментов, подобных эксперименту 1 ( $\text{NiO} - \text{K}_2\text{SO}_4$ ) был сравнительно большой разброс в отношении ионных токов, необходимых для расчета константы равновесия реакции (1). В случае системы  $\text{CoO} - \text{K}_2\text{SO}_4$  отрицательный ток  $\text{CoO}_2^-$  вообще не был зарегистрирован.

*Энергия Гиббса образования  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  из оксидов.* В экспериментах 3–6 образуются гетерогенные системы  $\text{MeO} - \text{MeCr}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$ ), где активности  $\text{MeO}$  и  $\text{MeCr}_2\text{O}_4$  равны единице [14, 15]. В этом случае измерен-

Таблица 2

## Константы равновесия реакции (1), определенные в эксперименте № 1

T, K	ln K <sub>1</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	ln K° (1)	-Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> °(1), кДж/моль
1210	6,78	0,06	2	3,84	71,2
1255	6,03	0,24	6	3,17	68,3
1300	5,53	0,07	2	2,74	67,8
1328	5,35	0,04	2	2,60	68,7

$\ln K_1 = \ln \frac{I^3(\text{KSO}_4)}{I(\text{SO}_4^{2-}) I(\text{NiO}_2) I(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)}$ , s<sub>i</sub> — вычисленное стандартное отклонение отдельного измерения, n<sub>i</sub> — число измерений.

Таблица 3

## Константы равновесия реакции (2), определенные в эксперименте № 2

T, K	ln K <sub>1</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	ln K° (2)	-Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> °(2), кДж/моль
1255	2,42	—	1	1,02	17,7
1387	3,17	0,22	5	1,77	29,1
1430	3,58	0,31	4	2,17	35,0

$$\ln K_1 = \ln \frac{I(\text{NiO}_2) I(\text{SO}_4^{2-})}{I(\text{SO}_4^{2-}) I(\text{PtO}_2)}$$

Таблица 4

## Константы равновесия реакции (3), определенные в экспериментах № 3 и 4

T, K	-ln K <sub>1</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	-ln K° (3)	Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> ° (3), кДж/моль
эксперимент № 3					
1344	10,91	0,14	3	15,37	163,6
1430	9,93	0,20	2	14,17	159,7
1473	9,94	0,41	4	14,07	163,4
1515	9,46	0,32	4	13,50	161,0
эксперимент № 4					
1255	11,01	—	1	15,72	156,6
1291	10,83	0,18	6	15,43	157,8
1300	10,57	0,43	2	15,15	155,9
1326	10,85	0,24	7	15,62	161,2
1413	10,23	0,40	4	14,51	161,8
1448	9,52	0,55	3	13,71	156,2
1473	9,33	0,16	5	13,46	155,9
1515	8,89	0,10	2	12,93	153,8

$$\ln K_1 = \ln \frac{I(\text{NiO}_2) I(\text{Cr}_2\text{O}_6)}{I(\text{CrO}_4) I(\text{CrO}_5)}$$

Таблица 5

Константы равновесия реакции (4), определенные в экспериментах № 5 и 6

T, K	$-\ln K_1$	$\varepsilon_i$	$n_i$	$-\ln K^\circ(4)$	$\Delta_r H^\circ(4)$ , кДж/моль
эксперимент № 5					
1300	10,83	0,07	2	15,78	138,7
1344	10,38	0,13	2	15,20	136,6
1387	10,24	0,30	5	14,95	137,8
эксперимент № 6					
1209	10,67	0,07	3	15,90	130,9
1255	10,60	0,13	9	15,69	133,3
1300	10,43	0,07	7	15,38	134,4
1344	10,56	0,20	2	15,39	138,7
1387	10,11	0,53	2	14,83	136,4

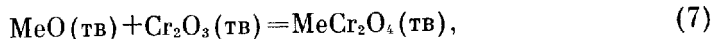
$$\ln K_1 = \ln \frac{I(\text{CoO}_2^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_4^-)}{I(\text{CrO}_4^-) I(\text{CrO}_2^-)}$$

Таблица 6

Энергия Гиббса образования хромита кобальта из оксидов ( $-\Delta_r G^\circ(7)$ , кДж/моль)

T, K	Эксперимент	Данная работа	[17]	[18]	[19]
1209	6	41,5	49,3		51,8
1255	6	42,4	48,9		50,7
1300	5	44,1	48,6	47,3	49,6
1300	6	46,4			
1344	5	42,1	48,2	46,8	48,6
1344	6	46,0			
1387	5	42,8	47,8	46,4	47,2
1387	6	52,7			

ная активность оксида хрома в этих системах позволяет рассчитать энергию Гиббса реакции



$$\Delta_r G^\circ(7) = RT \ln a(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$

Соответствующие результаты для  $\text{NiCr}_2\text{O}_7$  приведены в [10], а в табл. 6 даны энергии Гиббса для  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Полученные нами данные удовлетворительно согласуются с литературными [17–19]. Это подтверждает достижение равновесия в этих экспериментах.

*Расчет термодинамических функций ионов  $\text{CoO}_2^-$  и  $\text{NiO}_2^-$ .* При расчете энтальпий реакций из данных по константам равновесия необходимы значения приведенной энергии Гиббса  $\Phi^\circ$ . Для ионов  $\text{CoO}_2^-$  и  $\text{NiO}_2^-$  значения  $\Phi_T^\circ$  рассчитаны методом статистической термодинамики в приближении «жесткий ротатор — гармонический осциллятор».

В работах [20, 21] методом ИК-спектроскопии исследованы продукты реакции Ni и  $\text{O}_2$  в аргоновой матрице. Показано, что молекула  $\text{NiO}_2$  имеет

циклическое строение (симметрия  $C_{2v}$ ), как и аналогичные соединения других элементов VIII-ой группы ( $PtO_2$ ,  $PdO_2$ ) [20]. Определены частоты нормальных колебаний  $\nu_1=966$ ,  $\nu_2=504$   $cm^{-1}$  [20],  $\nu_1=1071$ ,  $\nu_2<400$   $cm^{-1}$  [21]. Квантово-химический расчет [22] также свидетельствует о наибольшей устойчивости циклического изомера (основное электронное состояние  ${}^1A_1$ ,  $R(Ni-O)=0,188$  нм,  $R(O-O)=0,140$  нм).

Для иона  $CoO_2^-$  выполнен полуэмпирический расчет [1], из которого следует, что наиболее устойчивой конфигурацией является циклическая (симметрия  $C_{2v}$ , основное электронное состояние  ${}^1A_1$ ). Межатомные расстояния равны  $R(Co-O)=0,201$  нм,  $R(O-O)=0,134$  нм. Отметим, что структуры ионов  $CoO_2$  и  $CoO_2^-$  по данным полуэмпирического расчета [1] совпадают, а межатомные расстояния отличаются незначительно.

На основе имеющихся данных принято, что ионы  $CoO_2^-$  и  $NiO_2^-$  имеют циклическую структуру ( $\sigma=2$ ,  $g_0=1$ ),  $R(Co-O)=0,201$  нм,  $R(O-O)=0,134$  нм,  $I_A I_B I_C=439$   $г^3 \cdot см^6$  [1]; ( $\sigma=2$ ,  $g_0=2$ ),  $R(Ni-O)=0,188$  нм,  $R(O-O)=0,140$  нм,  $I_A I_B I_C=347$   $г^3 \cdot см^6$  [22], и характеризуются частотами нормальных колебаний  $1018 \pm 100$ ,  $450 \pm 100$ ,  $600 \pm 110$  и  $1018 \pm 60$ ,  $450 \pm 60$ ,  $588 \pm 110$   $см^{-1}$  соответственно. Значения  $\nu_1$  и  $\nu_2$  для  $CoO_2^-$  приняты равными этим частотам в  $NiO_2^-$ , поскольку соединения кобальта и никеля имеют близкие частоты, величина  $\nu_3$  оценена путем сравнительного анализа частот для ди- и монооксидов щелочных металлов [23] и оксидов  $CoO$  и  $NiO$  [24].

Погрешность определения приведенной энергии Гиббса рассчитана по закону распространения ошибок. В нее вошли погрешность частот нормальных колебаний, погрешность произведения главных моментов инерции (50%) и погрешность приближения «жесткий ротатор — гармонический осциллятор» (5% от вклада колебательной составляющей). Результирующие погрешности величин  $\Phi^\circ$  при 1200 К составляли 4,4 и 3,5 Дж/моль·К для  $CoO_2^-$  и  $NiO_2^-$  соответственно.

*Определение энтальпий реакций и энтальпий образования ионов  $CoO_2^-$  и  $NiO_2^-$ .* Из констант равновесия реакций (1)–(4) с использованием приведенных энергий Гиббса веществ (табл. 7, 8) по III-ему закону термодинамики определены энтальпии реакций (табл. 2–5). В качестве рекомендованных значений взяты средние энтальпии реакций  $\Delta H_m^\circ(1) = -68,8 \pm 22,2 (\pm 1,4)$  кДж/моль,  $\Delta H_m^\circ(2) = -29,9 \pm 13,5 (\pm 7,2)$  кДж/моль,  $\Delta H_m^\circ(3) = 159,4 \pm 11,6 (\pm 1,9)$  кДж/моль,  $\Delta H_m^\circ(4) = 134,9 \pm 11,7 (\pm 0,9)$  кДж/моль. Приведены полные погрешности, включая ошибку воспроизводимости (приведена в скобках), и погрешность  $\Phi^\circ$  соединений. На основе найденных значений энтальпий реакций, с использованием энтальпий образования веществ, участвующих в реакции (см. табл. 8), рассчитали  $\Delta_f H_o^\circ(CoO_2^-) = -148,5 \pm 10,9$  кДж/моль,  $\Delta_f H_o^\circ(NiO_2^-) = -124,6 \pm 8,9$  кДж/моль.

При расчете погрешности энтальпий образования обычно используют закон распространения ошибок и учитывают полные погрешности энтальпий реакций и энтальпий образования веществ, участвующих в реакции. В данном случае этот метод привел бы к завышению оценки погрешности ( $\pm 19$  и  $\pm 15$  кДж/моль соответственно). Энтальпии образования ионов  $SO_3^-$ ,  $KSO_4^-$ ,  $CrO_3^-$ ,  $CrO_4^-$ ,  $PtO_2^-$  получены при решении переопределенной системы уравнений [13, 25], и их погрешности коррелированы между собой и с погрешностями приведенных энергий Гиббса этих ионов, а также с погрешностями энтальпий образования и  $\Phi^\circ$  сульфата калия и  $SO_2^-$ . Для учета этой корреляции применен подход, описанный в работе [13]. Приведена полная погрешность, включая погрешность воспроизводимости

## Исходные термодинамические величины

Соединение	$-\Delta_f H_o^\circ$ , кДж/моль	$\Phi^\circ$ , Дж/моль·К			Ссылка
		1000 К	1200 К	1400 К	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ТВ, Ж)	1427,2±0,5	231,6	260,8±1,6	288,0	[26]
NiO (ТВ)	237,3±0,6	58,1	66,4±1,7	73,8	[27] <sup>a</sup>
CoO (ТВ)	237,8±1,3	70,8	79,6±1,7	87,3	[27] <sup>a</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ)	1134,8±2,0	125,1	143,8±1,3	160,2	[26]
Pt (ТВ)	0	49,6	54,2±0,5	58,3	[28]
SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	400,1±3,5	269,3	277,9±1,5	285,4	[25]
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	602±6	288,2	299,4±3,7	309,3	[25]
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	992±12	360,2	378,1±7,8	394,0	[25]
CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	669±9	299,3	311,5±4,0	322,1	[25]
CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	781±11	318,9	333,6±5,8	346,5	[25]
PtO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	66±18	294,9	303,8±4,9	311,5	[13]

а Банк данных ИВТАН-ТЕРМО (версия 1986 года).

Таблица 8

Термодинамические функции ионов CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NiO<sub>2</sub><sup>-</sup> ( $\Phi^\circ$ , Дж/моль·К;  $H_T^\circ - H_o^\circ$ , кДж/моль)

T, К	$\Phi^\circ$	$H_T^\circ - H_o^\circ$	$\Phi^\circ$	$H_T^\circ - H_o^\circ$
	CoO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		NiO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
298	223,7	11,1	228,5	11,1
400	235,0	15,9	239,8	15,9
600	251,9	26,1	256,7	26,2
800	264,8	36,9	269,7	37,0
1000	275,3	48,1	280,2	48,1
1200	284,2	59,3	289,1	59,4
1400	291,9	70,7	296,8	70,8
1600	298,7	82,2	303,6	82,2
1800	304,8	93,7	309,7	93,7
2000	310,3	105,2	315,2	105,2

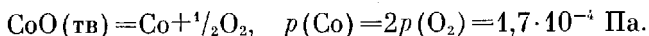
сти, погрешность энтальпий образования ключевых соединений и погрешность  $\Phi^\circ$ .

Найденные нами энтальпии образования ионов CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NiO<sub>2</sub><sup>-</sup> в совокупности со справочными данными в кДж/моль ( $\Delta_f H_o^\circ(O) = 246,8$ ,  $\Delta_f H_o^\circ(O^-) = 105,6$ ,  $\Delta_f H_o^\circ(O_2^-) = -42,5$  кДж/моль [26],  $\Delta_f H_o^\circ(Co) = 424,0$ ,  $\Delta_f H_o^\circ(Ni) = 426,0$ ,  $\Delta_f H_o^\circ(CoO) = 285,8$ ,  $\Delta_f H_o^\circ(NiO) = 302,8$  [27] (версия 1986 года),  $EA(Co) = 63,8$ ,  $EA(Ni) = 111,5$  [29],  $\Delta_f H_o^\circ(CoO_2) < 142 \pm 29$  [30]) позволили рассчитать  $EA(CoO_2) < 291$  кДж/моль и энергии связей (в кДж/моль)  $D(Co-O) = 385$ ,  $D(Ni-O) = 370$ ,  $D(CoO-O) > 391$ ,  $D(Co-O_2) > 282$ ,  $D(CoO-O^-) = 540$ ,  $D(NiO-O^-) = 533$ ,  $D(Co-O_2^-) = 530$ ,  $D(Ni-O_2^-) = 508$ ,  $D(Co^- - O_2) = 509$ ,  $D(Ni^- - O_2) = 439$ .

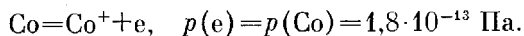
Влияние хромата калия на концентрацию ионов CoO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Как уже отмечалось, добавка сульфата или хромата калия приводит к появлению измеримых концентраций ионов CoO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NiO<sub>2</sub><sup>-</sup> в парах оксидов кобальта и ни-

коля. Покажем механизм действия добавки на модельном расчете, основанном на условии конгруэнтности испарения и электронейтральности пара. Необходимые константы равновесия реакций рассчитаны из данных [26, 27]. Все результаты приведены при 1400 К.

Оксид кобальта при испарении диссоциирует на кобальт и кислород

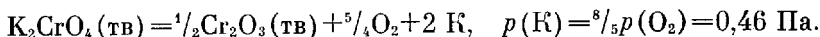


Атомы кобальта ионизируются

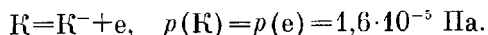


Концентрация отрицательных ионов  $\text{O}^-$  и  $\text{O}_2^-$  при этом пренебрежимо мала. Отметим, что расчет концентрации электронов над оксидом кобальта, исходя из работы выхода  $\psi = 4,5 \div 5$  эВ [31], приводит к близкому значению  $1,1 \cdot 10^{-12}$  Па. В этих условиях парциальное давление ионов  $\text{CoO}_2^-$  составляет  $9,0 \cdot 10^{-18}$  Па, что существенно ниже предела чувствительности.

При добавлении хромата калия в парах системы появляются атомы калия и давление кислорода несколько возрастает



Калий ионизируется



В этих условиях концентрация электронов возрастает на восемь порядков и концентрация ионов  $\text{CoO}_2^-$  становится измеримой.

#### Список литературы

1. Hernandez E. A., Ruelle F., Ludena E. V. // J. Molec. Cat. 1987. V. 39. N 1. P. 21.
2. Plateko E. E., Spoto G., Coluccia S., Zecchina A. // Langmuir. 1987. V. 3. N 2. P. 291.
3. Itai P., Siegbahn P., Wanggren U. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 11. P. 6791.
4. Vaska L. // Acc. Chem. Res. 1976. V. 9. N 5. P. 175.
5. Gubelmann M. H., Williams A. F. // Structure and bonding. 1983. V. 55. P. 1.
6. Plog C., Wiedmann A., Benninghoven A. // Surf. Sci. 1977. V. 67. N 2. P. 565.
7. Pivin J. C., Roques-Garnes C., Slodzian G. S. // Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 1979. V. 31. N 4. P. 293.
8. Middleton R. // Nucl. Instrum. Methods. 1977. V. 144. N 3. P. 373.
9. Gupta D. K., Rapp R. A. // J. Elektrochem. Soc. 1980. V. 127. P. 2194.
10. Rudnyi E. B., Kaibicheva E. A., Sidorov L. N. // J. Chem. Therm. In press.
11. Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Вовк О. М. // Теплофизика высоких температур. 1985. Т. 23. № 2. С. 291.
12. Rudny E. B., Sidorov L. N., Kuligina L. A., Semenov G. A. // Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 1985. V. 64. N 2. P. 95.
13. Рудный Е. Б., Кузнецова О. В., Кайбичева Е. А., Сидоров Л. Н. // Теплофизика высоких температур. В печати.
14. Davies H., Smeltzer W. W. // J. Elektrochem. Soc. 1974. V. 121. P. 543.
15. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник/Под ред. Ф. Я. Галахова. Л.: Наука, 1988. Вып. 5. Т. 4. 346 с.
16. Nowothy J., Recas M. // J. Amer. Cer. Soc. 1989. V. 72. N 7. P. 1199.
17. Barin I., Knacke D. Thermochemical properties of inorganic substances. В.; Heidelberg; N. Y.: Springer Verlag, 1971.
18. Лелев Л. М., Новохарский И. А. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 9. С. 2030.
19. Tretjakov J. D., Schmalzried H. // Ber. Bunsenges. 1965. B. 69. N 5. S. 396.
20. Huber H., Klotzbucher W., Ozin G. A., Wander Voet A. // Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 2722.
21. Серебренников Л. В., Мальцев А. А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 5. С. 464.



22. *Blomberg M. R. A., Siegbahn P. E. M., Strich A.* // Chem. Phys. 1985. V. 97. N 2-3. P. 287.
23. *Lamoreaux R. H., Hildenbrand D. L.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. N 1. P. 151.
24. *Pedley J. B., Marshall E. M.* // Ibid. 1983. V. 12. N 4. P. 967.
25. *Rudnyi E. B., Vovk O. M., Kaibicheva E. A., Sidorov L. N.* // J. Chem. Therm. 1989. V. 21. N 3. P. 247.
26. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1979.
27. *Гурвич Л. В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
28. *Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Gleiser M., Kelley K. K.* Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements. Ohio: Metals Park, 1973.
29. *Hotop H., Lineberger W. C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. N 3. P. 731.
30. *Jacobson D. B., Freiser B. S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. N 1. P. 27.
31. *Фоменко В. С.* Эмиссионные свойства веществ. Справочник. Киев: Наук. думка, 1981. 340 с.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
10.V.1990