

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Научные руководители:

доктор химических наук Л. Н. Сидоров

кандидат химических наук Е. Б. Рудный

Москва – 1990

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	5
1. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ . . . . .	11
1.1. Ионы в низкотемпературной плазме . . . . .	11
1.2. Методы получения отрицательных ионов . . . . .	15
1.3. Определение термодинамических свойств отрицательных ионов . . . . .	
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ ОКСИДОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИСТЕМАХ . . . . .	
2.1. Методы ЭДС и гетерогенных равновесий . . . . .	
2.2. Высокотемпературная масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом . . . . .	
2.3. Метод ионно-молекулярных равновесий . . . . .	
2.4. Сравнение методов определения активности . . . . .	
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ . . . . .	
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИИ С УЧАСТИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ . . . . .	
4.1. Описание экспериментальной установки . . . . .	
4.2. Используемые вещества . . . . .	
4.3. Определение констант равновесий ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций . . . . .	
4.3.1. Экспериментальные константы равновесия с участием иона $\text{PtO}_2^-$ . . . . .	

4.3.2.	Экспериментальные константы равновесия с участием хромсодержащих отрицательных ионов . . . . .
4.3.3.	Экспериментальные константы равновесия с участием иона $\text{NiO}_2^-$ . . . . .
4.3.4.	Экспериментальные константы равновесия с участием иона $\text{CoO}_2^-$ . . . . .
4.3.5.	Экспериментальные константы равновесия с участием иона $\text{FeO}_2^-$ . . . . .
4.3.6.	Экспериментальные константы равновесия с участием кислородсодержащих ионов марганца . . . . .
4.3.7.	Экспериментальные константы равновесия с участием кислородсодержащих ионов ванадия . . . . .
4.3.8.	Экспериментальные константы равновесия с участием кислородсодержащих ионов урана . . . . .
4.4.	Определение активностей оксидов щелочных металлов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ методом ИМР . . . . .
5.	ВЫБОР ИСХОДНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН . . . . .
5.1.	Расчет термодинамических функций для газов . . . . .
5.2.	Энтальпия образования $\text{PtO}_2$ . . . . .
6.	ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ . . . . .
6.1.	Давление кислорода и активности оксидов в нестехиометрических фазах . . . . .
6.3.	Расчет энтальпий образования ионов . . . . .
6.4.	Энергии связей в отрицательных кислородсодержащих ионах и сродство к электрону оксидов переходных металлов . . . . .
6.5.	Оценка сродства к электрону $\text{UO}_3$ . . . . .

7. ИЗМЕРЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ NiO И Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> МЕТОДОМ ИМП. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМИТА НИКЕЛЯ NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	. . .
7.1. Способ определения активностей NiO и Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . .
7.2. Энергия Гиббса образования хромита никеля NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> из оксидов	. . . . .
7.3. Энергия Гиббса образования CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> из оксидов	. . .
7.4. Термодинамические функции NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	. . . . .
8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ Na <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> МЕТОДОМ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИИ	. . . . .
8.1. Влияние природы добавки на парциальные давления кислорода, натрия, калия и активности оксидов щелочных металлов в системе Na <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	. . . . .
8.2. Активности оксидов натрия и калия. Сравнение с моделью идеального смешения комплексных фаз	. . . . .
8.3. Влияние материала тигля на испарение силикатных систем	. . . . .
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ	. . . . .
ЛИТЕРАТУРА	. . . . .
ПРИЛОЖЕНИЕ. Термодинамические функции отрицательных ионов	. . . . .

## ВВЕДЕНИЕ

При высоких температурах насыщенный пар представляет уникальные возможности для исследования сложных многоатомных молекул и ионов [1]. Особый интерес при этом возникает к отрицательным кислородсодержащим ионам, что обусловлено 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 [2] и оптимизации параметров потенциальной функции ионной связи.

Другая причина – практическая необходимость. В плазме МГД-установок, из-за присутствия в топливе несгораемых примесей [3,4], 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 (ЕА) соответствующих нейтральных соединений. Еще один пример. 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). Для выбора подходящих веществ, способных понизить концентрацию электронов, необходимы энергетические характеристики отрицательных ионов.

По величине сродства к электрону (ЕА) оксиды не могут соперничать с высшими фторидами (4-7 эВ) [2], хотя для отдельных соединений найдены сравнительно высокие значения  $(ЕА(PO_3) = 4.5 \text{ эВ})$ ,

$EA(PO_2) = 3.8$  эВ [5],  $EA(VO_2) = 4.3$  эВ [6],  $EA(WO_3) = 3.8$  эВ,  $EA(CrO_3) = 3.5$  эВ [7]). Однако, оксиды более устойчивы, чем фториды, и с практической точки зрения именно присутствие оксидов оказывает более сильное влияние на концентрацию электронов.

Ведущая роль в получении термодинамической информации об отрицательных ионах в настоящее время принадлежит экспериментальным методам. Проведение теоретических расчетов и предсказание сравнительным методом сродства к электрону многоатомных молекул крайне затруднено [8]. Так, в справочнике [9] приводится значение  $EA(UO_3) = 500 \pm 50$  кДж/моль, полученное путем сравнительного анализа аналогичных величин для гексафторидов и триоксидов молибдена и вольфрама. Однако, при экспериментальной проверке нам не удалось зарегистрировать ион  $UO_3^-$ . По нашим данным верхняя граница сродства к электрону  $UO_3$  не превышает 217 кДж/моль.

К настоящему моменту надежно установлены энергетические характеристики целого ряда кислородсодержащих отрицательных ионов:  $PO_2^-$ ,  $PO_3^-$ ,  $VO_2^-$ ,  $XO_n^-$  ( $n=2-4$ ),  $MXO_4^-$  (M-щелочной металл, X - S, Cr, Mo, W) [5,6,7,10]. По характеру выбранных объектов - ионы типа  $MO_2^-$ ,  $MO_3^-$  (где M- переходный металл) - данная работа является продолжением этих исследований.

Ионы  $MO_2^-$ ,  $MO_3^-$  также интересны и с еще одной точки зрения. Взаимодействие кислорода с переходными металлами - ключевой момент многочисленных исследований в различных областях химии. Этот процесс можно рассматривать как элементарную стадию адсорбции кислорода металлической поверхностью, образования оксида, коррозии, гомогенного и гетерогенного катализа. Комплексы и различные органические молекулы, имеющие фрагмент  $MO_2$  (где M - переходный металл) выполняют важнейшие функции в организме - участвуют в обратимом связывании кислорода. Выяснение характера связи "кислород -

переходный металл" в таких соединениях является одной из важнейших задач при изучении природных переносчиков кислорода, таких как гемоглобин и кобоглобин. Исследования стимулируются поиском искусственных аналогов. Удобной моделью для описания этих процессов являются индивидуальные частицы  $\text{MO}_2$  и  $\text{MO}_2^-$  [11-14].

Наличие отрицательных ионов в парах неорганических веществ позволяет разработать способ определения активностей независимых компонентов и давлений фтора и кислорода [15, 16]. Это новый прикладной аспект метода ионно - молекулярных равновесий (ИМР). В основе его лежит измерение отношений парциальных давлений ионов в насыщенном паре высокотемпературных систем. Ионы при этом находятся в равновесии друг с другом и с конденсированной фазой. Зная термодинамические данные для ионно-молекулярной реакции и определив отношение давлений ионов, можно найти давления и активности нейтральных участников.

По сравнению с традиционными способами определения активности (методами ЭДС, гетерогенных равновесий и высокотемпературной масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом) метод ионно-молекулярных равновесий обладает рядом преимуществ, дает возможность определять одновременно активности двух и более независимых компонентов.

Ранее метод ионно-молекулярных равновесий применялся для определения давления кислорода [16], активности оксидов щелочных металлов в двойной силикатной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  [17]. В задачу данной работы включили: распространить метод на изучение трехкомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , а также расширить круг веществ, активности которых можно было бы измерять. Для решения второй задачи необходим поиск новых устойчивых ионов, создание условий, при которых возможно измерение ионно-молекулярных равновесий.

Последний момент очень важен в данной работе. Чувствительность обычных масс-спектрометров такова, что можно зарегистрировать ионы, парциальные давления которых превышают  $10^{-16}$  атм. Давления отрицательных ионов в парах оксидов переходных металлов, испарение которых проводилось в данной работе, существенно ниже этой величины. Для создания измеримых концентраций отрицательных ионов в большинстве случаев необходимо повышать давление электронов в системе.

#### Цель работы

-выбор условий , приводящих к появлению в парах труднолетучих оксидов отрицательных ионов;

-определение энтальпий образования отрицательных ионов оксидов переходных металлов путем измерения констант ионно-молекулярных равновесий;

-разработка метода измерения термодинамической активности ряда оксидов;

-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;

- получены энтальпии образования для 12 отрицательных ионов;

- на примере системы  $\text{NiO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  разработана методика определе-



ния активностей оксидов  $\text{NiO}(s)$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$ , предложены способы определения активностей  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4(s)$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3(s)$  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

Работа выполнена в рамках комплексной проблемы "Теплофизика и теплоэнергетика", шифр 1.9.1.1 пункты 3 и 6, номер гос. регистрации N0187.0 025664. Разработка методики определения активностей оксидов щелочных металлов выполнена согласно договору о научно-техническом сотрудничестве 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.

### Структура работы

Диссертация изложена на 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; существующие способы определения активности оксидов; влияние нестехиометричности на активность оксидов.

В четвертой главе описана экспериментальная часть работы.

Глава 5 содержит информацию о выборе исходных термодинамичес-

ких величин. Следующая глава посвящена определению энтальпий реакций и энтальпий образования отрицательных ионов из экспериментальных данных. Приведены энергии разрыве связей в кислородсодержащих отрицательных ионов переходных металлов и сродство к электрону оксидов. В главе 7 и 8 рассмотрено определение активности оксидов переходных металлов и оксидов натрия и калия методом ионно-молекулярных равновесий.

Список литературы содержит        ссылок.

В приложение вынесены таблицы термодинамических функций.

На защиту выносятся

1. Определение констант равновесия и энтальпий ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций с участием кислородсодержащих отрицательных ионов элементов первого переходного ряда и платины .
2. Определение энтальпий образования для 12 кислородсодержащих отрицательных ионов.
3. Разработка методики определения активности оксидов ряда металлов, основанной на измерении констант равновесия ионно-молекулярных реакций.
4. Определение энергии Гиббса образования хромита никеля из оксидов.
5. Измерение активностей оксидов щелочных металлов в трехкомпонентной силикатной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

## 1. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ

### 1.1. Ионы в низкотемпературной плазме

Основные характеристики низкотемпературной плазмы (1500-3500 К) – электропроводность и плазменная частота – определяются концентрацией электронов.

Процесс образования отрицательных ионов из примесных газофазных молекул приводит к уменьшению концентрации электронов и, следовательно, к снижению электропроводности. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, электроны, как частицы малой массы, более подвижны. Во-вторых, происходит рассеяние электронов на отрицательных ионах.

В практическом отношении эта ситуация имеет значение, прежде всего, в связи с магнитогидродинамическим преобразованием энергии.

В настоящее время во многих случаях неизвестно, какие именно ионы образуются в тех или иных процессах. Большое значение имеют состав топлива, наличие в нем примесей, конструкционные материалы, то, какие соединения калия используются в качестве присадок, призванных увеличить концентрацию электронов.

В результате исследования отрицательных ионов в пламенах Спенсером сделан вывод, что образование в плазме таких частиц, как  $AlO_2^-$ ,  $VO_2^-$ ,  $PO_2^-$  и  $SO_2^-$  может уменьшить концентрацию электронов на 1-20% [18]. Если предположить, что в плазме МГД-установки существует равновесие, то, зная все присутствующие частицы и их термодинамические характеристики, можно рассчитать концентрацию свободных электронов. Анализ таких расчетов, проделанный Хасты [19] в 1975 году, показывает их неточность из-за отсутствия надежных термодинамических данных и знаний о составе плазмы. Расхождения в концен-

трации достигают порой до 70%.

Масс-спектрометрические исследования показали, что в плазме МГД-генератора существуют кислородосодержащие отрицательные ионы  $\text{PO}_3^-$ ,  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{VO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{AlO}_2^-$  [4].

Авторы [20-22] отмечают, что существенную роль в понижении электропроводности играют ионы оксидов фтора. Модельный расчет состава плазмы, проведенный в работе [21], показал, что при 2500 К одним из преобладающих отрицательных ионов становится  $\text{FeO}_2^-$ .

Существует другая проблема, для решения которой требуется целенаправленное изучение веществ-"ловушек" электронов. Это установление надежной связи с космическими аппаратами при вхождении их в плотные слои атмосферы. Образование плазмы вокруг ракеты препятствует пропусканию высокочастотных электромагнитных сигналов [19,23].

О задаче контроля уровня свободных электронов в низкотемпературной плазме, упоминают обычно всегда, когда речь идет о поиске молекул с высоким сродством к электрону [1,24,25]. Это способствует созданию представления о прямой связи "сродство к электрону" - "концентрация электронов".

Обратимся к таблице 1, где представлены сродство к электрону и энергия диссоциации молекул, образующих наиболее устойчивые отрицательные ионы. Как видно, большими значениями сродства к электрону обладают высшие фториды переходных металлов, гораздо скромнее в этом отношении оксиды. Вместе с тем, энергия диссоциации фторидов, как правило, не велика. Что же сильнее будет влиять на концентрацию электронов в низкотемпературной плазме - молекулы с высоким ЕА, но в значительной степени диссоциирующие, или устойчивые соединения с умеренным сродством к электрону ?

Таблица 1. Термодинамические характеристики молекул, образующих наиболее устойчивые отрицательные ионы (в кДж/моль)

M	EA(M)	D(M)	литература
PtF <sub>6</sub>	675±34	149±12	26
CoF <sub>4</sub>	616±26	154±11	27
CrF <sub>5</sub>	589±39	150±40	28
VF <sub>4</sub>	343±20	259±48	29
CeF <sub>4</sub>	367±39	399±25	2
UF <sub>6</sub>	488±19	312	28
UF <sub>5</sub>	361±21	380	28
MoF <sub>6</sub>	368±18	385	28
MoF <sub>5</sub>	334±17	375	2
FeF <sub>3</sub>	349±13	339	30
RhF <sub>4</sub>	523±29	202	2
MnF <sub>4</sub>	533±22	215	2
IrF <sub>6</sub>	627±37	270	2
PO <sub>2</sub>	367±21	497±10	5
PO <sub>3</sub>	433±51	479±10	5
BO <sub>2</sub>	417±18	546	6
CrO <sub>3</sub>	351±17	459±21	7
MoO <sub>3</sub>	277±19	594±21	7
WO <sub>3</sub>	380±19	594±21	7

Для ответа на этот вопрос рассмотрим следующую модельную задачу, в которой система состоит из инертного газа, калия и молекул М. Для того, чтобы эта система отражала основные характеристики низкотемпературной плазмы, необходимо принять во внимание протекание реакций ионизации калия, захвата электрона молекулой М и диссоциации М на два фрагмента



Нас интересует равновесное давление электронов в зависимости от сродства к электрону  $\{EA(M) = -\Delta_r H_0^O(2)\}^1$  и энергии диссоциации молекулы М  $\{D(M) = \Delta_r H_0^O(3)\}$ . Используются данные: постоянное общее давление 1 атм, температура системы 2500 К; начальное количество молекул калия 0.01 %, молекул М 1 %;  $\ln K^O(1) = -15.52$  [9],  $\ln K^O(2) = \{EA/T + \Delta_r \Phi^O(2)\}/R$ ,  $\ln K^O(3) = \{-D/T + \Delta_r \Phi^O(3)\}/R$ ;  $\Delta_r \Phi^O(2) = -43.8$  Дж/моль·К оценено из предположения о близости  $\Phi^O$  для нейтральной молекулы и иона;  $\Delta_r \Phi^O(3) = 140$  Дж/моль·К оценено из анализа  $\Delta_r \Phi^O$  ряда реакций аналогичного типа по данным справочника [9]. При данных условиях максимально возможное давление электронов составляет  $4 \cdot 10^{-6}$  атм., что соответствует отсутствию молекулы М в системе.

Обозначим начальные количества молей калия- k, вещества М - m, инертного газа - (1-k-m). Тогда равновесные количества молей K,  $K^+$ , e, M,  $M^-$ , A, B будут соответственно: k-x, x, x-y, m-y-z, y, z, z. Записав выражение для констант равновесий реакций (1)-(3), получаем систему уравнений

<sup>1</sup>Здесь и далее при ссылке на реакции в пределах одной главы первый индекс не упоминается

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{x(x-y)}{(k-x)(1+x-y+z)} = K^0(1) \\ \frac{y(1+x-y+z)}{(m-y-z)(x-y)} = K^0(2) \\ \frac{z^2}{(m-y-z)(1+x-y+z)} = K^0(3) \end{array} \right.$$

Численное решение системы уравнение приведено на рис. 1. Приведены зависимости равновесного давления электронов в системе от сродства к электрону при различных энергиях диссоциации ( $D(M) = 500, 400, 300, 200, 100$  кДж/моль). Видно, что для значительного понижения давления электронов необходимо не только высокое сродство к электрону ( $>350$  кДж/моль), но и большая энергия диссоциации ( $> 400$  кДж/моль). Гексафторид платины с  $EA = 680$  кДж/моль из-за своей нестабильности даст такой же эффект, как и  $WO_3$  ( $EA = 380$  кДж/моль). Опаснее, чем  $PtF_6$ , для электронов будут "ловушки"  $PO_3$  и  $VO_2$ .

Таким образом, для того, чтобы управлять концентрацией электронов в низкотемпературной плазме, необходим поиск устойчивых соединений с большим сродством к электрону. Теоретический подход к решению этой задачи довольно труден и не всегда возможен. Более реальным видится систематическое экспериментальное исследование стабильности отрицательных ионов различных классов соединений.

## 1.2. Методы получения отрицательных ионов

Исследования заряженных частиц в газовой фазе представляют особую ценность, поскольку позволяют получить характеристики изолированных ионов – таких, какие они есть сами по себе, лишенных влияния окружения. На первом этапе важно найти условия, которые приводили бы к образованию тех или иных ионов. Не претендуя на

Рис. 1. Концентрация электронов в низкотемпературной плазме в зависимости от сродства к электрону (EA) и энергии диссоциации (D) примесных молекул.

1 - D = 500 кДж/моль, 2 - D = 400 кДж/моль, 3 - D = 300 кДж/моль, 4 - D = 200 кДж/моль, 5 - D = 100 кДж/моль.

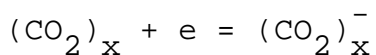


исчерпывающее и подробное описание методов ионизации (имеется ряд обзорных работ, см. например [24, 25, 31]), мы хотели бы рассмотреть, какие именно отрицательные ионы были получены в различных случаях. В первую очередь нас интересовали различные неорганические кислородосодержащие соединения. Отметим, что существуют обзоры по ионам в газовой фазе [32,33].

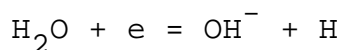
### Электронный удар [34-36]

Образование отрицательных ионов возможно в результате трех следующих процессов

- Резонансный захват электрона без диссоциации (РЗЭ). Для стабилизации иона необходима передача избыточной энергии третьей частице, т.е. этот случай характерен для высоких давлений. В обзоре [36] приводятся примеры для ряда органических анионов, полученных в результате РЗЭ. Авторы [37] относят за счет этого процесса образование заряженных кластеров

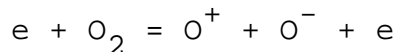


- Диссоциативный резонансный захват электрона (ДЗЭ).



Таким образом были получены  $\text{O}^-$  из  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2^-$  из  $\text{NH}_3$ ,  $\text{F}^-$  из  $\text{CF}_4$ , и  $\text{NF}_3$ , различные органические ионы [35];  $\text{SF}_5^-$  из  $\text{SF}_6$ ,  $\text{HS}^-$  из  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}^-$  из  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}^-$  из  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{I}^-$  из  $\text{CH}_3\text{I}$  [38].

- Диссоциация возбужденной электронным ударом молекулы на ионную пару, например [35]



РЗЭ и ДЗЭ имеют место, когда налетающий и валентный электроны имеют энергии одного порядка, поэтому для реализации этих процессов используется область малых энергий 0-15 эВ. Порог реакции диссоциации с образованием ионной пары обычно 10-20 эВ.

Для получения отрицательных ионов необходимо создание интенсивного молекулярного пучка. Поэтому естественно, что метод применяется в основном для ионизации легколетучих органических соединений [35, 36]. В [39] методом электронного удара получены ионы  $\text{Cl}_n^-$ , ( $n=1-4$ ). В последние годы применяется модификация этого способа ионизации. Электронному удару подвергается сверхзвуковой пучок, образованный в результате перепада давлений ( $\approx 5$  атм) [37, 40]. Отличительные свойства сверхзвукового пучка - "охлаждение" вращательных, колебательных, и поступательных степеней свободы, а также конденсация. Были синтезированы ионы  $(\text{CO}_2)_n\text{O}^-$  и  $(\text{CO}_2)_n^-$ , ( $2 \leq n \leq 17$ ) [37, 40].

Авторы [41] пишут о создании особенного ионного источника - Smoke Ion Source. Высокотемпературный пар попадает в камеру с холодным инертным газом и конденсируется. Пучок нейтральных частиц покидает камеру через сопло, расширяется в вакуум и у самого своего основания подвергается электронному удару. Генерированы ионы  $\text{Pb}_n^-$  ( $n = 1, \dots, 400$ ) и  $\text{Li}_n^-$  ( $n = 12, \dots, 5700$ ).

#### Десорбционные методы

К этой группе методов относятся полевая десорбция [31], лазерная десорбция [42], вторичная ионно-ионная и ионно-атомная эмиссия [31, 43-46]. Твердый или жидкий образец подвергается сильному воздействию электрического поля ( $10^7-10^8$  В/см), лазерного излучения ( $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>), или бомбардируется высокоэнергетическими частицами ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Xe}^+$  и др., 1-28 кЭв,  $10^{-10}-10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>). В результате происходит выбивание как молекул, так и ионов. Единого теоретического подхода, который бы позволил предсказывать вероятность ионизации вещества в любой матрице, пока нет.

В таблице 2 приведены некоторые из отрицательных кислород-

содержащих ионов переходных металлов, наблюдавшиеся при вторичной ионно-ионной эмиссии (ВИИЭ), а также атомно-ионной эмиссии (АИЭ). В изобилии их можно найти в работе [47].

Большой экспериментальный материал по отрицательным ионам рассмотрен в обзоре [46]. Перечислим некоторые не вошедшие туда отрицательные ионы  $\text{SiO}_n^-$  ( $n=1-4$ ),  $\text{Si}_n\text{O}_{2n}^-$ ,  $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$  ( $n \geq 2$ ) [56];  $\text{NO}_3^-$  [57, 58];  $\text{ClO}_n^-$  ( $n=1-4$ ),  $\text{CsClO}_n^-$  ( $n=1-5$ ) [59];  $\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$ ,  $\text{Na}(\text{NO}_3)_2^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  [58].

Здесь же следует упомянуть о методах получения ионов из растворов (электрогидродинамическая ионизация и полевого испарения из растворов при атмосферном давлении [31, 60-62]). В этих методах производится разбрызгивание раствора с образованием заряженных микрокапель, из которых в дальнейшем получают ионы. Механизм образования ионов окончательно не установлен, но считают, что в газовую фазу переходят ионы, существовавшие изначально в растворе. В основном этими методами исследуют растворы органических соединений. Из неорганических отрицательных ионов можно отметить следующие:  $\text{NO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{OH}^-(\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})\text{HNO}_2$ ,  $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}_2$ ,  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{HSO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$  (где  $n$  может принимать значения от 0 до 9).

В заключение отметим, что при так называемой спонтанной десорбции образование ионов, по утверждению авторов, протекает в условиях слабого электрического поля и без нагрева образца [63]. Механизм этого явления пока не ясен. Зарегистрированы различные отрицательные кластерные ионы на основе золота ( $\text{Au}_n^-$  ( $n=1-5$ ),  $\text{Au}_n\text{O}_2^-$  ( $n=1-5$ ),  $\text{Au}_n\text{C}_2\text{H}_2^-$  ( $n=1,2$ )), а также  $(\text{CsI})\text{I}^-$ ,  $(\text{CsI})_2\text{I}^-$ ,  $\text{SiO}_2^-$ ,  $[(\text{SiO}_2)_n\text{OH}]^-$  ( $n=1-4$ ).

Таблица 2. Отрицательные кислородосодержащие ионы переходных металлов зарегистрированные при вторичной ионно-ионной эмиссии (ВИИЭ), атомно-ионной эмиссии (АИЭ) и искровом разряде (ИР).

Металл	Метод	$\text{MeO}^-$	$\text{MeO}_2^-$	$\text{MeO}_3^-$	$\text{MeO}_4^-$	литература
Ti	ВИИЭ	-	+	+	-	48
	ВИИЭ	+	+	+	+	47
V	ВИИЭ	+	+	+	+	48
Cr	ВИИЭ	+	+	+	+	48
	ВИИЭ	+	+	-	-	47
Mn	ВИИЭ	+	+	+	-	48
Fe	ВИИЭ	+	+	+	-	47-49
	ВИИЭ	-	+	-	-	50
	ИР	+	-	-	-	51
Co	ВИИЭ	+	+	+	-	47
Ni	ВИИЭ	+	+	-	-	48
	ВИИЭ	+	+	+	-	49
	ВИИЭ	+	-	-	-	47
Pt	ИР	-	+	-	-	52
	ВИИЭ	+	+	-	-	41
	ВИИЭ	+	-	-	-	47
Cu	ВИИЭ	+	+	-	-	48
Sr	ВИИЭ	+	+	-	-	48
Nb	ВИИЭ	-	+	+	-	48
	ВИИЭ	+	+	+	-	47
Mo	ВИИЭ	-	+	+	+	48
	ВИИЭ	+	+	+	+	47
Ta	ВИИЭ	-	+	+	+	48
	ВИИЭ	+	+	+	-	47
W	ВИИЭ	-	+	+	+	48
	ВИИЭ	+	+	+	+	47

Таблица 2. Продолжение

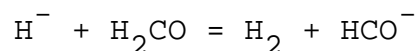
Металл	Метод	$\text{MeO}^-$	$\text{MeO}_2^-$	$\text{MeO}_3^-$	$\text{MeO}_4^-$	литература
Re	ВИИЭ	-	-	+	+	53
	ВИИЭ	+	+	+	+	47
V		+	+	+	-	47
Sn	АИЭ	+	+	+	-	54
Y	ВИИЭ	+	+	-	-	47
Td	ВИИЭ	+	+	+	-	47
Rh	ВИИЭ	+	+	+	-	47
Pd	ВИИЭ	+	+	-	-	47
Au	ВИИЭ	+	+	-	-	47
Zn	ВИИЭ	+	+	+	-	47
Cd	ВИИЭ	+	+	-	-	47
$^{140}\text{Ce}$	ВИИЭ	+	+	+	+	47
U	ВИИЭ	+	+	+	+	47
Fe	ВИИЭ	+	-	-	-	55

Искровой разряд [15, 31].

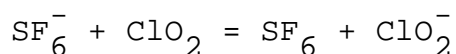
Образование отрицательных ионов происходит в результате искрового разряда, возникающего между электродами с разностью потенциалов от 3-5 до 25 кэВ. Одним из электродов служит сам образец. Вероятность образования ионов для различных элементов неодинакова, большее значение имеют характеристики искрового разряда. В работе [52] говорится о наблюдении многоатомных отрицательных ионов различных элементов. (см. табл. 2).

### Ионно-молекулярные реакции [31, 34].

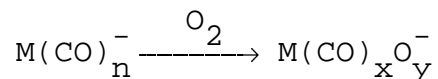
Предварительно полученный пучок ионов поступает в исследуемый газ. Образование заряженных частиц происходит за счет протекания ионно-молекулярных реакций, которые можно отнести к четырем основным типам: перенос протона, перенос электрона, нуклеофильное присоединение и нуклеофильное замещение. В качестве примера реакции можно привести получение  $\text{HCO}^-$  в работе [64]



В результате процесса переноса электрона получен ион  $\text{ClO}_2^-$  [38]



Особенно часто используется нуклеофильное присоединение. Так, были генерированы ионы  $\text{PO}_3^- \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{PO}_3^- \cdot \text{HI}$  [46],  $\text{A}^- \cdot \text{B}_n$  ( $\text{B} = \text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ;  $\text{A} = \text{Cl}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ;  $n=1-4$ ) [65], многочисленные продукты реакции различных карбониллов с кислородом



$\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Mn}$ ;  $n=4-5$ ;  $x=0-4$ ,  $y=1-5$ , [66-69], другие сложные соединения на основе карбониллов [68, 69]. Отметим, что авторы [67] зарегистрировали также ионы  $:\text{FeO}_x^-$  ( $x=2-4$ ),  $\text{CrO}_x^-$  ( $x=2-5$ ),  $\text{MoO}_x^-$  ( $x=3-5$ ). В [70] реакции  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  с ионами  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  использовали для получения  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .

### Пламена.

В 1971 году вышел обзор Миллера [71], в котором были рассмотрены серии охарактеризованных пламен и методика исследования в них заряженных частиц. К тому времени были исследованы анионы  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{MoO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{WO}_3^-$ ,  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\text{HWO}_4^-$ . С тех пор этот ряд не стал намного разнообразнее, хотя расширился за счет работ Гудингса, которым были получены различные серосодержащие ионы ( $\text{S}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{SO}^-$ ,  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SF}_5^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  и др.) [72-75] и ионы гало-

генов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) [76]. Исследования проводились с пламенами при атмосферном давлении, температура  $\approx 2400$  К.

#### Термическая ионизация [15, 31].

Образование ионов происходит при нагреве до высоких температур поверхности, на которую помещено исследуемое вещество. Соотношение нейтральных продуктов испарения к заряженным составляет  $10^5-10^8$ . Поверхность может быть сделана в виде эффузионной камеры Кнудсена [25, 15], из которой ионы вытягиваются электрическим полем. Заряженные частицы при этом обладают тепловой энергией  $\approx 0.1$  эВ (1000 К).

В настоящее время существует понятие о состоянии "насыщенный пар-плазма" [1]. Имеется в виду равновесный с кристаллом пар с достаточно высокой степенью ионизации. Эта ситуация может быть реализована для соединений, у которых процессы парообразования и ионизации отстоят по шкале энергий не очень далеко друг от друга (разница  $\approx 3-4$  эВ). Состояние "насыщенный пар-плазма" является уникальным объектом для исследования, поскольку здесь создаются условия для получения измеримых концентраций разнообразных многоатомных ионов. В качестве примера можно привести полученные путем термической ионизации солей щелочных металлов отрицательные кислородсодержащие ионы фосфора [5], серы [7, 10, 77], хрома, молибдена, вольфрама [7] (см. табл. 4). Кроме этого, зарегистрированы ионы  $Cr_2O_6^-$ ,  $KMo_2O_7^-$ ,  $KCr_2O_7^-$ ,  $NaCr_2O_7^-$ ,  $M_3X_2O_8^-$  (M-щелочный металл, X=S, Cr, Mo, W), смешанные ионы - такие как  $Na_3SWO_8^-$  [7]; различные отрицательные ионы гидроксидов щелочных металлов [78].

Механизм образования ионов при вторичной ионно-ионной и ионно-атомной эмиссии не установлен. Как и в случае термической ионизации имеются высокая температура и контакт с конденсированной

фазой. Можно предположить, что здесь также не исключено появление состояния "насыщенный пар-плазма". В пользу этого предположения – многообразие и довольно непростой состав ионов.

В заключение отметим, что равновесие с участием ионов устанавливается лишь при двух способах ионизации – в пламенах и при термической ионизации. В отдельных случаях возможно также установление равновесия при химической ионизации (ионно-молекулярные реакции). В остальных способах ионизации получающиеся ионы находятся в существенно неравновесных условиях.

### **1.3. Определение термодинамических свойств отрицательных ионов**

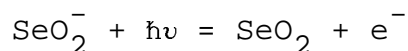
В первую очередь в этом разделе будут рассмотрены такие энергетические характеристики, как энтальпия образования иона и средство к электрону соответствующей нейтральной молекулы. Обзор [32] содержит экспериментальные данные по термодинамике отрицательных ионов, полученные до 1975 года, более поздние результаты (1975–80 г.) обсуждаются в работе [24]. В 1986 году вышел обзор посвященный кластерным ионам [33]. Поэтому, в данном разделе будет рассматриваться лишь тот фактический материал, который связан с исследованиями отрицательных кислородосодержащих ионов после 80-го года.

#### **Пороговые методы [24, 32]**

Определяется та минимальная энергия сталкивающихся частиц, начиная с которой происходит образование или разрушение иона. Сюда относятся методы фотоотрыва, фотоэлектронной спектроскопии, метод электронного удара, столкновительной ионизации, ионно-молекулярные реакции.



Суть метода фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) заключается в следующем. Созданный предварительно пучок отрицательных ионов ускоряется, проходит через масс-сепаратор, пересекается с фотонным, в результате чего происходит отрыв электрона, например

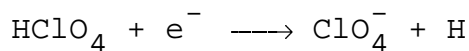


Частота излучения фиксирована. Проводится регистрация спектра кинетических энергий выбитых электронов. Из баланса энергии процесса отрыва электрона находится величина сродства к электрону. Результаты представлены в таблице 3.

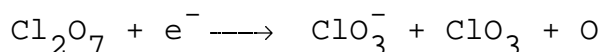
Отметим, что Линебергером была сделана оценка нижней границы сродства к электрону молекулы  $\text{FeO}_2$  [79]; соответствующий анион является одним из объектов нашего исследования. Возможности используемого лазера (энергия фотонов 2.5 эВ) не позволили найти точное значение.

В 1989 году были пересняты фотоэлектронные спектры для  $\text{O}_2^-$  и  $\text{NO}^-$  [80]. Найденные величины сродства к электрону превышают принятые ранее на 11 и 2 мэВ соответственно.

В работе [39] сродство к электрону радикалов  $\text{ClO}_3$  и  $\text{ClO}_4$  определено методом электронного удара (ЭУ). Ионы  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  были получены в результате бомбардировки электронами газообразной хлорной кислоты или же хлорного ангидрида. Измерены потенциалы появления этих анионов. Значение нижней границы сродства к электрону  $\text{ClO}_4$  получено из уравнения энергетического баланса для процесса

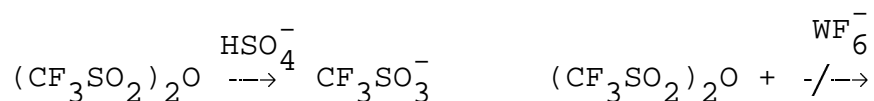


с учетом известной величины  $\Delta_f \text{H}_0^{\text{O}}(\text{ClO}_4)$  и измеренного потенциала появления  $\text{ClO}_4^-$ . При расчете  $\text{EA}(\text{ClO}_3)$  рассматривалась следующая реакция



Существует также подход, позволяющий определить верхнюю и

нижнюю границы для значения сродства к электрону какого либо соединения (bracketing method ). В рамках этого метода измеряются константы скорости реакций исследуемого вещества с рядом анионов, термодинамические характеристики которых хорошо известны. Протекание реакции с образованием ожидаемого отрицательного иона свидетельствует о том, что искомое EA больше, чем у нейтрального аналога взятого аниона-реагента. Подбирая такие ионно-молекулярные реакции, можно определить интервал энергий, которому принадлежит сродство к электрону интересующего соединения. Так, например, в работе [70] было найдено из данных для реакций

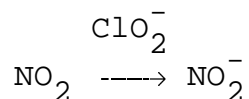


было найдено  $4.9 \pm 0.3 \text{ эВ} \leq EA(CF_3SO_3^-) \leq 6.0 \pm 0.2 \text{ эВ}$ .

Авторы [66] подобным образом определили сродство к электрону  $Cr(CO)_3O$  и  $Cr(CO)_3O_2$  из сравнения с  $EA(Cr(CO)_5) = 2.3 \text{ эВ}$ . и  $EA(NO_2) = 2.2 \text{ эВ}$ . ; а также нашли  $EA(CrO_3)$ . Этот метод использовался и для определения сродства к электрону  $ClO_2$ . Для нахождения нижней границы служили реакции с участием  $HS^-$  ( $EA(HS) = 2.32 \pm 0.10 \text{ эВ}$ ) и  $SF_4^-$  ( $EA(SF_4) = 2.35 \pm 0.10 \text{ эВ}$ )



Верхний предел установлен в результате сравнения с  $NO_2^-$  ( $EA(NO_2^-) = 2.38 \pm 0.006 \text{ эВ}$ ).



Результаты определения сродства к электрону пороговыми методами приведены в таблице 3.

Таблица 3. Средство к электрону кислородосодержащих соединений, определенное пороговыми методами.

Соединение	Метод	Год	ЕА эВ	Литер.
SeO	ФЭС	1985	1.456 ± 0.020	81
(SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	ФЭС	1987	1.9	82
TeO	ФЭС	1985	1.697 ± 0.022	83
TeO <sub>2</sub>	ФЭС	1988	>2.2	84
SeO <sub>2</sub>	ФЭС	1988	1.823 ± 0.050	84
NO·Ar	ФЭС	1989	0.095	85
NO·Kr	ФЭС	1989	0.136	85
NO·Xe	ФЭС	1989	0.204	85
O <sub>2</sub> ·N <sub>2</sub>	ФЭС	1988	0.69	86
NO	ФЭС	1987	0.024	87
NO·(N <sub>2</sub> O)	ФЭС	1987	0.258 ± 0.009 <sup>a</sup>	87
NO·(N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	ФЭС	1987	0.513 ± 0.022 <sup>a</sup>	87
HCO	ФЭС	1986	0.313 ± 0.005	64
DCO	ФЭС	1986	0.301 ± 0.005	64
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	b.m.	1987	4.9±0.3÷6.0±0.2	70
Cr(CO) <sub>3</sub> O	b.m.	1987	2.2 ± 0.1	66
Cr(CO) <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	b.m.	1987	2.2 ± 0.1	66
CrO <sub>3</sub>	b.m.	1987	2.5 ± 0.2	66
NO	ФЭС	1989	0.026 ± 0.005	80
O <sub>2</sub>	ФЭС	1989	0.451 ± 0.007	80
FeO <sub>2</sub>	ФЭС	1977	>2.5	79
ClO <sub>2</sub>	b.m.	1989	2.37±0.10	38
ClO <sub>3</sub>	ЭУ	1989	≥2.70±0.16	39
ClO <sub>4</sub>	ЭУ	1989	≥4.61±0.17	39

<sup>a</sup> - условное средство к электрону, b.m. - bracketing method

### Равновесные методы [24, 15]

Измеряется температурная зависимость или абсолютная величина константы равновесия реакций с участием отрицательных ионов. Энергетические характеристики аниона могут быть найдены, если известны термодинамические данные для остальных участников реакции. К этой группе методов относятся магнетронный метод, поверхностная ионизация, исследование равновесий в газах и пламенах.

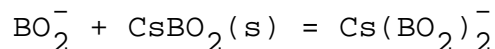
Хотя Гудингсом были получены в пламенах различные кислородосодержащие ионы серы (см. раздел 1.2), термодинамика их не определялась. Результаты предшествующих работ Миллера ( $\text{VO}_2^-$ ,  $\text{MoO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{WO}_3^-$ ,  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\text{HWO}_4^-$ ) обсуждаются в его обзорной статье [71], вышедшей в 1979 году.

Для термодинамических исследований кислородосодержащих отрицательных ионов в последние годы успешно применялся метод ионно-молекулярных равновесий [7, 78]. Схема установки приведена на рис. 2. Исследуемое вещество помещается в камеру Кнудсена и нагревается до высокой температуры (1200–1500 К). В результате термической ионизации образуются ионы, которые находятся 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. Ионный ток измеряется электрометром или электронным умножителем. Интенсивность тока пропорциональна давлению ионов в эффузионной камере. Это делает возможным определение констант равновесия ионно-молекулярных и ионно-ионных равновесий реакций.

В работе [7] измерены константы равновесия 20-ти реакций в парах хроматов, вольфраматов и молибдатов щелочных металлов. Путем решения переопределенной системы уравнений, определены энтальпии образования ряда кислородосодержащих отрицательных ионов (см. таб-

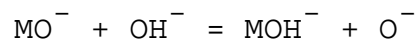
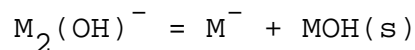
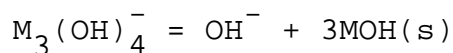
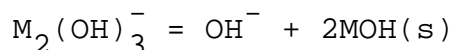
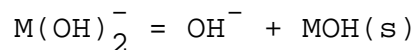
лицу 4) и сродство к электрону  $EA(\text{CrO}_3) = 351 \pm 17$ ,  $EA(\text{MoO}_3) = 277 \pm 19$ ,  $EA(\text{WO}_3) = 380 \pm 19$  кДж/моль.

Сидоровой [88] исследовано ионно-молекулярное равновесие



Константа равновесия определена из отношения ионных токов  $\text{Cs}(\text{BO}_2)_2^-$  и  $\text{BO}_2^-$ . Активность  $\text{CsBO}_2$  равнялась единице, поскольку эксперимент проводился с чистым метаборатом цезия. По II-ому и III-ему законам рассчитаны энтальпии реакции  $\Delta_r H_0^\circ(\text{II}) = 136.7 \pm 20.8$ ,  $\Delta_r H_0^\circ(\text{III}) = 106.3 \pm 18.3$  кДж/моль соответственно. Последнее значение использовано для определения энтальпии образования иона  $\text{Cs}(\text{BO}_2)_2^-$  (см. табл. 4).

Бутманом [78] были измерены константы равновесия ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций в парах гидроксидов щелочных металлов



(M = Na, K, Rb, Cs). Из расчетов определенных по III-ему закону энтальпий реакций найдены значения  $\Delta_r H_0^\circ$  отрицательных ионов (см. табл. 4).

В совокупности с известными энтальпиями образования оксидов и оцененными для молекул  $\text{M}_2\text{OH}$  и  $\text{M}(\text{OH})_2$  эти данные позволили рассчитать величины сродства к электрону (см. табл. 5).

Рис. 2. Схема ионного источника для высокотемпературных исследований ионно-молекулярных равновесий.

1 - эффузионная камера; 2 - печь сопротивления; 3 - спай термопары; 4 - держатель камеры; 5 - водяная рубашка; 6 - вытягивающий электрод; 7 - линзы ионной оптики

Таблица 4. Энтальпии образования отрицательных кислородсодержащих ионов, определенные равновесными методами.

Ион	$\Delta_f H_0^\circ$ кДж/моль	Лит.	Ион	$\Delta_f H_0^\circ$ кДж/моль	Лит.
$SO_3^-$	-602 ± 6	7	$Cs(BO_2)_2^-$	-1569 ± 29	88
$SO_4^-$	-743 ± 9	7	$Na_2OH^-$	-313 ± 12	78
$LiSO_4^-$	-1041 ± 12	7	$K_2OH^-$	-338 ± 12	78
$NaSO_4^-$	-976 ± 13	7	$Rb_2OH^-$	-334 ± 12	78
$KSO_4^-$	-992 ± 12	7	$Cs_2OH^-$	-339 ± 12	78
$RbSO_4^-$	-982 ± 12	7	$Na(OH)_2^-$	-520 ± 10	78
$CsSO_4^-$	-998 ± 13	7	$K(OH)_2^-$	-510 ± 10	78
$CrO_3^-$	-669 ± 9	7	$Rb(OH)_2^-$	-500 ± 10	78
$CrO_4^-$	-781 ± 11	7	$Cs(OH)_2^-$	-501 ± 10	78
$NaCrO_4^-$	-972 ± 14	7	$Na_2(OH)_3^-$	-904 ± 20	78
$KCrO_4^-$	-995 ± 16	7	$K_2(OH)_3^-$	-890 ± 20	78
$MoO_3^-$	-637 ± 11	7	$Rb_2(OH)_3^-$	-884 ± 20	78
$MoO_4^-$	-800 ± 11	7	$Cs_2(OH)_3^-$	-889 ± 20	78
$NaMoO_4^-$	-1037 ± 17	7	$Na_3(OH)_4^-$	-1286 ± 40 <sup>a</sup>	78
$KMoO_4^-$	-1065 ± 15	7	$K_3(OH)_4^-$	-1262 ± 30	78
$CsMoO_4^-$	-1060 ± 17	7	$Rb_3(OH)_4^-$	-1257 ± 30	78
$WO_3^-$	-695 ± 11	7	$Cs_2(OH)_4^-$	-1281 ± 30	78
$WO_4^-$	-881 ± 11	7	$NaO^-$	-12 ± 15	78
$NaWO_4^-$	-1139 ± 15	7	$KO^-$	-3 ± 15	78
$KWO_4^-$	-1170 ± 18	7	$RbO^-$	-4 ± 15	78
$CsWO_4^-$	-1181 ± 15	7	$CsO^-$	-11 ± 15	78

<sup>a</sup> - оценка

Таблица 5. Сродство к электрону соединений щелочных металлов [78]

В-во	EA	эВ.	В-во	EA	эВ.
Na <sub>2</sub> OH	1.4	± 0.4	K <sub>2</sub> OH	1.2	± 0.4
Rb <sub>2</sub> OH	1.0	± 0.4	Cs <sub>2</sub> OH	0.8	± 0.4
Na(OH) <sub>2</sub>	2.6	± 0.4	K(OH) <sub>2</sub>	2.3	± 0.4
Rb(OH) <sub>2</sub>	2.1	± 0.4	Cs(OH) <sub>2</sub>	2.0	± 0.4
NaO	1.0	± 0.3	KO	0.7	± 0.3
RbO	0.6	± 0.3	CsO	0.5	± 0.3

Специфичность термической ионазации, используемой в методе ИМР, предоставляет ряд преимуществ. Здесь возникает возможность исследования более сложных ионных форм, а их многообразие значительно расширяет круг изучаемых объектов, позволяет достичь лучшей согласованности получаемых термодинамических данных, путем составления и решения переопределенных систем уравнений [7].

Другая характерная черта метода ИМР – он дает информацию непосредственно по константам равновесия реакций, для расчета которых обычно и требуются энтальпии образования отрицательных ионов.

По этим причинам, метод подходит для исследования ионно-молекулярных и ионно-ионных равновесий с участием сложных ионов, которые трудно получить при использовании жестких методов ионизации.

В случае определения сродства к электрону сравнительно простых ионов наиболее прямым и точным является применение метода ФЭС (погрешности 0.5 – 4 кДж/моль, а в ИМР – 10–25 кДж/моль).



## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ ОКСИДОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИСТЕМАХ

Актуальность измерения активностей компонентов в оксидных системах связана с интересом к таким объектам исследования, как шлаки, магмы, расплавы силикатных стекол, керамика.

Эта задача диктуется также потребностями высокотемпературных технологий. Например, во многих топливно-угольных энергетических системах образуются силикатные шлаки, включающие оксиды калия и натрия. Присутствие газообразных соединений щелочных металлов нежелательно, т.к. приводит к горячей коррозии керамических и металлических конструкций. Наиболее агрессивными компонентами являются соединения калия и натрия. Для создания стратегии контроля транспорта паров щелочных металлов нужна информация о термодинамических активностях веществ в конденсированной фазе.

В данном разделе рассмотрены существующие методы определения активностей и проведено их сравнение. Из оригинальных работ рассмотрены только те, которые связаны с измерением активности оксидов переходных металлов и оксидов щелочных металлов в силикатных системах.

### 2.1. Методы ЭДС и гетерогенных равновесий

Для определения термодинамической активности оксидов обычно используется метод ЭДС с твердым электролитом или метод гетерогенных равновесий. И в том и в другом случае для определения активности необходимо знать равновесное парциальное давление кислорода и активность металла

$$\alpha(\text{MeO}_2) = K^{\circ}(1) p(\text{O}_2) \alpha(\text{Me})$$

где  $K^{\circ}(1)$  – константа равновесия реакции



Описание различных вариантов метода гетерогенных равновесий можно найти в книге [89]. В общем случае в рамках этого подхода смесь газов ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ), обеспечивающую определенное давление кислорода, приводят в контакт с исследуемой системой. Когда равновесие достигнуто, результаты химического анализа дают состав твердой фазы, соответствующий данному давлению кислорода. Необходимую активность металла получают в результате дополнительных независимых измерений, либо из литературных данных.

Авторы работы [90] исследовали при 1273 К твердый раствор  $\text{CoO-NiO}$ , находящийся в равновесии со сплавом  $\text{Co-Ni}$ . Активность металла, необходимую для определения активности  $\text{NiO}$ , в данном случае определяли следующим образом. Авторы записывали уравнения Гиббса-Дюгема для систем  $\text{Co-Ni-O}$  и  $\text{Co-Ni}$  и в результате получили выражение для активности никеля через мольную долю компонентов и давление кислорода.

Другой путь – спланировать эксперимент таким образом, чтобы исследуемая система находилась в равновесии с металлом, активность которого равна единице. Однако, это применимо лишь в тех случаях, когда система гетерогенна, или исследуется насыщенный оксидом данного металла расплав (твердый раствор).

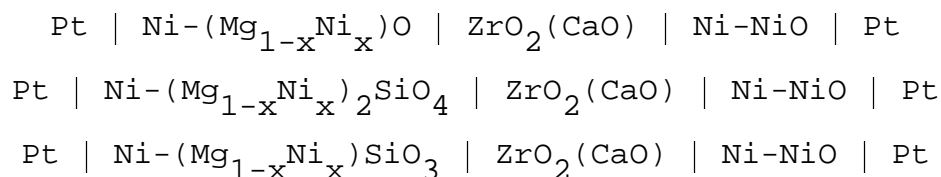
Так, в работе [91] изучена предельная растворимость оксида никеля в боратных стеклах  $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  ( $\text{R}=\text{Li,Na,K}$ ) и определена его активность. Образец помещали в никелевый тигель  $\{\alpha(\text{Ni}) = 1\}$  и при заданном значении температуры (1123-1373 К) уравнивали при разном давлении кислорода, что достигалось путем смешения подходящих объемов газов  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ . Часть образующегося оксида никеля растворялась в расплаве стекла. Активность  $\text{NiO}$  в образце в

этих экспериментах найдена из известного давления кислорода и константы равновесия реакции



Другим методом определения активности является метод э. д. с. Одним из электродов гальванической ячейки является гетерогенная система с известным давлением кислорода, другим – металл и исследуемый твердый раствор. В отличие от метода гетерогенных равновесий, давление кислорода над исследуемой системой не задается, а измеряется, причем определяется не абсолютное значение давления кислорода, а отношение между таковым для исследуемой системы и системы сравнения.

Так, для определения активности оксида никеля в бинарном растворе NiO-MgO и в силикатной системе NiO-MgO-SiO<sub>2</sub> использовали концентрационные по кислороду ячейки [92]



Электродом сравнения в данном случае служила гетерогенная система Ni-NiO с давлением кислорода  $p'(O_2)$ . Активность никеля в изучаемой системе была равна единице. Записав выражение для константы равновесия реакции (2)

$$\alpha(\text{NiO}) = p(O_2)^{1/2} K^0(2) \alpha(\text{Ni})$$

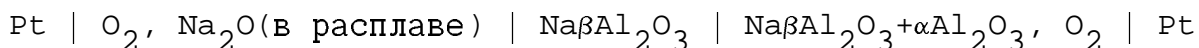
для исследуемой системы и системы сравнения, и вычитая одно из другого, получаем

$$\alpha_{\text{NiO}} = \left( \frac{p''(O_2)}{p'(O_2)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

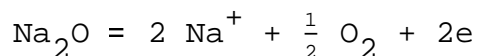
Это означает, что измеряемая э. д. с. непосредственно связана с активностью оксида никеля

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \alpha(\text{NiO})$$

Активности металла и оксида в системе сравнения могут быть и не равны единице. В таком случае они должны быть известны из литературы или определены независимо. Например, в работе [93] для определения активности  $\text{Na}_2\text{O}$  (30 - 50 моль.%, 1240 - 1460 К) в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  использованы гальванические ячейки типа



Необходимую активность  $\text{Na}_2\text{O}$  в электроде сравнения брали из литературы. Отметим также, что используемые ячейки являлись концентрационными не по кислороду, а по  $\text{Na}_2\text{O}$ . Потенциалобразующая реакция имеет вид



и связь измеряемой э. д. с. с активностью имеет следующий вид

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha(\text{Na}_2\text{O}, \text{ в расплаве})}{\alpha(\text{Na}_2\text{O}, \alpha+\beta \text{Al}_2\text{O}_3)}$$

В рамках метода ЭДС существует целый ряд требований.

Необходимо исключить химические взаимодействия между электродами и электролитами.

Электролит должен обладать достаточно высокой проводимостью исключительно ионного типа. В случае умеренных давлений кислорода используют обычно стабилизированный добавками оксид циркония, а в случае малых - оксид тория.

Должно отсутствовать взаимодействие электролита и электродов с окружающей газовой фазой и перенос летучих компонентов через газовую фазу от одного электрода к другому.

Необходимо отсутствие термической ЭДС.

Ценой тщательной и кропотливой работы по обеспечению всех

этих условий достигается высокая точность - 1 мВ в измерении ЭДС, что соответствует погрешности 5% в определении активности.

Методом ЭДС определены активности оксидов в бинарных растворах, шпинелях, силикатных системах (как правило, двойных или тройных). Результаты рассмотрены в обзоре [94]. Работы [95, 96] связаны с определением активностей оксидов переходных металлов. Исследовались растворы NiO, CoO, FeO в  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  [95] и NiO в расплаве  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  [96].

## 2.2. Высокотемпературная масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом

Метод внутреннего стандарта [15, 97].

При определении термодинамической активности  $\alpha_i$  используют основное уравнение "метода давления пара"

$$\alpha_i = p_i / p_i^{\circ} \quad (2.3)$$

где  $p_i$  - парциальное давление над исследуемым составом,  $p_i^{\circ}$  - парциальное давление над чистым компонентом. Отношение давлений можно определить с помощью масс-спектрометра через измеряемые ионные токи  $I_i$  и  $I_i^{\circ}$

$$p_i / p_i^{\circ} = I_i / I_i^{\circ} \quad (2.4)$$

Метод внутреннего стандарта требует применения специальных кнудсеновских блоков, состоящих из двух или нескольких ячеек. В одну из них помещают чистый компонент А, в другую - исследуемую систему. Пусть, в насыщенном паре присутствуют молекулы А, а в масс-спектре имеется ион  $A^+$  из А. С помощью специального устройства эффузионный блок можно перемещать относительно ионизационной камеры. При этом молекулярные потоки из разных ячеек попадают в нее по отдельности, и ионные токи  $I(A^+)$  и  $I^{\circ}(A^+)$  регистрируются

независимо. Таким образом, каждое измерение дает значение активности  $\alpha_A = p_A/p_A^0 = I(A^+)/I^0(A^+)$ .

В случае блока из нескольких ячеек в ходе одного опыта можно исследовать несколько составов. Методика применена для изучения многокомпонентных систем. Ошибка воспроизводимости в измерении отношения ионных токов составляет 5%. Существует, однако, систематическая ошибка, связанная с перемещением кнудсеновского блока в ходе опыта.

Методом внутреннего стандарта исследовали бинарные сплавы, трехкомпонентные кислородосодержащие системы [97].

#### Метод Белтона-Фруэхана [97].

Метод основан на использовании уравнения Гиббса-Дюгема, записанного через отношения ионных токов.

Пусть в насыщенном паре системы А-В присутствуют молекулы А и В а в масс-спектре регистрируются ионы  $A^+$  из молекулы А и ионы  $B^+$  из молекулы В. Вычитание из обеих частей уравнения Гиббса-Дюгема

$$x(A) d \ln \alpha(A) + x(B) d \ln \alpha(B) = 0$$

величины  $x(B) d \ln \alpha(A)$  приводит к выражению

$$d \ln \alpha(A) = - x(B) d \ln \{ \alpha(B)/\alpha(A) \}$$

Подставляя соотношение (2.3), (2.4) и интегрируя, получаем

$$\ln \alpha(A) = - \int_{x=1}^{x(A)} x(B) d \ln \{ I(B^+)/I(A^+) \}$$

Формула для коэффициента активности имеет следующий вид

$$\ln \gamma(A) = - \int_{x_A=1}^{x(A)} x(B) d \{ \ln [ I(B^+)/I(A^+) ] - \ln [ x(B)/x(A) ] \}$$

Для определения активности компонента А в системе состава  $x(A)$ , необходимо измерить отношение ионных токов  $I(B^+)/I(A^+)$  над рядом известных составов в интервале  $x(A) \leq x \leq 1$ , затем провести интегрирование зависимости  $x(B) = f\{\ln I(B^+)/I(A^+)\}$ .

Переход от абсолютных интенсивностей ионных токов к их отношению позволяет исключить флуктуации чувствительности в ходе опыта и в разных экспериментах.

Методом Белтона-Фруэхана изучают не только двойные, но и многокомпонентные системы [98-104]. Однако, в этом случае обычно рассматривают их как квазибинарные, например,  $NaAlSi_2O_6 - KAlSi_2O_6$ , или  $NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8$  [98, 99]. Результаты масс-спектрального исследования насыщенного пара этих систем показали, что ионы  $Na^+$  и  $K^+$  имеют единственных предшественников - Na и K. Поэтому отношение ионных токов  $I(Na^+)/I(K^+)$  для ряда составов позволило определить активности и коэффициенты активностей алюмосиликатов.

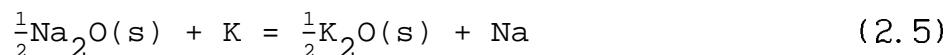
Интересующую нас силикатную систему  $Na_2O-K_2O-SiO_2$  также изучали методом Белтона-Фруэхана [101, 104]. Как и в предыдущем случае, рассматривали квазибинарные разрезы  $(1-\xi)\{Na_2O \cdot (SiO_2)_\eta\} + \xi\{K_2O \cdot (SiO_2)_\eta\}$ . Отношение  $I(K^+)/I(Na^+)$  измеряли для ряда составов вдоль этого сечения с постоянной мольной долей оксида кремния (изменение  $\xi$  от 0 до 1 при  $\eta = \text{const}$ ).

Белтон и др. исследовали мета- и дисиликаты ( $\eta=1,2$  соответственно) и определили активности выбранных компонентов  $(\frac{1}{2}M_2O)SiO_2$  ( $M = Na, K$ ) при температуре 1373 К [101]. В рассмотренной квазибинарной системе наблюдалось положительное отклонение от идеальности.

Однако, было бы ошибочным считать, что только этим ограничиваются возможности метода Белтона-Фруэхана применительно к трехкомпонентным системам.

Вагнер [105] предложил математические преобразования, с помощью которых в рамках данного подхода становится реальным определение активностей всех трех компонентов.

Рассмотрим обменную реакцию



Выражение для константы равновесия реакции имеет вид

$$K^{\circ}(5) = \frac{\alpha(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O})p(\text{Na})}{\alpha(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O})p(\text{K})}$$

С увеличением содержания оксида кремния в растворе можно ожидать, что равновесие окажется сдвинутым. Следовательно, можно рассчитать изменение активности  $\text{SiO}_2$  в образце, как функцию отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ . Из этих соображений Вагнер ввел переменные

$$\xi = \frac{x(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O})}{x(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}) + x(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O})} \quad \eta = \frac{x(\text{SiO}_2)}{x(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}) + x(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O})} \quad (2.6)$$

где  $x$  - мольные доли веществ.

Двойное дифференцирование соотношения Гиббса-Дюгема по переменным  $\xi$  и  $\eta$  позволило перейти к уравнению

$$\frac{\partial \ln \alpha(\text{SiO}_2)}{\partial \xi} = - \frac{\partial \ln \alpha(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O})}{\partial \eta} + \frac{\partial \ln \alpha(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O})}{\partial \eta} \quad (2.7)$$

Путем логарифмирования и дифференцирования  $K^{\circ}(5)$  можно получить

$$\partial \ln \alpha(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}) + \partial \ln p(\text{Na}) - \partial \ln \alpha(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}) - \partial \ln p(\text{K}) = 0$$

с учетом этого (2.7) преобразуется к виду

$$\frac{\partial \ln \alpha(\text{SiO}_2)}{\partial \xi} = \frac{\partial \left( \frac{p(\text{K})}{p(\text{Na})} \right)}{\partial \eta} \quad (2.8)$$

Это означает, что определив изменение отношения парциальных давлений  $\text{K}$  и  $\text{Na}$  в зависимости от содержания  $\text{SiO}_2(\eta)$ , можно расчи-



тать изменение активности третьего компонента – оксида кремния. Объем работы и обработка экспериментальных данных, однако, значительно увеличивается. В частности, становится необходимым проводить измерения для нескольких серий составов с различной мольной долей  $\text{SiO}_2$ . Если имеются данные по активности в бинарной системе, например  $(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O})\text{-SiO}_2$ , определяется абсолютное значение  $\alpha(\text{SiO}_2)$ .

Белтон в своей следующей работе, посвященной системе  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$  [102], исследовал еще одно сечение ( $\eta=4$ ). В совокупности с уже полученными им данными ( $\eta=1,2$ ), это позволило ему найти отношения активности  $\text{SiO}_2$  в исследуемой и бинарных системах для сечения  $\eta=2$  при 1373 К. Отметим, что аналогичным образом определяли активность оксида кремния в системе  $\text{Cu}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$  [103].

Поскольку при  $T=\text{const}$ ,  $p=\text{const}$

$$\frac{\alpha(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}) \cdot \alpha(\text{SiO}_2)}{\alpha\{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2\}} = \text{const}$$

Белтон рассчитал отношение активностей оксидов щелочных металлов в рассматриваемой системе и в бинарной

$$\ln \frac{\alpha(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O})^T}{\alpha(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O})^B} = \ln \frac{\gamma(\text{SiO}_2)^B}{\gamma(\text{SiO}_2)^T} + \ln \alpha \left\{ \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \right\}$$

Здесь индексом Т обозначены величины, относящиеся к тройной системе, Б – к бинарной.

Наблюдалось отрицательное отклонение от идеальности для  $\text{SiO}_2$  и положительное для компонентов  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}$  и  $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$ .

Сравнение отношений ионных токов  $I(\text{K}^+)/I(\text{Na}^+)$ , измеренных при исследовании системы  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$  различными авторами [101, 102, 104], свидетельствует о хорошей согласованности данных. Незначительное расхождение наблюдается в случае метасиликатов. Значения  $I(\text{K}^+)/I(\text{Na}^+)$ , найденные в работе [104] несколько меньше, чем ре-

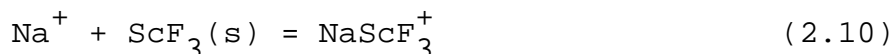
зультаты Бэлтона [101, 102].

Исходя из температурной зависимости отношения ионных токов  $I(K^+)/I(Na^+)$ , авторы [104] определили энтальпию смешения силикатов. Отмечается хорошее совпадение энтальпий смешения с калориметрическими данными.

### 2.3. Метод ионно-молекулярных равновесий

Также, как и в случае методов внутреннего стандарта и Белтона-Фруэханна, данный подход основывается на уравнении (2.2). Измеряют не абсолютные значения парциальных давлений, а отношения ионных токов, что позволяет избежать определения константы чувствительности прибора. В отличие от упомянутых масс-спектральных методов используются ионы, образующиеся при термической ионизации, и находящиеся в эффузионной камере в равновесии с другими компонентами газовой и конденсированной фаз.

Рассмотрим пример определения активности  $ScF_3$ , описанный в обзоре [97]. В насыщенном паре системы  $NaF - ScF_3$  наряду с другими присутствуют ионы  $F^-$ ,  $ScF_4^-$ ,  $Na^+$ ,  $NaScF_3^+$ . Можно записать следующие ионно-молекулярные равновесия



Измерение отношения ионных токов  $ScF_4^-$  и  $F^-$  в эксперименте с системой, где активность  $ScF_3$  равняется единице, и в исследуемой позволяет найти

$$\alpha(ScF_3) = \frac{p(ScF_4^-)/p(F^-)}{\{p(ScF_4^-)/p(F^-)\}^\circ} = \frac{I(ScF_4^-)/I(F^-)}{\{I(ScF_4^-)/I(F^-)\}^\circ} \quad (2.11)$$

где индекс  $^\circ$  относится к системе с  $\alpha(ScF_3)=1$ .

Если константа рассматриваемого ионно-молекулярного равнове-

сия хорошо известна, нет необходимости проводить измерения над чистым веществом, выражение (2.11) удобнее записать в виде

$$\alpha(\text{ScF}_3) = \frac{I(\text{ScF}_4^-)}{I(\text{F}^-)} \frac{1}{K^{\circ}(9)}$$

где  $K^{\circ}(9)$  – константа равновесия реакции (2.9).

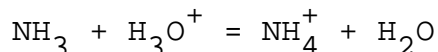
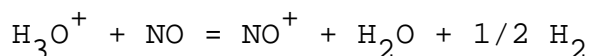
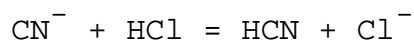
Аналогично

$$\alpha(\text{ScF}_3) = \frac{I(\text{NaScF}_3^+)}{I(\text{Na}^+)} \frac{1}{K^{\circ}(10)}$$

где  $K^{\circ}(10)$  константа равновесия реакции (10).

Таким образом, присутствие в насыщенном паре ионов, которые позволяют записать подходящее ионно-молекулярное равновесие, является необходимым условием для определения активности или парциального давления нейтрального компонента описываемым методом.

Это сравнительно новый подход. Рассмотренный пример считается первым определением активности данным способом и относится к 1976 году. Интересно, что в том же 1976 г аналогичный прием использовался другими авторами [106] для измерения концентраций HCN, NH<sub>3</sub> и NO в пламенах. При этом рассматривали следующие ионно-молекулярные равновесия



Например, концентрацию HCN определяли по формуле

$$\ln [\text{HCN}] = \ln \frac{[\text{H}_2\text{CN}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \ln [\text{H}_2\text{O}] + \ln K^{\circ}(12)$$

где  $K^{\circ}(12)$  – константа равновесия реакции (12). Отношения концентраций ионов определяли с помощью масс-спектрометра. Концентрации H<sub>2</sub>O (как и HCl) в охарактеризованных пламенах задаются вводимыми количествами соответствующих соединений.

Часто встречается ситуация, когда в насыщенном паре присутствуют несколько "наборов" ионов, подходящих для определения активности, и эта величина может быть определена независимыми путями. Кроме того, многообразие ионно-молекулярных равновесий обеспечивает расширение диапазона измеряемых значений. Например, совокупности ионов  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PO}_3^-$ ;  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ;  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ;  $\text{MoO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^-$ ;  $\text{WO}_3^-$ ,  $\text{WO}_4^-$  можно использовать для определения парциального давления кислорода. Константы соответствующих равновесий будут разными, следовательно, и пределы измерения давления кислорода будут отличаться. Нижняя граница оценена в работе [107].

Необходимое условие метода выполняется не всегда, в паре исследуемой системы необязательно присутствуют "полезные" ионы. Чтобы их генерировать, было предложено [5, 16, 17] делать малые добавки легкоионизирующегося вещества. Так, при определении давления  $\text{O}_2$  в паре системы Ni-NiO использовалась добавка метафосфата натрия [16]. Применение хромата калия позволило определить активность  $\text{Na}_2\text{O}$  в расплавах силикатов  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ .

В этом случае существенным является вопрос о том воздействии на систему, которое оказывает вводимое вещество. В работах [16, 17] с помощью однофакторного дисперсионного анализа показано, что в описываемых конкретных случаях изменение количества добавки в пределах 3 моль.% не влияет на результаты измерений. В целом вопрос о влиянии добавки имеет методическое значение и требует дальнейших исследований.

#### 2.4. Сравнение методов определения активностей

Из рассмотренных способов определения активности методы э. д. с. и гетерогенных равновесий являются наиболее точными, дают

прецизионные значения. Однако, если применяется метод э. д. с., то невыполнение хотя бы одного из многочисленных условий этого подхода может явиться скрытым источником ошибки. Так, в высокотемпературных термодинамических исследованиях более чем 1% электронной проводимости серьезно влияет на результаты [108]. Поэтому требуется особая тщательность и предусмотрительность. В случае метода гетерогенных равновесий возможно внесение дополнительной ошибки в следствие неточности химического анализа или изменения состава твердой фазы при закалке.

Отметим некоторые ограничения, общие для методов э. д. с. и гетерогенных равновесий. Первое из них связано с необходимостью выбора системы с известной активностью металла. Число возможных изучаемых объектов заметно сокращается. Другое ограничение – нельзя измерять одновременно активности двух и более соединений. Это означает, что при исследовании многокомпонентных систем эти методы не дадут завершенной картины.

В то же время, для изучения бинарных растворов применение метода э. д. с. и гетерогенных равновесий видится наилучшим вариантом из-за высокой точности методов.

Традиционные масс-спектральные методы (внутреннего стандарта и Белтона-Фруэхана) также являются достаточно точными, хотя несколько уступают в этом отношении описанным выше. По существующим оценкам, погрешность в определении активности с использованием внутреннего стандарта составляет 20%, а погрешность метода Белтона-Фруэхана при определении коэффициента активности – до 15% [97]. Вклад ошибки воспроизводимости в измерении отношения ионных токов вносит в погрешность всего 5%. Однако, для метода внутреннего стандарта характерна систематическая погрешность, связанная с перемещением эффузионной ячейки в ходе опыта. Вклад в общую ошибку

могут вносить и неточность определения состава образца, расшифровки масс-спектра. В случае метода Белтона-Фруэхана дополнительную погрешность вносит проведение интегрирования зависимости отношения ионных токов от состава.

У каждого из этих способов определения активности свои недостатки и преимущества. Метод Белтона-Фруэхана, в отличие от метода внутреннего стандарта не требует специальной конструкции эффузионной камеры. Однако при изучении многокомпонентных систем он выливается в крайне громоздкую работу. Возникает необходимость исследовать несколько серий составов и проводить интегрирование по уравнению Гиббса-Дюгема.

Необходимым условием применимости обоих масс-спектральных методов является наличие в паре исследуемых систем молекул в измеримых концентрациях.

Существенно менее точным является метод ИМР. Ошибка в определении активности может достигать коэффициента два. Поэтому данный подход целесообразно применять для изучения систем с сильным отклонением от идеальности.

Отметим, что в случае метода ИМР отсутствует необходимость расшифровки масс-спектра. В этом отношении данный подход более привлекателен по сравнению с методами масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом.

Богатство ионных форм в насыщенном паре ряда соединений также обеспечивает некоторые преимущества метода. Он может быть применен в тех случаях, когда метод Белтона-Фруэхана не работает. Например, в паре системы  $\text{MnF}_2 - \text{MnF}_3$  присутствует только один вид молекул -  $\text{MnF}_3$ . Иначе обстоит дело с ионами. Регистрируются  $\text{MnF}_4^-$ ,  $\text{Mn}_2\text{F}_7^-$ ,  $\text{Mn}_3\text{F}_{10}^-$ . Активность  $\text{MnF}_3$  можно определить из отношений ионных токов [97]  $\text{Mn}_2\text{F}_7^-$  и  $\text{MnF}_4^-$ ,  $\text{Mn}_3\text{F}_{10}^-$  и  $\text{Mn}_2\text{F}_7^-$ ,  $\text{Mn}_3\text{F}_{10}^-$  и  $\text{MnF}_4^-$ . Использование

различных сочетаний ионов расширяет диапазон измеряемых величин.

Если методы масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом требуют наличия в газовой фазе измеримых концентраций нейтральных молекул, то в случае ИМР необходимо присутствие ионов. Однако, отсутствие ионов в парах изучаемой системы не является непреодолимым препятствием. Необходимые ионы можно генерировать путем введения малой добавки легкоионизирующегося вещества. Поскольку в результате такого подхода свойства исходной системы могут измениться, данный аспект требует еще дополнительного изучения.

Простота метода, использование обычной конструкции эффузионной камеры, возможность определять в одном эксперименте активность сразу нескольких соединений делают метод ионно-молекулярных равновесий наиболее перспективным для исследования многокомпонентных систем.

### 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

В ионно-молекулярных равновесиях, исследованных в данной работе, как правило, участвуют оксиды переходных металлов (Mn, V, Fe, Co, Ni). Для определения констант равновесия необходимо знать термодинамическую активность этих соединений. Известно, что некоторые из интересующих нас веществ этого класса имеют области гомогенности (см. табл. 3.1). В связи с этим возникает вопрос: "Как изменяется активность стехиометрического оксида в данной фазе, насколько сильно отличается от единицы?"

Влияние отклонения от стехиометрии на величину активности чистого оксида детально анализировалось в работах [109, 110]. Все

рассуждения построены для оксидов с избытком кислорода, общей формулы  $M_{1-\delta}O$ . Было предложено три варианта выбора компонентов

- элементы, составляющие оксид;
- оксид фиксированного состава (это состояние принимается за стандартное) и кислород;
- структурные единицы кристаллической решетки.

Уравнение Гиббса-Дюгема в каждом случае записывается по-разному, хотя эти три его формы эквивалентны и приводят к согласующимся результатам.

Наиболее близким к нашей ситуации видится второй способ выбора компонентов

$$\frac{1-\delta}{1-x} M_{1-x}O + \frac{\delta-x}{1-x} O = M_{1-\delta}O$$

Соответствующее уравнение Гиббса-Дюгема имеет вид

$$(1-\delta) d \ln \alpha(M_{1-x}O) + (\delta-x) d \ln \alpha(O) = 0 \quad (3.1)$$

Интегрирование (3.1) дает

$$\ln a(M_{1-x}O) = - \int_{\delta=x}^{\delta} \frac{\delta-x}{1-x} d \ln \alpha(O) \quad (3.2)$$

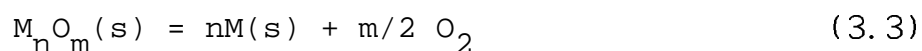
где за стандартное принято состояние чистого оксида.

Численные расчеты проведены для NiO (оксид с очень малым отклонением от стехиометричности) и FeO (широкая область гомогенности). В качестве стандартного состояния выбрали состояние оксида, находящегося в равновесии с металлом - 'MO'. Для NiO получена прямолинейная зависимость  $\alpha('NiO') = f(x('NiO'))$ , отмечается незначительное отклонение от идеальности. Как и следовало ожидать, оно гораздо больше в случае FeO. Зависимость  $\alpha('FeO') = f(x('FeO'))$  носит нелинейный характер. Показано, что отклонение от идеальности зависит от выбора стандартного состояния. Если речь идет об активности стехиометрического оксида FeO, это отклонение увеличивается.



Как видно из формулы (3.2), для проведения подобных расчетов необходимо знать, как активность кислорода  $\alpha_o$  связана с индексом нестехиометричности  $\delta$ . Кулонометрическое титрование [94] позволяет получить вид зависимости состава оксида от  $\alpha_o$ . Однако, не для всех оксидов можно найти в литературе такие данные. Гораздо чаще встречается информация по давлению кислорода для граничных составов области гомогенности. Поэтому, в тех ситуациях, когда нужно получить лишь грубую оценку активности оксида, можно предложить способ, использующий только эти величины.

Пусть пределам области гомогенности соединения  $M_nO_{m+x}$  соответствуют составы  $M_nO_m$  и  $M_nO_{m+\delta}$  с парциальными давлениями кислорода  $p'(O_2)$  и  $p''(O_2)$  и активностями металла  $\alpha'(M)$  и  $\alpha''(M)$  соответственно. Записав выражение для константы равновесия реакции



для двух крайних составов, и приравняв их, получим формулу для вычисления активности

$$\alpha''(M_nO_m) = \frac{\alpha''(M)^n p''(O_2)^{m/2}}{\alpha'(M)^n p'(O_2)^{m/2}}$$

Активность металла может быть найдена путем интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема

$$\ln \alpha''(M) - \ln \alpha'(M) = \int_m^{\frac{m+\delta}{n+m+\delta}} \frac{1}{1-y} d \ln p(O_2)^{1/2}$$

где  $y$  - атомная доля кислорода.

Если допустить, в качестве первого приближения, что зависимость парциального давления кислорода от состава является линейной  $\ln p(O_2) = ky + c$ , то после необходимых математических преобразо-

ваний придем к следующей формуле для активности оксида

$$\ln \alpha''(M_n O_m) = \frac{1}{2} \{ \ln p''(O_2) - \ln p'(O_2) \} (n+m) \cdot \left\{ \frac{n+m+\delta}{\delta} \ln \frac{m+n}{m+n+\delta} + 1 \right\} \quad (3.4)$$

В том случае, когда область гомогенности не велика  $\{\delta/(n+m)$  мало}, используя разложение логарима в ряд, выражение (3.4) можно записать в виде

$$\ln \alpha''(M_n O_m) \approx -\frac{1}{2} \delta \ln \{ p''(O_2)/p'(O_2) \} \quad (3.5)$$

С помощью формул (3.4), (3.5) можно быстро оценить пределы изменения величины активности оксида в нестехиометрической фазе. Полученные таким образом значения для оксидов  $Co_{1-\delta}O$ ,  $Fe_{3-\delta}O_4$ ,  $Mn_{1-\delta}O$ ,  $V_{2-\delta}O_3$  приведены в таблице 7.

ТАБЛИЦА 6. Нестехиометричность оксидов некоторых переходных металлов (T=1300 K)

Оксид	Индекс нестехиометричности	Интервал $\ln p(O_2)$ в области нестехиометричности	Литература	$\alpha$
$Co_{1-\delta}O$	$0 \leq \delta \leq 0.012$	$-25.8 \pm 0.9$	111	1-0.85
$Fe_{3-\delta}O_4$	$-0.5 \cdot 10^{-2} \leq \delta \leq 0.02$	$-28.1 \pm 11.7$	112	0.97-0.87
$Mn_{1-\delta}O$	$0 \leq \delta \leq 0.014$	$-49.0 \pm 14.3$	113	1-0.78
$V_{2-\delta}O_3$	$0 \leq \delta \leq 0.02$	$-33.1 \pm 23.0$	114 115	1-0.85

## 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИИ С УЧАСТИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

### 4.1. Описание экспериментальной установки

Работа проводилась на масс-спектрометре МХ-1303 [116], переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий [117]. Схема ионного источника приведена на рис. 2.

Вытягивающий электрод был изготовлен из медной пластины толщиной 1.5 мм для предотвращения нагрева ионной оптики и имел отверстие 3.0 мм, устанавливающееся соосно с отверстием в тигле. Другие электроды имели щель шириной 1.0 мм. В экспериментах использовались платиновый и молибденовый тигли цилиндрической формы с внутренними размерами 10x12 мм. Толщина стенки тигля равна 1±1.5 мм. К тиглю точечной сваркой приваривалась крышка из платиновой фольги толщиной 0.1–0.2 мм. Эффузионное отверстие сверлилось с диаметром 0.4–0.8 мм, что соответствует отношению площади испарения к площади эффузии равному 200±1000. Снизу тигля приваривался спай термодпары. До необходимой температуры тигель нагревался печкой сопротивления из молибденовой или вольфрам-рениевой проволоки. Снаружи печной блок закрыт водяной рубашкой охлаждения.

Температуру измеряли платина-платинородиевой термодпарой ( 10% rh ). Для расчета температуры из измеряемой ЭДС пользовались таблицами ГОСТа [118, 119]. Термодпара откалибрована по точке плавления алюминия (934 К) и по точке плавления меди (1356 К). Поправка составила 15 К в точке плавления алюминия. При других температурах поправка рассчитывалась линейной экстраполяцией. Температура, рассчитанная по измеренной ЭДС в точке плавления меди хорошо совпадает со справочным значением. Точность измерения температуры оцени-

вается  $\pm 4$  К.

Для измерения ЭДС и поддержания заданной температуры служил высокоточный регулятор температуры ВРТ-3. Точность поддержания температуры составила  $\pm 1$  К. Заметим, что на тигель подавалось ускоряющее напряжение, и вследствие этого весь блок ВРТ-3 также находился под высоким напряжением.

Массовые числа измеряли оптическим датчиком масс с прибора МХ-1302 [120], основанном на действии пондеромоторных сил магнитного поля на ферритовый шарик. Точность измерения  $m/e \approx 0.5$  в районе  $150 m/e$

Для измерения ионных токов использовался канальный электронный умножитель ВЭУ-6. Сопротивление электрометрического усилителя при этом равнялось  $4.7 \cdot 10^9$  или  $4.7 \cdot 10^7$  Ом. Питание электронного умножителя осуществлялось напряжением  $1600 \pm 1700$  В. Коэффициент умножения ( $\gamma = I_m / I_e$ ,  $I_m$  - ток, измеренный на умножителе,  $I_e$  - ток, измеренный на электрометре) при этом для отрицательных ионов составлял  $\gamma = 10^4 - 10^5$ . В таблицах приведен ионный ток, измеренный умножителем.

В работе [121] было установлено, что, начиная с ионных токов на выходе порядка  $5 \cdot 10^{-8}$  А, ВЭУ-6 обладает нелинейной характеристикой умножения - коэффициент умножения уменьшается при увеличении ионного тока. Поэтому в настоящей работе в том случае, когда интенсивность изотопа с максимальным содержанием превышала  $5 \cdot 10^{-8}$  А (практически 100 В при сопротивлении  $4.7 \cdot 10^7$  Ом) измерения проводили для менее распространенных изотопов. В остальных случаях, если не оговорено особо, записывали ионный ток максимально распространенного изотопа.

Для получения отношения "истинных" ионных токов необходимо использовать отношение коэффициентов умножения

$$\frac{I_e(A^-)}{I_e(B^-)} = \frac{I_m(A^-)}{I_m(B^-)} \cdot \frac{\gamma(B^-)}{\gamma(A^-)}$$

В работе использована гипотеза

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

основанная на предположении о том, что эффективность умножения зависит от скорости ударяющегося иона (энергии прилетающих ионов одинаковы). Это предположение ранее было проверено экспериментально и обсуждено в [121].

Переход от ионных токов к давлениям осуществлялся по формуле [117, 122]

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

где  $i$ -содержание измеряемого изотопа. В последующих формулах

вместо  $\frac{M(A^-)}{M(B^-)} \frac{i(B^-)}{i(A^-)}$  подставлены численные коэффициенты.

Измеряемые ионные токи идентифицировались по отношению массы к заряду, а также по изотопному распределению. Прибор эксплуатировался при разрешении 150-200.

Ионы могут образовываться не только в эффузионной камере, но и в других местах ионного источника [122 - 124] (так называемые "посторонние" ионы). Для контроля за происхождением ионов применялись две методики: наблюдение за видом ионов в масс-спектре и анализ зависимости ионного тока от разности потенциалов на отклоняющем конденсаторе, расположенном за выходной щелью ионного источника (пластины Бэри, см. рис. 2). В последнем случае использовался двухкоординатный самописец ПДП-4.

Все зарегистрированные ионы (за исключением  $O^-$ ) имели узкий симметричный пик в масс-спектре и одинаковое распределение ионного

тока от разности потенциалов отклоняющего конденсатора, в среднем  $\pm 6-8$  В. Это свидетельствует об их термическом, равновесном происхождении внутри эффузионной камеры.

#### 4.2. Используемые вещества

Использовались готовые препараты марки не хуже, чем ХЧ. Оксиды  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  были получены путем длительного отжига  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  соответственно.  $\text{V}_2\text{O}_3$  был получен при восстановлении водородом  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Хромит никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  синтезирован в Институте Metallургии УрО АН СССР (г. Свердловск) спеканием  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Качество препаратов проверялось рентгенофазовым анализом.

Трехкомпонентные силикатные стекла приготовлены по стандартной методике в Уральском политехническом институте им. С. М. Кирова (г. Свердловск), двухкомпонентные - в Институте Химии Силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР (г. Ленинград). Карбонаты натрия и калия, а также оксид кремния, взятые для синтеза препаратов были марки ЧДА. Процесс варки стекол проводили в платиновых тиглях. Химический анализ образцов силикатных систем выполнен в ИХС АН СССР.

Перед началом работы препараты обычно выдерживались в течение 2-2.5 часов при температуре  $150-300$  °С непосредственно внутри масс-спектрометра в эффузионной камере.

### 4.3. Определение констант равновесий ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций

В данном разделе представлены экспериментально измеренные константы равновесий и определенные из них по II-ому и III-ему законам энтальпии реакций. Выбор вспомогательных термодинамических величин, необходимых для расчета энтальпий реакций по III-ему закону, рассматривается в обсуждении результатов.

Материал представлен в следующей последовательности:

- 1) основное вещество или система, помещаемая в эффузионную камеру Кнудсена;
- 2) исходные составы систем (как правило, включающие добавки легкоионизирующихся веществ для создания измеримых концентраций в газовой фазе) в моль. %;
- 3) масс-спектры отрицательных ионов в относительных интенсивностях;
- 4) химические уравнения исследуемых реакций;
- 5) определение активностей конденсированных веществ, участвующих в реакции;
- 6) таблицы, содержащие численный материал.

Построение таблиц рассмотрим на примере исследования констант равновесий с участием иона  $\text{FeO}_2^-$  (см. табл. 18). Вначале приведены химическое уравнение реакции и расчетная формула для константы равновесия. Записаны выражения, по которым найдены активность  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (одного из участников реакции) и давление кислорода. Проведено два эксперимента. Их данные отделены друг от друга. Представлены следующие величины:

$T$  - температура;

$\ln K_I$  - средний логарифм отношения измеренных ионных токов;

$s_i$  - стандартное отклонение отдельного измерения от среднего;  
 $n_i$  - число масс-спектров, измеренных при данной температуре;  
 $\ln K^0$  - логарифм константы равновесия реакции;  
 $\Delta_r H^0$  - энтальпия реакции, рассчитанная по III-ему закону термодинамики.

В рассматриваемом примере константа равновесия  $K^0(16)$  рассчитывается из экспериментально измеренных ионных токов  $I(\text{FeO}_2^-)$ ,  $I(\text{CrO}_3^-)$ ,  $I(\text{CrO}_4^-)$ ,  $I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)$ . Соответствующее отношение ионных токов будем обозначать символом  $K_I$ . В данном случае

$$K_I = \frac{I(\text{FeO}_2^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^{\frac{4}{3}}(\text{CrO}_3^-) I^{\frac{2}{3}}(\text{CrO}_4^-)}$$

При температуре 1498 К зарегистрировано 5 масс-спектров (столбец  $n_i$ ), т.е. рассчитано 5 отношений ионных токов. В столбце  $\ln K_I$  приведено среднее арифметическое их логарифмов.  $s_i$  характеризует воспроизводимость измерения логарифма отношения  $K_I$  при данной температуре. Логарифм константы равновесия  $\ln K^0(16)$  и энтальпия реакции  $\Delta_r H^0(16)$  рассчитаны на основе среднего значения  $\ln K_I$ . В дальнейшем, при их использовании, им необходимо приписывать вес, равный  $n_i$ . Проведена совместная обработка данных двух экспериментов, и в нижнем поле таблицы представлены:

$s_p$  - объединенное стандартное отклонение (см. ур. 6.3.);  
 $s_f^{\text{II}}$  и  $s_f^{\text{III}}$  - стандартные отклонения аппроксимирующих уравнений по II-ому и III-ему законам (см. ур. 6.7 и 6.8);  
 $\Delta_r S_T^0(\text{II})$  - энтропия реакции по II-ому закону;  
 $\langle T^{-1} \rangle^{-1}$  - средняя температура;  
 $B2 = \sum_i (T_i^{-1} - \langle T^{-1} \rangle)^2 n_i$  и  $B3 = \sum_i n_i T_i^{-2}$  - величины, необходимые для расчета погрешности энтальпий реакций.

В таблицах применена сокращенная запись порядка чисел: 1.3-4 означает  $1.3 \cdot 10^{-4}$ .

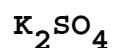


Помимо этого в таблицах приводится также информация об активностях соединений в системах и давлении кислорода. Эти данные определены методом ИМР. В отдельных случаях активности необходимы для дальнейших расчетов термодинамических характеристик. Давление кислорода позволяет судить о фазовом составе системы. В целом же, эта информация призвана продемонстрировать непротиворечивость различных экспериментов, служит своего рода проверкой надежности полученных нами данных.

#### 4.3.1. Экспериментальные константы равновесия с участием иона

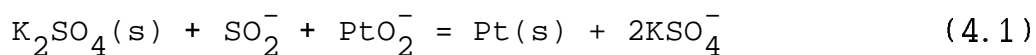


В работе [107] при исследовании испарения системы  $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$  из платинового тигля помимо остальных ионов был обнаружен отрицательный ион  $\text{PtO}_2^-$ . Однако никаких расчетов констант равновесий с участием  $\text{PtO}_2^-$  проведено не было. В настоящей работе для определения энтальпии образования  $\text{PtO}_2^-$  использованы экспериментальные данные из [107] и проведены новые эксперименты. Ион  $\text{PtO}_2^-$  наблюдали при испарении сульфата калия, системы  $\text{NiO}-\text{K}_2\text{SO}_4$  (см. раздел 4.3.3) и системы  $\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{CrO}_4$  (см. раздел 4.3.6).



При испарении сульфата калия из платинового тигля зарегистрированы отрицательные ионы:  $\text{SO}_2^-$ (480),  $\text{SO}_3^-$ (1000),  $\text{SO}_4^-$ (23),  $\text{KSO}_4^-$ (780),  $\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$ (19),  $\text{PtO}_2^-$ (14) {T=1308 К}.

Определены константы ионно-молекулярной реакции (1) (см. табл. 7) и ионно-ионной (2) (см. табл. 8).



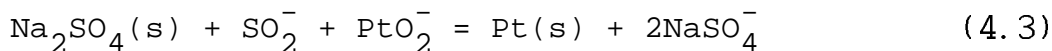
Активности чистого сульфата калия и платины считались равными единице.

**Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Исходные составы системы: 17.0 моль.% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - 83.0 моль.% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (I), 97.0 моль.% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - 3.0 моль.% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (II).

Масс-спектры отрицательных ионов : SO<sub>2</sub><sup>-</sup>(160), SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(1000), SO<sub>4</sub><sup>-</sup>(120), NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>(722), WO<sub>3</sub><sup>-</sup>(0.22), WO<sub>4</sub><sup>-</sup>(3.0), NaWO<sub>4</sub><sup>-</sup>(140), Na<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>(110), Na<sub>3</sub>SWO<sub>8</sub><sup>-</sup>(26), PtO<sub>2</sub><sup>-</sup>(53) - для состава I {T=1430 К}; SO<sub>2</sub><sup>-</sup>(32), SO<sub>3</sub><sup>-</sup>(290), SO<sub>4</sub><sup>-</sup>(29), NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>(47), WO<sub>3</sub><sup>-</sup>(5.5), WO<sub>4</sub><sup>-</sup>(42), NaWO<sub>4</sub><sup>-</sup>(1000), Na<sub>3</sub>SWO<sub>8</sub><sup>-</sup>(7.1), PtO<sub>2</sub><sup>-</sup>(19) - для состава II {T=1387 К}.

Рассчитана константа равновесия реакции (3)

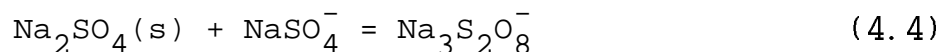


Активность платины считалась равной единице.

Активность сульфата натрия в эксперименте с составом I определена с использованием иона Na<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>

$$\ln \alpha(\text{Na}_3\text{SO}_4) = \ln \frac{I(\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)}{I(\text{NaSO}_4^-)} - \ln K^{\circ}(4) - 0.840$$

где K<sup>o</sup>(4) - константа равновесия реакции

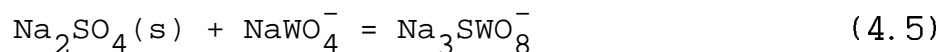


По данным работы [77]  $\ln K^{\circ}(4) = 1285/T - 1.672$  .

В случае состава II ион Na<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> не зарегистрирован, поэтому активность сульфата натрия определена по формуле

$$\ln \alpha(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \ln \frac{I(\text{Na}_3\text{SWO}_8^-)}{I(\text{NaWO}_4^-)} - \ln K^{\circ}(5) - 1.262 \quad ,$$

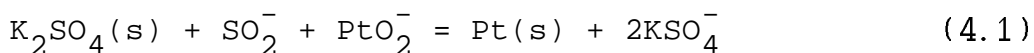
где K<sup>o</sup>(5) - константа равновесия реакции



Согласно работе [107]  $\ln K^{\circ}(5) = 2990/T - 3.14$  .

Данные для реакции (3) приведены в табл. 9.

Таблица 9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(1) = \ln \frac{I(\text{KSO}_4^-)^2}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{SO}_2^-)} - 0.662 \quad \text{в случае с } \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ и}$$

$$\ln K^{\circ}(1) = \ln \frac{I(\text{KSO}_4^-)}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{SO}_2^-) I(\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)} + \ln K^{\circ}(9) - 1.686$$

в случае системы NiO-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Система	T, K	ln K <sub>I</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	ln K <sup>o</sup> (1)	Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> <sup>o</sup> кДж/моль	α(K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1237	4.87	0.10	2	4.20	-84.4	1
	1282	5.00	0.18	3	4.34	-90.7	1
	1291	4.47	0.08	3	3.80	-86.0	1
	1308	4.58	0.12	2	3.92	-89.1	1
	1326	4.99	0.22	5	4.33	-95.6	1
NiO-	1210	9.14	0.01	2	4.82	-87.7	0.63
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1255	8.85	0.37	3	4.60	-90.4	0.64
	1300	8.56	0.06	2	4.38	-93.2	0.81
	1328	8.45	0.19	2	4.32	-95.7	0.65

$$s_{\text{P}}^{\text{I}} = 0.20$$

$$s_{\text{f}}^{\text{II}} = 0.46$$

$$s_{\text{f}}^{\text{III}} = 0.62$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{T}}^{\text{O}}(\text{II}) = -48.03$$

$$\Delta_{\text{r}}S_{\text{T}}^{\text{O}}(\text{II}) = -1.62$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{O}}^{\text{O}}(\text{III}) = -90.6 \pm 1.4$$

$$\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1286$$

$$B2 = 0.111 - 3$$

$$B3 = 0.381 - 2$$

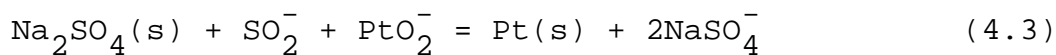
Таблица 8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(2) = \ln \frac{I^2(\text{SO}_3^-)}{I(\text{SO}_2^-) I(\text{SO}_4^-)} + 0.041$$

Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\ln K^{\circ}(2)$	$\Delta_r H_0^{\circ}$ кДж/моль
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1237	5.04	0.16	2	5.08	-58.4
	1282	5.15	0.26	2	5.19	-61.8
	1291	4.58	0.03	3	4.63	-56.2
	1308	4.49	0.03	2	4.53	-56.0
	1326	4.40	0.08	5	4.44	-55.8
		$s_p = 0.12$ $\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II}) = -112.3$ $\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1296$	$s_f^{\text{II}} = 0.35$ $\Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = -47.6$ B2 = 0.674-4	$s_f^{\text{III}} = 0.37$ $\Delta_r H_0^{\circ}(\text{III}) = -57.2 \pm 1.1$ B3 = 0.289-2		
NiO-	1210	5.20	0.01	2	5.24	-58.6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (I)	1255	4.89	0.15	6	4.93	-57.7
	1300	4.72	0.06	2	4.76	-58.0
	1328	4.44	0.09	2	4.48	-56.3
		$s_p = 0.12$ $\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II}) = -79.5$ $\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1266$	$s_f^{\text{II}} = 0.09$ $\Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = -22.2$ B2 = 0.808-4	$s_f^{\text{III}} = 0.12$ $\Delta_r H_0^{\circ}(\text{III}) = -57.7 \pm 0.4$ B3 = 0.274-2		
NiO-	1255	5.06	0.00	1	5.10	-59.6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (II)	1387	4.10	0.33	2	4.14	-55.1
	1430	3.80	0.14	3	3.84	-53.3
		$s_p = 0.22$ $\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II}) = -108.2$ $\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1384$	$s_f^{\text{II}} = 0.03$ $\Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = -43.6$ B2 = 0.845-4	$s_f^{\text{III}} = 0.36$ $\Delta_r H_0^{\circ}(\text{III}) = -55.2 \pm 1.7$ B3 = 0.177-2		

Таблица 9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(3) = \ln \frac{I(\text{NaSO}_4^-)^3}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{SO}_2^-) I(\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)} + \ln K^{\circ}(4) - 1.896$$

для состава I;

$$\ln K^{\circ}(3) = \ln \frac{I(\text{NaSO}_4^-)^2 I(\text{NaWO}_4^-)}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{SO}_2^-) I(\text{Na}_3\text{SWO}_8^-)} + \ln K^{\circ}(5) - 1.474$$

для состава II.

Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\ln K^{\circ}(3)$	$\Delta_r H_0^{\circ}$ , кДж / моль	$\alpha(\text{Na}_2\text{SO}_4)$
$\text{Na}_2\text{WO}_4^-$	1344	7.04	-	1	4.43	-109.6	0.66
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1387	6.54	0.17	3	3.90	-109.6	0.68
(I)	1430	5.87	0.19	2	3.20	-107.2	0.78
$\text{Na}_2\text{WO}_4^-$	1387	6.63	0.23	5	4.13	-112.2	0.025
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1413	6.46	0.05	2	3.93	-113.5	0.030
(II)							

$$s_p = 0.20$$

$$s_f^{\text{II}} = 0.37$$

$$s_f^{\text{III}} = 0.32$$

$$\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II}) = -216.0$$

$$\Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = -122.3$$

$$\Delta_r H_0^{\circ}(\text{III}) = -110.8 \pm 1.0$$

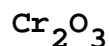
$$\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1394$$

$$B2 = 0.407 - 4$$

$$B3 = 0.259 - 2$$

### 4.3.2. Экспериментальные константы равновесия с участием хромосодержащих отрицательных ионов

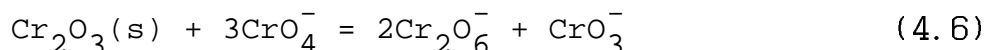
Энтальпии образования ионов  $\text{CrO}_3^-$  и  $\text{CrO}_4^-$  определены ранее. Поэтому в настоящей работе эти ионы использованы как "стандарты". Их энтальпии образования использовались для расчета энтальпий образования новых ионов. Однако, для измерения констант равновесий реакций с их участием необходимо было определять активность  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Для этого в отдельном эксперименте с оксидом хрома измерена константа равновесия реакции (6). Также использованы данные, полученные при исследовании системы  $\text{NiCr}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$  (см. раздел 4.3.3), в которой активность оксида хрома равна единице.



Исходный состав - 93.0 моль.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -7.0 моль.%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Масс-спектр отрицательных ионов:  $\text{CrO}_3^-$ (100 000),  $\text{CrO}_4^-$ (1.1),  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$ (0.95),  $\text{KCrO}_4^-$ ,  $\text{K}_3\text{Cr}_2\text{O}_8^-$ ,  $\text{KCr}_2\text{O}_7^-$  {T=1473 К}.

Определена константа равновесия реакции (6)



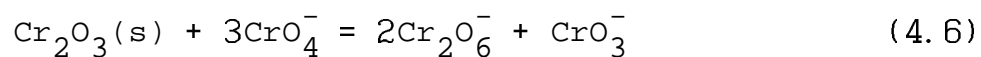
Активность  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  считалась равной единице. Результаты приведены в табл.10. В таблице также приведены константы равновесия реакции (6), полученные при исследовании системы  $\text{NiCr}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ . Проведена совместная обработка данных двух экспериментов. Полученная температурная зависимость  $K^{\circ}(6)$  аппроксимирована прямой линией в координатах  $\ln K - 1/T$

$$\ln K^{\circ}(6) = 9734/T + 3.28 \quad (T=1163-1515 \text{ К})$$

Стандартное отклонение может быть рассчитано по формуле:

$$s(\ln K^{\circ}(6)) = 0.68 \left( \frac{1}{70} + \frac{(T^{-1}-1356^{-1})^2}{(0.484 \cdot 10^{-3})^2} \right)^{1/2}$$

Таблица 10. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\text{O}}(6) = \ln \frac{I(\text{CrO}_3^-) I^2(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^3(\text{CrO}_4^-)} + 1.280$$

Система	T, K	ln K <sub>I</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	ln K <sup>O</sup> (6)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1163	10.54	0.35	3	11.82
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1209	9.92	0.42	6	11.20
	1229	9.95	0.21	5	11.23
	1264	9.74	0.09	3	11.02
	1300	9.19	0.26	6	10.47
	1344	9.22	0.12	3	10.50
	1387	9.60	0.49	3	10.88
	1473	8.72	0.21	2	10.00
	1515	8.57	0.26	3	9.85
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1326	9.02	0.50	3	10.30
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1370	9.29	0.25	9	10.57
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1413	9.37	0.45	7	10.65
	1448	8.56	0.24	6	9.84
	1473	8.06	0.09	6	9.34
	1515	8.39	0.24	5	9.67

s <sub>p</sub> = 0.31	s <sub>f</sub> <sup>II</sup> = 0.68
Δ <sub>r</sub> H <sub>T</sub> <sup>O</sup> (II) = -80.9	Δ <sub>r</sub> S <sub>T</sub> <sup>O</sup> (II) = 27.3
<T <sup>-1</sup> > <sup>-1</sup> = 1356	B2 = 0.484-3

### 4.3.3. Экспериментальные константы равновесия с участием иона $\text{NiO}_2^-$

Для создания в парах над оксидом никеля измеримых концентраций отрицательных ионов использованы добавки сульфата или хромата калия. Следует отметить, что в экспериментах с добавкой сульфата калия в ряде случаев наблюдался большой разброс в отношении ионных токов, необходимых для расчета константы равновесия с участием  $\text{NiO}_2^-$ .

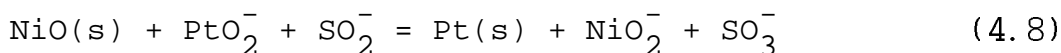
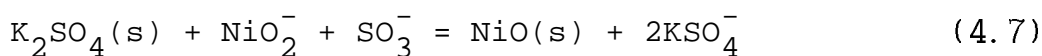
Константа равновесия реакции (12) была найдена с тем, чтобы в дальнейшем можно было измерять активность оксида никеля методом ИМР. С помощью  $K^{\circ}(12)$  и  $K^{\circ}(6)$  определены активности оксидов никеля и хрома в системах  $\text{NiCr}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO-NiCr}_2\text{O}_4$ , а затем, на основе этих данных, рассчитана энергия Гиббса образования шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  из оксидов.

#### NiO

Из нескольких экспериментов, проведенных с добавкой  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , удовлетворительные результаты получены только в двух, для составов: 96.0 моль.% NiO - 4.0 моль.%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (состав I), 65.0 моль.% NiO - 35.0 моль.%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (состав II).

Зарегистрированы ионы:  $\text{SO}_2^-$ (730),  $\text{SO}_3^-$ (1000),  $\text{SO}_4^-$ (12),  $\text{KSO}_4^-$ (500),  $\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$ (12),  $\text{NiO}_2^-$ (40),  $\text{PtO}_2^-$ (2.7) - для состава I {T=1300 К};  $\text{SO}_2^-$ (259),  $\text{SO}_3^-$ (497),  $\text{NiO}_2^-$ (1000),  $\text{PtO}_2^-$ (81),  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{KSO}_4^-$ ,  $\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$ ,  $\text{CoO}_2^-$ ,  $\text{IrO}_2^-$ ,  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PO}_3^-$  - для состава II {T=1387 К}.

Определены константы равновесия реакций (1), (2) (см. табл. 7, 8) и

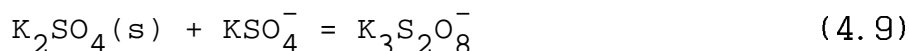




Активность оксида никеля считалась равной единице. Активность сульфата калия определена через отношение ионных токов  $I(K_3S_2O_8^-)$  и  $I(KSO_4^-)$

$$\ln \alpha(K_2SO_4) = \ln \frac{I(K_3S_2O_8^-)}{I(KSO_4^-)} - \ln K^{\circ}(9) + 1.02$$

где  $K^{\circ}(9)$  - константа равновесия реакции



Численные значения  $K^{\circ}(9)$  взяты из работы [10]

$$\ln K^{\circ}(9) = -2598/T - 0.493$$

Найденные величины активности  $K_2SO_4$  для состава I приведены в табл. 7.

Определено давление кислорода

$$\ln p(O_2) = 2 \left( \ln \frac{I(SO_3^-)}{I(SO_2^-)} - \ln K^{\circ}(10) + 0.223 \right)$$

где  $K^{\circ}(10)$  - известная константа равновесия реакции



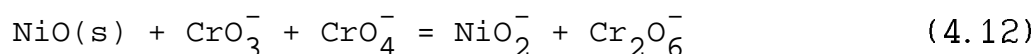
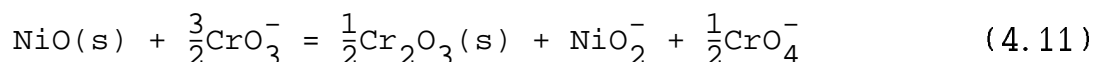
Для расчета  $K^{\circ}(10)$  использованы термодинамические данные для  $O_2$  и  $SO_2^-$  из справочника [9], а для  $SO_3^-$  - из работы [7].

Экспериментальные данные по константам равновесий реакций (7) и (8) и давлению кислорода представлены в табл. 11 и 12.

С добавкой хромата калия исследована система состава 92.0 моль.% NiO-3.0 моль.%  $Cr_2O_3$  - 5.2 моль.%  $K_2CrO_4$ .

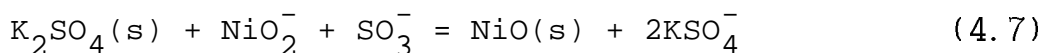
Зарегистрирован масс-спектр отрицательных ионов:  $CrO_3^-$ (100 000),  $CrO_4^-$ (36),  $Cr_2O_6^-$ (52),  $NiO_2^-$ (1.3),  $KCrO_4^-$ ,  $KCr_2O_7^-$ ,  $K_3Cr_2O_8^-$  {T=1344 K}.

Определены константы равновесия ионно-молекулярных реакций



Полученные значения приведены в табл. 13.

Таблица 11. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(7) = \ln \frac{I^3(\text{KSO}_4^-)}{I(\text{SO}_3^-) I(\text{NiO}_2^-) I(\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)} + \ln K^{\circ}(9) - 0.301$$

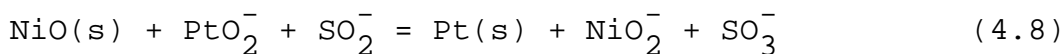
Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\ln K^{\circ}(7)$	$\Delta_r H_0^{\circ}$ кДж / моль	$p(\text{O}_2) \cdot 10^3$ Па
NiO-	1210	6.78	0.06	2	3.84	-71.2	1.3
$\text{K}_2\text{SO}_4$	1255	6.03	0.24	6	3.17	-68.3	5.0
(I)	1300	5.53	0.07	2	2.74	-67.8	23
	1328	5.35	0.04	2	2.60	-68.7	60

$$s_P = 0.19 \quad s_f^{\text{II}} = 0.19 \quad s_f^{\text{III}} = 0.22$$

$$\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II}) = -138.4 \quad \Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = -83.5 \quad \Delta_r H_0^{\circ}(\text{III}) = -68.8 \pm 0.7$$

$$\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1266 \quad B2 = 0.808-4 \quad B3 = 0.274-2$$

Таблица 12. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(8) = \ln \frac{I(\text{NiO}_2^-) I(\text{SO}_3^-)}{I(\text{SO}_2^-) I(\text{PtO}_2^-)} - 1.405$$

Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\ln K^{\circ}(7)$	$\Delta_r H_0^{\circ}$ кДж / моль	$p(\text{O}_2) \cdot 10^3$ Па
NiO-	1255	2.42	-	1	1.02	-17.7	0.65
$\text{K}_2\text{SO}_4$	1387	3.17	0.22	5	1.77	-29.1	49
(II)	1430	3.58	0.31	4	2.17	-35.0	220

$$s_P = 0.26 \quad s_f^{\text{II}} = 0.24 \quad s_f^{\text{III}} = 1.03$$

$$\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II}) = 99.8 \quad \Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = 87.3 \quad \Delta_r H_0^{\circ}(\text{III}) = -29.9 \pm 3.8$$

$$\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1389 \quad B2 = 0.873-4 \quad B3 = 0.228-2$$

Активность оксида никеля считалась равной единице. Активность оксида хрома определена экспериментально с помощью ионов  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$

$$\ln \alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \ln \frac{I(\text{CrO}_3^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^3(\text{CrO}_4^-)} - \ln K^{\circ}(6) + 1.280$$

где  $K^{\circ}(6)$  - константа равновесия реакции (6) (см. раздел 4.3.2.).  
Найденные величины активностей представлены в табл. 14.

Давление кислорода определено через отношение ионных токов  $I(\text{CrO}_4^-)$  и  $I(\text{CrO}_3^-)$

$$\ln p(\text{O}_2) = 2 \left( \ln \frac{I(\text{CrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_3^-)} - \ln K^{\circ}(13) + 0.148 \right)$$

где  $K^{\circ}(13)$  - известная [7] константа равновесия реакции



#### NiO - NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Исследован состав 31.9моль.% NiO - 60.3моль.% NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 7.8моль.% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В паре над системой зарегистрированы ионы:  $\text{CrO}_3^-$ (100 000),  $\text{CrO}_4^-$ (22),  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$ (28),  $\text{NiO}_2^-$ (2.0),  $\text{PtO}_2^-$ ,  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{KSO}_4^-$ ,  $\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$ ,  $\text{VO}_2^-$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_7^-$ (?).

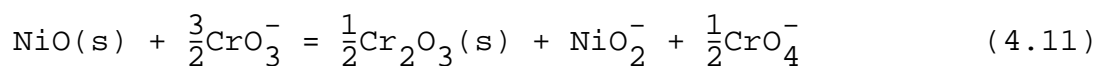
Измерены константы ионно-молекулярных равновесий (11) и (12) (см. табл. 13). Для реакции (12) проведена совместная обработка результатов двух экспериментов. Полученная температурная зависимость  $K^{\circ}(12)$  аппроксимирована прямой линией в координатах  $\ln K - 1/T$

$$\ln K^{\circ}(12) = -14330/T + 0.93 \quad (T=1255-1515 \text{ K})$$

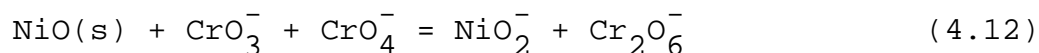
Погрешность этого уравнения может быть вычислена по формуле

$$s(\ln K^{\circ}(12)) = 0.52 \left( \frac{1}{43} + \frac{(T^{-1} - 1393^{-1})^2}{(0.281 \cdot 10^{-3})^2} \right)^{1/2}$$

Таблица 13. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(11) = \ln \frac{I(\text{NiO}_2^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I(\text{CrO}_4^-) I(\text{CrO}_3^-)} - \frac{1}{2} \ln K^{\circ}(6) + 0.809$$



$$\ln K^{\circ}(12) = \ln \frac{I(\text{NiO}_2^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I(\text{CrO}_4^-) I(\text{CrO}_3^-)} + 0.809$$

Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\ln K^{\circ}(11)$	$\Delta_r H_0^{\circ}$ кДж/моль	$\ln K^{\circ}(12)$	$p(\text{O}_2)$ $\times 10^2$ Па
NiO-	1344	-10.91	0.14	3	-15.37	163.6	-10.10	4.4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	1430	-9.93	0.20	2	-14.17	159.7	-9.12	12
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1473	-9.94	0.41	4	-14.07	163.4	-9.13	16
	1515	-9.46	0.32	4	-13.50	161.0	-8.65	45
NiO-	1255	-11.01	-	1	-15.72	156.6	-10.20	0.26
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1291	-10.83	0.18	6	-15.43	157.8	-10.02	0.76
-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1300	-10.57	0.43	2	-15.15	155.9	-9.76	0.83
	1326	-10.85	0.24	7	-15.62	161.2	-10.04	1.5
	1413	-10.23	0.40	4	-14.51	161.8	-9.42	26
	1448	-9.52	0.55	3	-13.71	156.2	-8.71	19
	1473	-9.33	0.16	5	-13.46	155.9	-8.52	28
	1515	-8.89	0.10	2	-12.93	153.8	-8.08	89

для реакции (11)  $s_p = 0.30$   $s_f^{\text{II}} = 0.52$   $s_f^{\text{III}} = 0.49$   
 $\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II}) = 159.6$   $\Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = -5.9$   $\Delta_r H_0^{\circ}(\text{III}) = 159.4 \pm 0.9$   
 $\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1393$   $B2 = 0.281 - 3$   $B3 = 0.472 - 2$

для реакции (12)  $\Delta_r H_0^{\circ}(\text{II}) = 119.2$   $\Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = 7.73$

При расчете  $K^{\circ}(11)$  и  $K^{\circ}(12)$  считалось, что активность NiO равняется единице. С использованием ионов  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$  и  $K^{\circ}(6)$  определена активность оксида хрома. Экспериментальные данные представлены в табл. 14.

#### $\text{NiCr}_2\text{O}_4 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Исследован состав 36.9 моль.%  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  - 50 моль.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 12.9 моль.%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Зарегистрирован масс-спектр отрицательных ионов:  $\text{NiO}_2^-$ (0.25),  $\text{CrO}_3^-$ (10 000),  $\text{CrO}_4^-$ (2.1),  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$ (1.7),  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{KSO}_4^-$ ,  $\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$  {T=1473 K}.

Определена константа равновесия реакции (6). Активность оксида хрома при этом считалась равной единице. Данные этого эксперимента объединены с результатами исследования системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Проведена совместная обработка и получена температурная зависимость  $K^{\circ}(6)$  (см. табл. 10 и раздел 4.3.2.).

Из отношений ионных токов  $I(\text{NiO}_2^-)$ ,  $I(\text{CrO}_3^-)$ ,  $I(\text{CrO}_4^-)$ ,  $I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)$  и константы равновесия реакции (12), определенной ранее, найдена активность оксида никеля. Результаты приведены в табл. 15.

#### 4.3.4. Экспериментальные константы равновесия с участием иона



В случае оксида кобальта использование в качестве добавки сульфата калия не привело к генерации иона  $\text{CoO}_2^-$ . Добиться появления иона  $\text{CoO}_2^-$  удалось только при добавках оксида хрома и хромата калия. Также ион  $\text{CoO}_2^-$  наблюдали при исследовании системы  $\text{CoO}-\text{V}_2\text{O}_3$  (см. раздел 4.3.7).

Проведено два эксперимента с разными эффузионными отверстиями - 0.5 и 1.2 мм.

Таблица 14. АКТИВНОСТЬ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  В СИСТЕМАХ С ОКСИДОМ И ХРОМИТОМ  
НИКЕЛЯ

$$\ln \alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \ln \frac{I(\text{CrO}_3^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^3(\text{CrO}_4^-)} - \ln K^0(6) + 1.280$$

Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$\Delta_r G_T^0(7.3)$ кДж/моль
NiO-	1344	8.65	0.12	3	0.549	-6.7
$\text{Cr}_2\text{O}_3^-$	1387	8.33	0.29	5	0.502	-8.0
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	1430	8.19	0.12	2	0.538	-7.4
	1473	8.03	0.25	4	0.560	-7.1
	1515	7.78	0.10	4	0.527	-8.1
NiO-	1209	9.52	0.32	6	0.589	-5.3
$\text{NiCr}_2\text{O}_4^-$	1255	9.21	0.00	2	0.577	-5.7
$\text{K}_2\text{SO}_4$	1291	8.65	0.32	6	0.407	-9.7
	1300	8.87	0.53	2	0.538	-6.7
	1326	8.45	0.18	7	0.411	-9.8
	1370	8.46	0.17	4	0.522	-7.4
	1413	7.90	0.12	5	0.372	-11.6
	1448	7.86	0.40	3	0.423	-10.4
	1473	7.92	0.13	5	0.502	-8.5
	1515	7.41	0.53	2	0.364	-12.7

Таблица 15. АКТИВНОСТИ NiO В СИСТЕМЕ NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

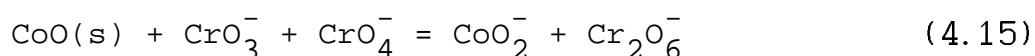
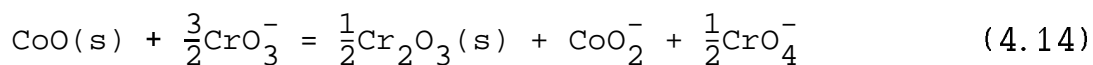
$$\ln \alpha(\text{NiO}) = \ln \frac{I(\text{NiO}_2^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I(\text{CrO}_4^-) I(\text{CrO}_3^-)} - \ln K^{\circ}(12) + 0.809$$

T, К	ln K <sub>I</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	α(NiO)	Δ <sub>r</sub> G <sub>T</sub> <sup>o</sup> (7.3) кДж/моль
1326	-11.76	0.06	2	0.343	-11.8
1370	-11.10	0.17	9	0.468	-8.7
1413	-11.09	0.13	6	0.343	-12.6
1448	-10.76	0.14	5	0.375	-11.8
1473	-10.81	0.11	6	0.301	-14.7
1515	-10.40	0.07	5	0.346	-13.4

Исходные составы: 94.4 моль.% CoO - 3.1 моль.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2.5 моль.% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (состав I) и 94.4 моль.% CoO - 3.0 моль.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2.6 моль.% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (состав II).

Зарегистрированы масс-спектры отрицательных ионов {T=1300 К}: 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), KCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, KCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, K<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> (для состава I); 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), KCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PtO<sub>2</sub><sup>-</sup> (для состава II).

Определены константы равновесия ионно-молекулярных реакций

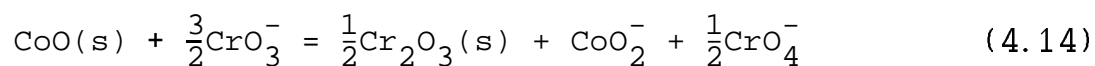


Активность оксида кобальта принята равной единице. Активность оксида хрома найдена из отношения ионных токов I(CrO<sub>3</sub><sup>-</sup>), I(CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>), I(Cr<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>) и константы равновесия реакции (б), определенной ранее (см, текст о системе Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>).

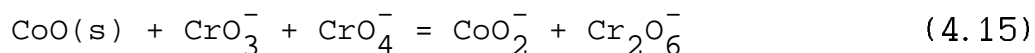
Данные по давлению кислорода получены, как описано выше, с помощью ионов CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>3</sub><sup>-</sup> и известной K<sup>o</sup>(13).

В табл.16 приводятся значения K<sup>o</sup>(14), K<sup>o</sup>(15), p(O<sub>2</sub>), в табл.17 - активности Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 16. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(14) = \ln \frac{I(\text{CoO}_2^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I(\text{CrO}_4^-) I(\text{CrO}_3^-)} - \frac{1}{2} \ln K^{\circ}(6) + 0.434$$



$$\ln K^{\circ}(15) = \ln \frac{I(\text{CoO}_2^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I(\text{CrO}_4^-) I(\text{CrO}_3^-)} + 0.434$$

Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\ln K^{\circ}(14)$	$\Delta_r H_0^{\circ}$ кДж/моль	$\ln K^{\circ}(15)$	$p(\text{O}_2)$ $\times 10^2$ Па
CoO-	1300	-10.83	0.07	2	-15.78	138.7	-10.40	2.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	1344	-10.38	0.13	2	-15.20	136.6	-9.95	22
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1387	-10.24	0.30	5	-14.95	137.8	-9.81	26
(I)								
CoO-	1209	-10.67	0.07	3	-15.90	130.9	-10.24	0.28
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	1255	-10.60	0.13	9	-15.69	133.3	-10.17	0.89
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1300	-10.43	0.07	7	-15.38	134.4	-10.00	5.4
(II)	1344	-10.56	0.20	2	-15.39	138.7	-10.13	15
	1387	-10.11	0.53	2	-14.83	136.4	-9.68	34
для реакции (14)		$s_p = 0.19$ $\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II}) = 77.1$ $\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1301$		$s_f^{\text{II}} = 0.26$ $\Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = -69.0$ $B2 = 0.189-3$		$s_f^{\text{III}} = 0.48$ $\Delta_r H_0^{\circ}(\text{III}) = 134.9 \pm 0.9$ $B3 = 0.435-2$		
для реакции (15)					$\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II}) = 36.6$	$\Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = -55.4$		



Таблица 17. АКТИВНОСТЬ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  В СИСТЕМЕ  $\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{CrO}_4$

$$\ln \alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \ln \frac{I(\text{CrO}_3^-) I^2(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^3(\text{CrO}_4^-)} - \ln K^0(6) + 1.280$$

Состав	T, К	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$\Delta_r G_T^0(7.4)$ кДж/моль
I	1300	5.41	0.19	2	0.017	-44.1
	1344	5.47	0.30	2	0.023	-42.1
	1387	5.31	0.40	5	0.024	-42.8
II	1209	5.92	0.29	3	0.016	-41.5
	1255	5.70	0.13	9	0.017	-42.4
	1300	5.20	0.37	7	0.014	-46.4
	1344	5.13	0.22	2	0.016	-46.0
	1387	4.45	0.17	2	0.010	-52.7

#### 4.3.5. Экспериментальные константы равновесия с участием иона $\text{FeO}_2^-$

Для оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , как и для оксида кобальта, удалось добиться появления иона  $\text{FeO}_2^-$  только при добавках оксида хрома и хромата калия.

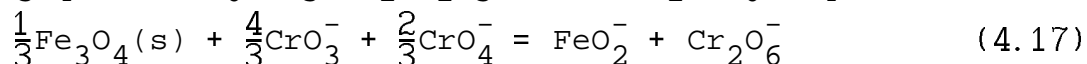
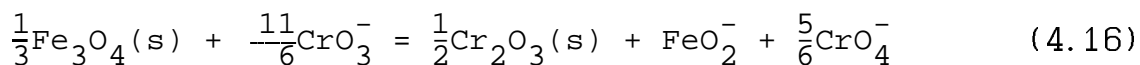
Исходные составы: 88.5 моль.%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - 5.0 моль.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 6.5 моль.%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (состав I), 89.6 моль.%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - 5.4 моль.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 5.0 моль.%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (состав II).

Диаметр эффузионного отверстия был 0.8 и 0.7 мм.

Зарегистрированы масс-спектры отрицательных ионов {T=1406 К}:  $\text{CrO}_3^-$ (1000000),  $\text{CrO}_4^-$ (526),  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$ (193),  $\text{FeO}_2^-$ (6.7),  $\text{KCrO}_4^-$ ,  $\text{KCr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{K}_3\text{Cr}_2\text{O}_8^-$ ,  $\text{O}^-$  - для состава I;  $\text{CrO}_3^-$ (1000000),  $\text{CrO}_4^-$ (656),  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$ (128),

$\text{FeO}_2^-$  (21.1) - для состава II.

Определены константы равновесия ионно-молекулярных реакций



Считалось, что активность оксида железа равняется единице.

Активность оксида хрома была найдена из отношения ионных токов  $I(\text{CrO}_3^-)$ ,  $I(\text{CrO}_4^-)$ ,  $I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)$  и константы равновесия реакции (6), которая была определена ранее (см. систему  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CrO}_4$ ).

Давление кислорода определено с помощью ионов  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$  и известной константы равновесия реакции (13).

Экспериментальные данные содержатся в табл. 18.

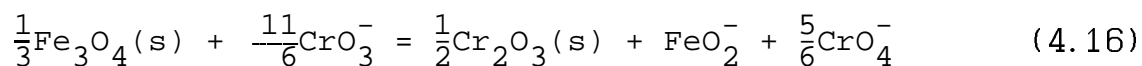
#### 4.3.6. Экспериментальные константы равновесия с участием кислородсодержащих ионов марганца

С оксидом марганца  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  проведено три эксперимента. Отметим, что в первом из них в эффузионную ячейку загружали оксид  $\text{MnO}_2$  и выдерживали его при температуре  $\approx 1000$  К в течении 1.5 часа перед началом измерений. Т.е. синтез  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  осуществлялся непосредственно в камере Кнудсена. В двух последних экспериментах использовался  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , полученный предварительно путем отжига  $\text{MnO}_2$  на воздухе в течение 3-х часов при температуре 1273 К. Состав образца контролировался посредством рентгенофазового анализа. В ходе эксперимента происходило образование новой фазы  $\text{MnO}$ , о чем можно судить по измеренной величине давления кислорода.

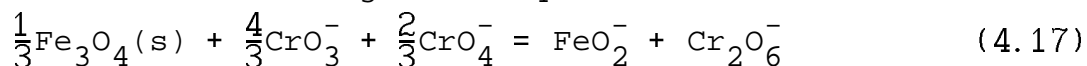
Исходные составы: 95.0 моль.%  $\text{MnO}_2$  - 5.0 моль.%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (состав I); 92.1 моль.%  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  - 4.0 моль.%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  - 3.9 моль.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (состав II); 95.5 моль.%  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  - 3.4 моль.%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  - 1.1 моль.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (состав III) .

Масс-спектры отрицательных ионов приведены в табл. 20.

Таблица 18. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(16) = \ln \frac{I(\text{FeO}_2^-) \quad I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^{\frac{4}{3}}(\text{CrO}_3^-) \quad I^{\frac{2}{3}}(\text{CrO}_4^-)} - \frac{1}{2}\ln K^{\circ}(6) + 0.505$$



$$\ln K^{\circ}(17) = \ln \frac{I(\text{FeO}_2^-) \quad I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^{\frac{4}{3}}(\text{CrO}_3^-) \quad I^{\frac{2}{3}}(\text{CrO}_4^-)} + 0.505$$

Система	T, K	ln K <sub>I</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	lnK <sup>○</sup> (16)	Δ <sub>r</sub> H <sup>○</sup> кДж/моль	lnK <sup>○</sup> (17)	p(O <sub>2</sub> ) x10 Па	α(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
---------	------	-------------------	----------------	----------------	-----------------------	---	-----------------------	------------------------------	------------------------------------

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -	1406	-15.38	0.15	3	-19.98	217.7	-14.88	2.6	0.033
----------------------------------	------	--------	------	---	--------	-------	--------	-----	-------

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	1430	-15.44	0.14	4	-19.98	221.2	-14.93	3.0	0.038
----------------------------------	------	--------	------	---	--------	-------	--------	-----	-------

K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>  
(I)

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -	1344	-14.74	0.03	2	-19.50	203.4	-14.23	11	6.03-3
----------------------------------	------	--------	------	---	--------	-------	--------	----	--------

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	1368	-15.39	0.07	6	-20.08	213.5	-14.89	1.5	6.35-3
----------------------------------	------	--------	------	---	--------	-------	--------	-----	--------

K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1387	-14.34	0.00	1	-18.99	203.5	-13.84	35	3.62-3
---------------------------------	------	--------	------	---	--------	-------	--------	----	--------

(II)	1406	-14.84	0.16	5	-19.44	211.4	-14.34	3.3	7.75-3
------	------	--------	------	---	--------	-------	--------	-----	--------

	1447	-14.56	0.18	5	-19.06	212.6	-14.06	8.8	8.48-3
--	------	--------	------	---	--------	-------	--------	-----	--------

	1498	-14.06	0.08	5	-18.45	211.9	-13.56	8.8	0.0302
--	------	--------	------	---	--------	-------	--------	-----	--------

для реакции (16)	s <sub>p</sub> =0.13	s <sub>f</sub> <sup>II</sup> =0.86	s <sub>f</sub> <sup>III</sup> =0.82
	Δ <sub>r</sub> H <sub>T</sub> <sup>○</sup> (II)=162.3	Δ <sub>r</sub> S <sub>T</sub> <sup>○</sup> (II)=-47.2	Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> <sup>○</sup> (III)=213.1±1.7
	<T <sup>-1</sup> > <sup>-1</sup> =1417	B2=0.126-3	B3=0.393-2

для реакции (17)	Δ <sub>r</sub> H <sub>T</sub> <sup>○</sup> (II)=121.9	Δ <sub>r</sub> S <sub>T</sub> <sup>○</sup> (II)=-33.6
------------------	---	---

Таблица 19. МАСС-СПЕКТРЫ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ( В ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ЕДИНИЦАХ), ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫЕ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С  $Mn_3O_4$  {T=1430 К}.

Ионный ток	Система		
	$MnO_2-K_2CrO_4$ (I)	$Mn_3O_4-Cr_2O_3-$ $K_2CrO_4$ (II)	$Mn_3O_4-Cr_2O_3-$ $K_2CrO_4$ (III)
I( $MnO_2^-$ )	16	1.1	6.2
I( $MnO_3^-$ )	11 000	720	2 500
I( $MnO_4^-$ )	-	2.9	5.4
I( $CrO_3^-$ )	100 000	100 000	100 000
I( $CrO_4^-$ )	150	100	77
I( $Cr_2O_6^-$ )	3.1	21	9.5
I( $MnCrO_5^-$ )	1.0	0.40	*
I( $PtO_2^-$ )	-	3.8	*

\* - данный ион не прописывали

Помимо перечисленных в табл. 19 были обнаружены ионы:  $KCrO_4^-$ ,  $KCr_2O_7^-$ ,  $K_3Cr_2O_8^-$ ,  $FeO_2^-$ ,  $NiO_2^-$  (в случае состава I) и  $PO_3^-$ ,  $WO_3^-$ ,  $KCrO_4^-$ ,  $K_3Cr_2O_8^-$ ,  $NaCrO_4^-$ ,  $IrO_3^-$ ,  $BiO^-$ ,  $BiO_2^-$  (в случае состава II).

Определены константы равновесия реакций

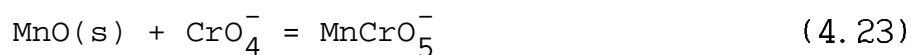
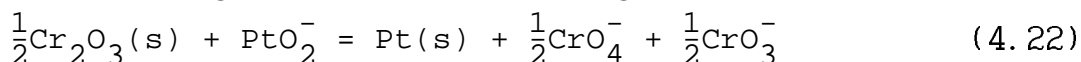
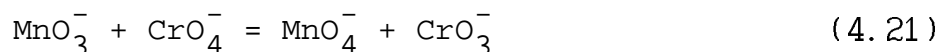
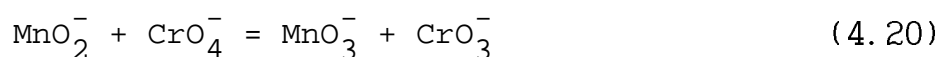
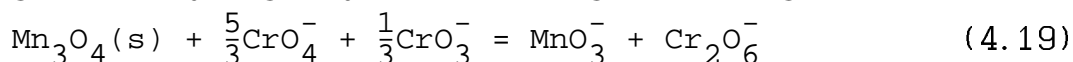
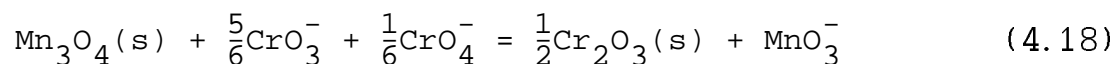
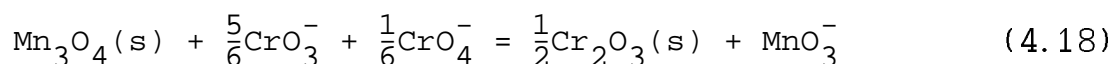
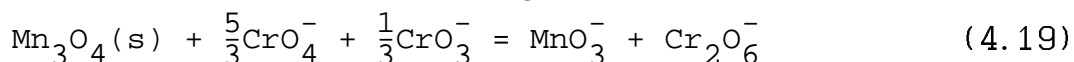


Таблица 20. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



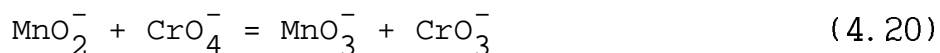
$$\ln K^{\circ}(18) = \ln \frac{I(\text{MnO}_3^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^{\frac{5}{3}}(\text{CrO}_4^-) I^{\frac{1}{3}}(\text{CrO}_3^-)} - \frac{1}{2} \ln K^{\circ}(6) + 0.640$$



$$\ln K^{\circ}(19) = \ln \frac{I(\text{MnO}_3^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^{\frac{5}{3}}(\text{CrO}_4^-) I^{\frac{1}{3}}(\text{CrO}_3^-)} - + 0.640$$

Система	T, K	ln K <sub>I</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	ln K(18)	Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> <sup>o</sup> , кДж/моль	ln K <sup>o</sup> (19)	α(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·10 <sup>3</sup>
MnO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1344	-1.86	0.00	1	-6.66	45.1	-1.22	0.27
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1430	-1.73	0.03	2	-6.32	43.7	-1.09	0.04
(I)								
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1344	-1.15	0.10	4	-5.95	37.2	-0.51	5.4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1387	-1.60	0.31	3	-6.29	42.2	-0.96	5.3
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1430	-1.94	0.42	2	-6.53	46.2	-1.30	5.9
(II)	1473	-2.03	0.29	3	-6.52	47.4	-1.39	7.2
	1515	-1.63	0.19	3	-6.03	42.4	-0.99	5.8
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1300	-1.15	0.15	4	-6.08	37.4	-0.51	0.15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1344	-1.25	0.20	5	-6.05	38.3	-0.61	0.21
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1387	-1.49	0.15	5	-6.18	40.9	-0.85	0.34
(III)	1430	-1.00	0.14	2	-5.59	35.0	-0.36	3.0
	1473	-1.20	0.00	1	-5.69	37.2	-0.56	11
для реакции (18)		s <sub>p</sub> =0.21 Δ <sub>r</sub> H <sub>T</sub> <sup>o</sup> (II)=-8.2 <T <sup>-1</sup> > <sup>-1</sup> =1390			s <sup>II</sup> <sub>f</sub> =0.46 Δ <sub>r</sub> S <sub>T</sub> <sup>o</sup> (II)=-57.0 B2=0.189-3		s <sup>III</sup> <sub>f</sub> =0.54 Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> <sup>o</sup> (III)=40.5±1.1 B3=0.426-2	
для реакции (19)					Δ <sub>r</sub> H <sub>T</sub> <sup>o</sup> (II)=-48.6		Δ <sub>r</sub> S <sub>T</sub> <sup>o</sup> (II)=-41.8	

Таблица 21. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ

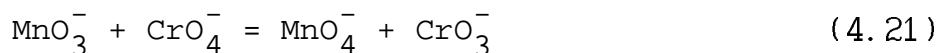


$$\ln K^{\circ}(20) = \ln \frac{I(\text{MnO}_3^-) I(\text{CrO}_3^-)}{I(\text{MnO}_2^-) I(\text{CrO}_4^-)} + 0.020$$

$$\ln p(\text{O}_2) = 2 \left( \ln \frac{I(\text{CrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_3^-)} - \ln K^{\circ}(13) + 0.148 \right)$$

Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\ln K^{\circ}(20)$	$\Delta_r H_0^{\circ}$ , кДж/моль	$p(\text{O}_2)$ Па
$\text{MnO}_2^-$	1344	14.08	0.00	1	14.10	-161.9	0.60
$\text{K}_2\text{CrO}_4^-$	1430	13.09	0.05	2	13.11	-160.2	2.3
(I)							
$\text{Mn}_3\text{O}_4^-$	1387	13.41	0.42	3	13.43	-159.2	0.13
$\text{Cr}_2\text{O}_3^-$	1430	13.39	0.05	2	13.41	-163.8	0.37
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	1473	13.56	0.28	3	13.58	-170.7	1.2
(II)	1515	13.43	0.41	3	13.45	-173.8	1.6
$\text{Mn}_3\text{O}_4^-$	1300	13.84	0.27	4	13.86	-154.2	0.11
$\text{Cr}_2\text{O}_3^-$	1344	13.68	0.27	5	13.70	-157.5	0.27
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	1387	13.04	0.17	5	13.06	-155.0	0.73
(III)	1430	13.17	0.04	2	13.19	-161.2	0.62
	1473	12.37	0.00	1	12.39	-156.1	0.44
		$s_p = 0.27$			$s_f^{\text{II}} = 0.55$		$s_f^{\text{III}} = 0.93$
		$\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II}) = -44.8$			$\Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = 79.6$		$\Delta_r H_0^{\circ}(\text{III}) = -160.2 \pm 1.9$
		$\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1396$			$B2 = 0.181-3$		$B3 = 0.399-2$

Таблица 22. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(21) = \ln \frac{I(\text{CrO}_3^-) I(\text{MnO}_4^-)}{I(\text{CrO}_4^-) I(\text{MnO}_3^-)} - 0.004$$

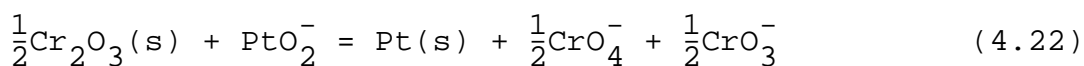
Система	T, K	ln K <sub>I</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	ln K <sup>o</sup> (21)	Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> <sup>o</sup> , кДж/моль
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1344	1.25	0.16	4	1.25	-19.3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1387	0.98	0.33	3	0.98	-16.7
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1430	1.34	0.00	1	1.34	-21.5
(II)	1473	0.93	0.14	3	0.93	-17.1
	1515	1.50	0.36	3	1.50	-24.7
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1300	1.37	0.09	4	1.37	-20.0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1344	1.24	0.07	5	1.24	-19.7
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1387	1.12	0.11	5	1.12	-18.3
(III)	1430	1.03	0.31	2	1.03	-17.8
		s <sub>p</sub> =0.19	s <sub>f</sub> <sup>II</sup> =0.35	s <sub>f</sub> <sup>III</sup> =0.34		
		Δ <sub>r</sub> H <sub>T</sub> <sup>o</sup> (II)=-6.7	Δ <sub>r</sub> S <sub>T</sub> <sup>o</sup> (II)=5.1	Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> <sup>o</sup> (III)=-19.2±0.7		
		<T <sup>-1</sup> > <sup>-1</sup> =1385	B2=0.179-3	B3=0.396-2		

Активности Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pt, MnO считались равными единице. Активность оксида хрома была найдена из отношения ионных токов I(CrO<sub>3</sub><sup>-</sup>), I(CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>), I(Cr<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>) и константы равновесия реакции (6), определенной ранее (см. раздел 4.3.2.).

Давление кислорода найдено с помощью ионов CrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> и известной константы равновесия реакции (13).

В табл. 20-24 представлены экспериментальные данные по константам равновесия реакций (18)-(23).

Таблица 23. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(22) = \ln \frac{I^2(\text{CrO}_4^-)}{I(\text{PtO}_2^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)} + \frac{1}{2} \ln K^{\circ}(6) - 2.37$$

Система	T, K	ln K <sub>I</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	ln K <sup>○</sup> (22)	Δ <sub>r</sub> H <sup>○</sup> <sub>0</sub> , кДж/моль
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1344	4.43	0.00	1	7.32	-80.6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1387	5.00	0.00	1	7.78	-88.5
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1430	4.92	0.12	2	7.59	-89.0
(II)	1473	5.13	0.18	3	7.70	-93.0
	1515	4.92	0.37	2	7.40	-91.9
		s <sub>P</sub> <sup>I</sup> =0.23	s <sub>f</sub> <sup>II</sup> =0.27		s <sub>f</sub> <sup>III</sup> =0.49	
		Δ <sub>r</sub> H <sup>○</sup> <sub>T</sub> (II)=1.26	Δ <sub>r</sub> S <sup>○</sup> <sub>T</sub> (II)=63.88		Δ <sub>r</sub> H <sup>○</sup> <sub>0</sub> (III)=-89.7±2.0	
		<T <sup>-1</sup> > <sup>-1</sup> =1447	B2=0.788-4		B3=0.207-2	

Таблица 24. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(23) = \ln \frac{I(\text{MnCrO}_5^-)}{I(\text{CrO}_4^-)} + 0.478$$

Система	T, K	ln K <sub>I</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	ln K <sup>○</sup> (23)
MnO <sub>2</sub> <sup>-</sup> K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (I)	1430	-5.00	0.00	1	-4.52
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1430	-5,56	0.00	1	-5.08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1473	-5,50	0.08	3	-5.02
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (II)	1515	-5.42	0.26	3	-4.94
		s <sub>P</sub> <sup>I</sup> =0.19	s <sub>f</sub> <sup>II</sup> =0.31		
		Δ <sub>r</sub> H <sup>○</sup> <sub>T</sub> (II)=-25.8	Δ <sub>r</sub> S <sup>○</sup> <sub>T</sub> (II)=-58.5		
		<T <sup>-1</sup> > <sup>-1</sup> =1477	B2=0.432-4		



#### 4.3.7. Экспериментальные константы равновесия с участием кислородсодержащих ионов ванадия

Первоначально, для генерации отрицательных ионов в паре над оксидом ванадия, как и в предыдущих случаях, делали небольшие добавки хромата калия. Зарегистрированы ионы:  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5^-$ ,  $\text{V}_3\text{O}_8^-$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{10}^-$ . Однако при этом нам не удалось получить измеримых концентраций хромсодержащих ионов, что можно объяснить большим сродством к электрону  $\text{V}_4\text{O}_{10}^-$ .

Результаты этой серии экспериментов объединены под заголовком  $\text{V}_3\text{O}_5$ , несмотря на то, что в эффузионную ячейку помещали нестехиометрический оксид ванадия  $\text{V}_2\text{O}_{3+y}$ . Это связано с тем, что исходный препарат содержал некоторое количество невосстановленного оксида ванадия (V), и при нагревании исходного препарата в эффузионной камере произошла реакция с образованием  $\text{V}_3\text{O}_5$ . Это подтверждается рентгенофазовым анализом, сделанным после окончания эксперимента, и также сопоставлением измеренного давления кислорода с литературными данными.

Для определения энтальпии образования ванадийсодержащих отрицательных ионов были исследованы системы, в которых основным компонентом являлся оксид хрома или оксид кобальта, а оксид ванадия присутствовал в незначительных количествах.



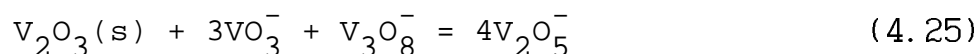
Исходные составы: 96.1 моль.%  $\text{V}_2\text{O}_3$  - 3.9 моль.%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (эксперимент I);  $\text{V}_2\text{O}_3$  (эксперименты II и III). Диаметры эффузионного отверстия 0.4 мм, 0.4 мм и 1.0 мм соответственно.

Зарегистрированные масс-спектры отрицательных ионов представлены в табл. 25.

Таблица 25. МАСС-СПЕКТРЫ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ПАРЕ НАД  $V_3O_5$   
(  $T=1387$  К, в относительных единицах)

Состав	$I(VO_3^-)$	$I(V_2O_5^-)$	$I(V_3O_8^-)$	$I(V_4O_{10}^-)$
I	6.0	7.4	261	1000
II	7.2	6.7	292	1000
III	53	44	366	1000

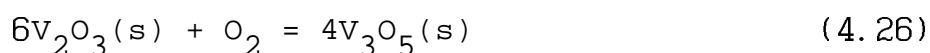
Определены константы равновесия ионно-молекулярных реакций



Активность  $V_2O_3$  в этих экспериментах определена по формуле

$$\ln \alpha(V_2O_3) = -\frac{1}{6} \left( \ln K^{\circ}(26) + \ln p(O_2) \right)$$

где  $K^{\circ}(26)$  - константа равновесия реакции



Численные значения  $K^{\circ}(26)$  рассчитаны на основании термодинамических данных, приводимых Васильевой [125] ( $\Delta_r H_T^{\circ}(26) = -428.4$  кДж/моль,  $\Delta_r S_T^{\circ}(26) = -136.0$  Дж/моль·К для  $T=1192-1387$  К). Активность  $V_3O_5$  при этом считалась равной единице.

Давление кислорода определено экспериментально с помощью ионов  $V_2O_5^-$ ,  $V_4O_{10}^-$ ,  $V_3O_8^-$  и константы равновесия реакции (27)

$$\ln p(O_2) = 2 \left( \ln \frac{I^2(V_3O_8^-)}{I(V_2O_5^-) I(V_4O_{10}^-)} - \ln K^{\circ}(27) + 0.186 \right)$$

Константа  $K^{\circ}(27)$  была измерена в независимых экспериментах (см.  $Cr_2O_3-V_2O_3$ ).

Экспериментальные данные по константам равновесия реакций (24), (25),  $p(O_2)$  и активностям  $V_2O_3$  приведены в табл. 26 и 27.

Таблица 26. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ

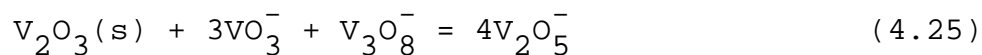


$$\ln K^O(24) = \ln \frac{I(V_2O_5^-) I^3(V_4O_{10}^-)}{I^4(V_3O_8^-)} - \ln \alpha(V_2O_3) + 0.332$$

$$\ln p(O_2) = 2 \left( \ln \frac{I^2(V_3O_8^-)}{I(V_2O_5^-) I(V_4O_{10}^-)} - \ln K^O(27) + 0.186 \right)$$

Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\ln K^O(24)$	$\Delta_r H_0^O$ , кДж/моль	$p(O_2)$ $\times 10^3$ Па
$V_2O_3^-$	1209	-0.15	0.13	4	0.99	-30.5	0.052
$K_2CrO_4$	1255	-0.15	0.49	6	0.93	-32.0	0.17
(I)	1300	0.05	0.34	7	1.06	-35.5	0.45
	1344	-0.17	0.10	3	0.80	-34.8	1.3
	1430	0.45	0.39	3	1.31	-44.8	2.3
$V_2O_3$	1255	-0.39	0.36	6	0.72	-29.8	0.21
(II)	1300	-0.32	0.28	8	0.74	-32.1	0.62
	1344	-0.02	0.29	9	0.97	-36.7	1.5
	1387	-0.08	0.38	10	0.89	-37.8	4.3
	1430	0.07	0.36	9	0.97	-40.7	8.6
	1473	-0.68	0.56	10	0.25	-34.0	30
	1515	-0.35	0.81	6	0.53	-39.2	57
$V_2O_3^-$	1300	-0.15	0.02	2	0.68	-31.4	0.16
	1344	0.39	0.44	6	1.02	-37.2	0.18
(III)	1387	0.91	0.51	4	1.40	-43.7	0.24
	1430	0.14	0.39	3	0.80	-38.7	2.1
	1473	0.47	0.29	4	1.00	-43.2	2.8
		$s_P = 0.42$			$s_f^{II} = 0.66$		
		$\Delta_r H_T^O(II) = -16.0$			$\Delta_r S_T^O(II) = -4.7$		
		$\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1363$			$B2 = 0.448 - 3$		
					$s_f^{III} = 0.90$		
					$\Delta_r H_0^O(III) = -36.0 \pm 1.0$		
					$B3 = 0.735 - 2$		

Таблица 27. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^O(30) = \ln \frac{I^4(V_2O_5^-)}{I^3(VO_3^-) I(V_3O_8^-)} - \ln \alpha(V_2O_3) + 1.41$$

$$\ln \alpha(V_2O_3) = -\frac{1}{6} \left( \ln K^O(26) + \ln p(O_2) \right)$$

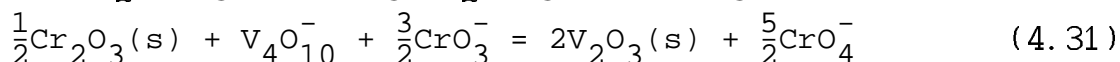
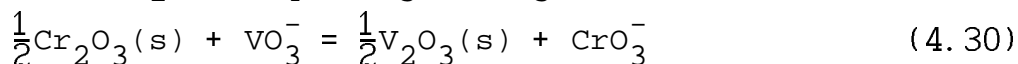
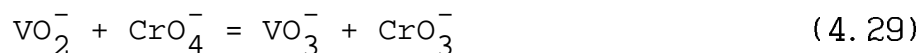
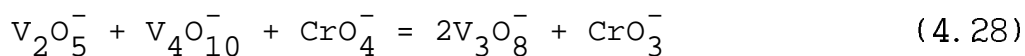
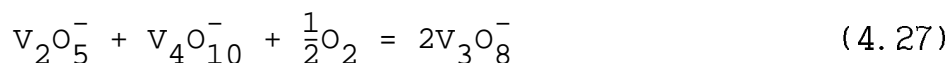
Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\alpha(V_2O_3)$	$\ln K^O(25)$	$\Delta_r H^O$ кДж/моль
$V_2O_3^-$	1209	-5.48	0.38	4	0.44	-3.26	182.0
$K_2CrO_4$	1255	-4.93	0.15	6	0.47	-2.77	183.0
(I)	1300	-4.58	0.21	7	0.51	-2.09	181.5
	1344	-3.91	0.63	3	0.53	-1.87	184.4
	1430	-3.01	0.27	3	0.60	-1.07	180.4
$V_2O_3$	1255	-5.07	0.80	6	0.46	-2.88	184.2
(II)	1300	-4.54	0.46	8	0.48	-2.40	184.8
	1344	-4.09	0.96	9	0.52	-2.02	186.1
	1387	-3.95	0.93	10	0.53	-1.90	189.9
	1430	-2.93	0.87	9	0.57	-0.95	183.9
	1473	-2.35	0.80	10	0.55	-0.34	181.1
	1515	-2.61	0.71	6	0.58	-0.65	189.8
$V_2O_3^-$	1300	-3.97	0.16	2	0.61	-2.06	181.1
	1344	-3.11	0.92	6	0.74	-1.40	179.1
(III)	1387	-2.66	0.67	4	0.85	-1.09	180.6
	1430	-2.12	0.42	3	0.72	-0.38	177.1
	1473	-2.05	0.55	4	0.82	-0.44	182.5
		$s_P = 0.72$		$s_f^{II} = 0.79$		$s_f^{III} = 0.72$	
		$\Delta_r H_T^O(II) = 154.1$		$\Delta_r S_T^O(II) = 99.7$		$\Delta_r H_T^O(III) = 183.7 \pm 0.8$	
		$\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1361$		$B2 = 0.444 - 3$		$B3 = 0.736 - 2$	

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$

Исходные составы: 96.5 моль.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 2.0 моль.%  $\text{V}_2\text{O}_3$  - 1.5 моль.%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (состав I) и 97.9 моль.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 0.8 моль.%  $\text{V}_2\text{O}_3$  - 1.3 моль.%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (состав II).

Зарегистрированы масс-спектры отрицательных ионов {T=1387 К}:  $\text{VO}_2^-$ (1.7),  $\text{VO}_3^-$ (17 299),  $\text{V}_2\text{O}_5^-$ (925),  $\text{V}_3\text{O}_8^-$ (6 193),  $\text{V}_4\text{O}_{10}^-$ (966),  $\text{CrO}_3^-$ (100 000),  $\text{CrO}_4^-$ (28),  $\text{VCrO}_6^-$  (для состава I);  $\text{VO}_2^-$ (2.3),  $\text{VO}_3^-$ (5186),  $\text{V}_2\text{O}_5^-$ (117),  $\text{V}_3\text{O}_8^-$ (297),  $\text{V}_4\text{O}_{10}^-$ (17),  $\text{CrO}_3^-$ (100 000),  $\text{CrO}_4^-$ (28),  $\text{VCrO}_6^-$  (для состава II).

Определены константы равновесия реакций (27)-(31)

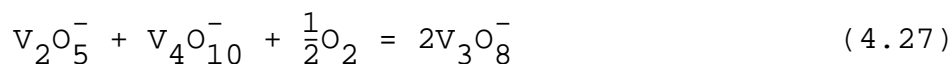


Для того, чтобы найти константу равновесия реакции (27), необходимо знать давление кислорода. Оно определено экспериментально из отношения ионных токов  $I(\text{CrO}_4^-)$  и  $I(\text{CrO}_3^-)$  и константы равновесия  $K^\circ(13)$ . Данные по  $K^\circ(27)$  и  $K^\circ(28)$  представлены в табл. 28, по  $K^\circ(29)$  - в табл. 29.

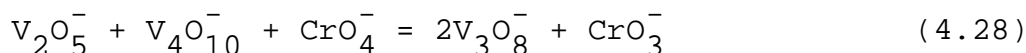
В результате совместной обработки данных двух экспериментов получена температурная зависимость  $K^\circ(27)$

$$\ln K^\circ(27) = 27010/T - 8.26 \quad (T=1300-1455 \text{ К})$$

Таблица 28. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(27) = \ln \frac{I^2(V_3O_8^-) I(CrO_3^-)}{I(V_4O_{10}^-) I(V_2O_5^-) I(CrO_4^-)} + \ln K^{\circ}(13) + 0.038$$

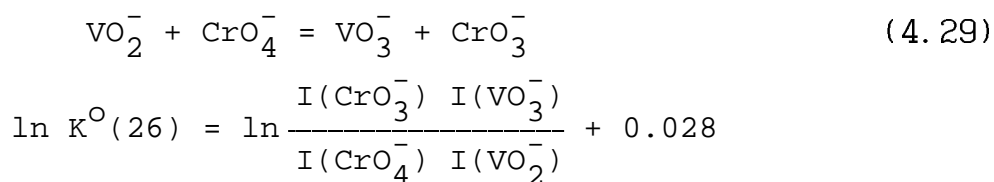


$$\ln K^{\circ}(28) = \ln \frac{I^2(V_3O_8^-) I(CrO_3^-)}{I(CrO_4^-) I(V_4O_{10}^-) I(V_2O_5^-)} + 0.038$$

$$\ln p(O_2) = 2 \left( \ln \frac{I(CrO_4^-)}{I(CrO_3^-)} - \ln K^{\circ}(13) + 0.148 \right)$$

Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\ln K^{\circ}(27)$	$\Delta_r H_0^{\circ}$ кДж/моль	$\ln K^{\circ}(28)$	$p(O_2)$ $\times 10^2$ Па
$Cr_2O_3^-$	1300	12.60	0.25	5	12.54	-147.2	12.63	1.3
$V_2O_3^-$	1344	12.09	0.11	5	11.70	-146.3	12.13	3.0
$K_2CrO_4$	1387	11.92	0.10	3	11.22	-148.8	11.96	4.8
(I)	1430	11.47	0.37	3	10.48	-147.8	11.51	7.2
$Cr_2O_3^-$	1300	12.55	0.30	3	12.50	-146.7	12.59	2.3
$V_2O_3^-$	1344	12.47	0.03	3	12.08	-150.5	12.50	2.9
$K_2CrO_4$	1387	11.87	0.31	6	11.17	-148.2	11.90	4.7
(II)	1430	11.69	0.47	3	10.70	-150.5	11.72	7.6
	1455	11.76	0.00	1	10.61	-153.8	11.79	8.7
Для реакции (28)		$s_P=0.27$ $\Delta_r H_T^{\circ}(II)=-113.3$ $\langle T^{-1} \rangle^{-1}=1363$	$s_f^{II}=0.26$ $\Delta_r S_T^{\circ}(II)=-17.7$ $B2=0.147-3$	$s_f^{III}=0.30$ $\Delta_r H_0^{\circ}(III)=-148.1 \pm 0.6$ $B3=0.415-2$				
Для реакции (27)					$\Delta_r H_T^{\circ}(II)=-224.6$	$\Delta_r S_T^{\circ}(II)=-68.7$		

Таблица 29. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



Система	T, K	$\ln K_I$	$s_i$	$n_i$	$\ln K^{\circ}(29)$	$\Delta_r H_0^{\circ}$ кДж/моль
$\text{Cr}_2\text{O}_3^-$	1344	16.03	0.00	1	16.05	-177.3
$\text{V}_2\text{O}_3^-$	1387	17.37	0.17	3	17.40	-198.3
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	1430	16.84	0.36	3	16.87	-198.1
(I)						
$\text{Cr}_2\text{O}_3^-$	1387	15.87	0.34	6	15.90	-181.0
$\text{V}_2\text{O}_3^-$	1430	16.47	0.53	3	16.50	-193.7
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	1455	15.53	0.00	1	15.56	-185.6
(II)						
	$s_p = 0.36$	$s_f^{\text{II}} = 1.22$	$s_f^{\text{III}} = 1.28$			
	$\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II}) = 30.6$	$\Delta_r S_T^{\circ}(\text{II}) = 158.4$	$\Delta_r H_0^{\circ}(\text{III}) = -189.2 \pm 3.6$			
	$\langle T^{-1} \rangle^{-1} = 1403$	$B2 = 0.576 - 4$	$B3 = 0.294 - 2$			

При определении констант равновесия реакций (30), (31) считалось, что активность оксида хрома равна единице.

Активность  $\text{V}_2\text{O}_3$  была определена двумя способами.

1) из отношения ионных токов  $I(\text{V}_2\text{O}_5^-)$ ,  $I(\text{V}_3\text{O}_8^-)$ ,  $I(\text{V}_4\text{O}_{10}^-)$  и константы равновесия реакции (24)

$$\ln \alpha(\text{V}_2\text{O}_3) = \ln \frac{I(\text{V}_2\text{O}_5^-) I^3(\text{V}_4\text{O}_{10}^-)}{I^4(\text{V}_3\text{O}_8^-)} - \ln K^{\circ}(24) + 0.332$$

2) из отношения ионных токов  $I(\text{VO}_3^-)$ ,  $I(\text{V}_2\text{O}_5^-)$ ,  $I(\text{V}_3\text{O}_8^-)$  и константы равновесия реакции (25)

$$\ln \alpha(\text{V}_2\text{O}_3) = \ln \frac{I^4(\text{V}_2\text{O}_5^-)}{I(\text{V}_3\text{O}_8^-) I^3(\text{VO}_3^-)} - \ln K^{\circ}(25) + 1.410$$

Константы равновесия реакций (24), (25) измерены в независимых экспериментах (см. текст о  $\text{V}_3\text{O}_5$ ).

В табл. 30 собраны найденные двумя способами значения  $\alpha(\text{V}_2\text{O}_3)$ . Для расчета констант равновесия реакций (30), (31) использовали средние величины активностей оксида ванадия. Данные представлены в табл. 31 и 32.

Таблица 30. АКТИВНОСТЬ  $\text{V}_2\text{O}_3$  В СИСТЕМЕ  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CrO}_4$

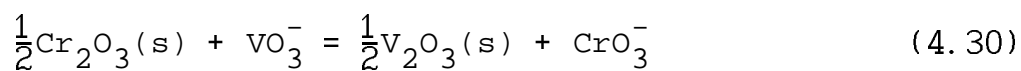
$$\ln \alpha(\text{V}_2\text{O}_3) = \ln \frac{I(\text{V}_2\text{O}_5^-) I^3(\text{V}_4\text{O}_{10}^-)}{I^4(\text{V}_3\text{O}_8^-)} - \ln K^{\circ}(24) + 0.332$$

$$\ln \alpha(\text{V}_2\text{O}_3) = \ln \frac{I^4(\text{V}_2\text{O}_5^-)}{I(\text{V}_3\text{O}_8^-) I^3(\text{VO}_3^-)} - \ln K^{\circ}(25) + 1.410$$

Состав	T, K	$K_I(24)$	$s_i$	$n_i$	$\alpha(\text{V}_2\text{O}_3)$	$K_I(25)$	$s_i$	$\alpha(\text{V}_2\text{O}_3)$
I	1255	-7.27	0.16	4	3.67-4	-12.10	0.32	3.67-4
	1300	-7.39	0.18	7	3.42-4	-11.74	0.23	3.13-4
	1344	-7.38	0.14	5	3.63-4	-10.81	0.28	5.00-4
	1387	-7.46	0.17	3	3.53-4	-10.68	0.09	3.71-4
	1430	-6.05	0.67	3	1.49-3	-8.71	0.94	1.78-3
II	1300	-11.19	0.34	3	7.66-6	-15.61	0.90	6.59-6
	1344	-10.94	0.08	3	1.03-5	-14.40	0.59	1.38-5
	1387	-9.14	0.64	6	6.51-5	-12.11	0.61	8.96-5
	1430	-8.82	0.91	3	9.33-5	-11.58	0.96	1.01-4
	1455	-9.02	0.00	1	7.87-5	-11.48	0.00	8.96-5



Таблица 31. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(30) = \ln \frac{I(\text{CrO}_3^-)}{I(\text{VO}_3^-)} + \frac{1}{2} \ln \alpha(\text{V}_2\text{O}_3) + 0.186$$

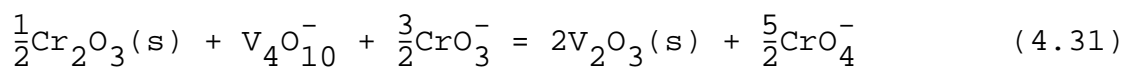
Система	T, K	ln K <sub>I</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	α(V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	ln K <sup>o</sup> (30)	Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> <sup>o</sup> кДж/моль
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1255	1.77	0.04	4	3.67-4	-2.00	42.3
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1300	1.63	0.15	7	3.26-4	-2.20	46.2
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1344	1.69	0.06	5	4.26-4	-2.00	45.7
(I)	1387	1.75	0.09	3	3.63-4	-2.02	47.6
	1430	1.30	0.45	3	1.80-3	-1.67	45.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1300	3.15	0.11	3	7.07-6	-2.59	50.4
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1344	3.20	0.07	3	1.19-5	-2.28	48.9
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1387	2.92	0.29	6	7.64-5	-1.63	43.1
(II)	1430	2.49	0.13	3	9.71-5	-1.94	48.3
	1455	2.13	0.00	1	8.36-5	-2.38	54.6

$$s_f^{\text{II}}=0.52 \quad s_f^{\text{III}}=0.50$$

$$\Delta_r H_T^{\circ}(\text{II})=36.1 \quad \Delta_r S_T^{\circ}(\text{II})=9.9 \quad \Delta_r H_0^{\circ}(\text{III})=46.2 \pm 0.9$$

$$\langle T^{-1} \rangle^{-1}=1347 \quad B2=0.193-3 \quad B3=0.458-2$$

Таблица 32. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\text{O}}(31) = \ln \frac{I^{\frac{5}{2}}(\text{CrO}_4^-)}{I^{\frac{3}{2}}(\text{CrO}_3^-) I(\text{V}_4\text{O}_{10}^-)} + 2\ln \alpha(\text{V}_2\text{O}_3) - 0.765$$

Система	T, K	ln K <sub>I</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	α(V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	ln K <sup>O</sup> (31)	Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> <sup>O</sup> кДж/моль
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	1300	-17.26	0.71	5	3.07-4	-34.20	393.8
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	1344	-16.33	0.33	5	4.26-4	-32.62	390.3
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1387	-15.79	0.17	3	3.60-4	-32.42	401.5
(I)	1430	-17.41	0.70	3	1.63-3	-31.01	398.3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	1300	-9.98	0.33	3	7.07-6	-34.47	396.6
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	1344	-10.41	0.24	3	1.19-5	-33.85	404.2
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1387	-12.04	0.54	6	7.64-5	-31.76	394.0
(II)	1430	-12.57	0.26	3	9.71-5	-31.81	407.8
	1455	-12.92	0.00	1	8.36-5	-32.47	423.3

$$s_f^{\text{II}}=1.07 \quad s_f^{\text{III}}=1.20$$

$$\Delta_r H_T^{\text{O}}(\text{II})=324.4 \quad \Delta_r S_T^{\text{O}}(\text{II})=-34.3 \quad \Delta_r H_0^{\text{O}}(\text{III})=397.6 \pm 2.4$$

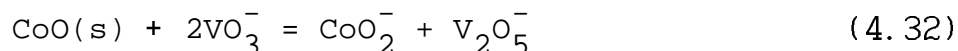
$$\langle T^{-1} \rangle^{-1}=1363 \quad B2=0.147-3 \quad B3=0.415-2$$

CoO - V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Исходный состав: 94.4 моль.% CoO - 3.2 моль.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2.4 моль.% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Масс-спектр отрицательных ионов: CoO<sub>2</sub><sup>-</sup>(6.2), VO<sub>3</sub><sup>-</sup>(100 000), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup>(67 747), V<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, V<sub>4</sub>O<sub>10</sub><sup>-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, VCrO<sub>6</sub><sup>-</sup> (T=1430 К).

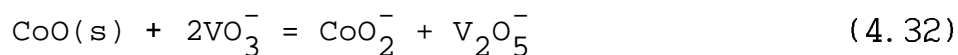
Определена константа равновесия ионно-молекулярной реакции



Активность оксида кобальта принята равной единице.

Экспериментальные данные представлены в табл. 33.

Таблица 33. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ



$$\ln K^{\circ}(32) = \ln \frac{I(\text{V}_2\text{O}_5^-) I(\text{CoO}_2^-)}{I^2(\text{VO}_3^-)} + 0.525$$

Система	T, К	ln K <sub>I</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	ln K <sup>o</sup> (32)	Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> <sup>o</sup> кДж/моль
CoO-	1370	-10.96	0.10	2	-10.43	118.8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1430	-10.61	0.15	9	-10.08	119.9
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1515	-10.63	0.37	12	-10.10	127.2
		s <sub>p</sub> =0.29	s <sub>f</sub> <sup>II</sup> =0.38	s <sub>f</sub> <sup>III</sup> =1.06		
		Δ <sub>r</sub> H <sub>T</sub> <sup>o</sup> (II)=18.51	Δ <sub>r</sub> S <sub>T</sub> <sup>o</sup> (II)=-71.6	Δ <sub>r</sub> H <sub>0</sub> <sup>o</sup> (III)=123.4±2.7		
		<T <sup>-1</sup> > <sup>-1</sup> =1467	B2=0.114-3	B3=0.327-2		

### 4.3.8. Экспериментальные константы равновесия с участием кислородсодержащих ионов урана

Исходные составы: 85.9 моль.%  $U_3O_8$  - 4.7 моль.%  $K_2CrO_4$  - 9.4 моль.%  $Cr_2O_3$  состав (I), 98.9 моль.%  $U_3O_8$  - 0.5 моль.%  $K_2CrO_4$  - 0.6 моль.%  $V_2O_3$  состав (II).

Ион  $UO_3^-$  (м. ч. 286) зарегистрирован не был.

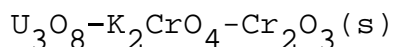
Для того, чтобы оценить энтальпию образования иона  $UO_3^-$  было принято, что ионный ток, соответствующий  $UO_3^-$ , меньше измеряемого сигнала с массовым числом 286. В первом эксперименте в районе массового числа 286 присутствовал ион  $KWO_4^-$ , а во втором -  $V_3O_8^-$ .

Зарегистрированы масс-спектры отрицательных ионов (T=1430):  $UO_3^-$  (<6.2),  $CrO_3^-$  (10 000),  $CrO_4^-$  (14.6) для состава (I),  $UO_3^-$  (<12.8),  $VO_3^-$  (1.3),  $V_3O_8^-$  (500),  $V_4O_{10}^-$  (1 000) для состава (II).

В случае состава I были рассчитаны верхняя граница для  $\ln \frac{I(UO_3^-)}{I(CrO_3^-)}$  и давление кислорода. Результаты приведены в табл. 34.

Давление кислорода определено с помощью ионов  $CrO_3^-$ ,  $CrO_4^-$  и известной константы равновесия реакции (13).

Таблица 34. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СИСТЕМЫ



T	$\geq \ln \frac{I(UO_3^-)}{I(CrO_3^-)}$	$\ln \frac{I(CrO_4^-)}{I(CrO_3^-)}$	$p(O_2),$ Па
1344	-5.22	-6.77	0.42
1430	-7.39	-6.53	2.2
1473	-7.92	-6.57	3.6
1515	-7.16	-7.16	0.65

Для состава II определили верхнюю границу величины  $\ln\{I(UO_3^-)/I(VO_3^-)\}$ . Давление кислорода в данном случае было найдено с помощью ионов  $V_3O_8^-$ ,  $VO_3^-$ ,  $V_4O_{10}^-$  и константы равновесия  $K^{\circ}(33)$

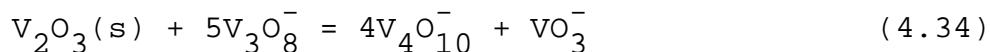
$$\ln p(O_2) = \left( \ln \frac{I^3(V_3O_8^-)}{I(VO_3^-) I^2(V_4O_{10}^-)} - \ln K^{\circ}(33) + 0.546 \right) * 2$$

$$2V_4O_{10}^- + VO_3^- + \frac{1}{2}O_2 = 3V_3O_8^- \quad (4.33)$$

Значения константы равновесия  $K^{\circ}(33)$  рассчитаны с использованием определенных в результате исследования систем с  $V_3O_5$  констант равновесия реакций (25), (22) и (24):  $\ln K^{\circ}(33) = \frac{1}{3} \ln K^{\circ}(25) - \frac{1}{3} \ln K^{\circ}(24) + \ln K^{\circ}(22)$ . Эти же ионы служили для определения активности  $V_2O_3$

$$\ln \alpha(V_2O_3) = \ln \frac{I(VO_3^-) I^4(V_4O_{10}^-)}{I^5(V_3O_8^-)} - \ln K^{\circ}(34) - 0.028$$

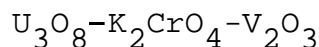
где  $K^{\circ}(34)$  - константа равновесия реакции



где  $\ln K^{\circ}(34) = \frac{4}{3} \ln K^{\circ}(24) - \frac{1}{3} \ln K^{\circ}(25)$ .

Найденные значения  $\ln\{I(UO_3^-)/I(VO_3^-)\}$ , давления кислорода и активности  $V_2O_3$  представлены в табл. 35.

Таблица 35. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СИСТЕМЫ



T	$\geq \ln \frac{I(UO_3^-)}{I(VO_3^-)}$	$\ln K_I(33)$	$p(O_2),$ Па	$\ln K_I(34)$	$\alpha(V_2O_3)$
1344	3.87	5.50	0.16	-3.81	0.32
1430	2.28	4.59	0.54	-3.23	0.18
1473	1.09	3.65	0.33	-1.83	0.44

#### 4.4. Определение активностей оксидов щелочных металлов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ методом ИМР

Непосредственно в парах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  отрицательных ионов не зарегистрировано. Поэтому к ней в небольших количествах добавляли хромсодержащие соединения. В результате, в насыщенном паре над расплавом системы появлялись в измеримых концентрациях ионы  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{NaCrO}_4^-$  и  $\text{KCrO}_4^-$ .

В интервале температур 1300–1430 К исследовано пять составов

состав I	0.242 $\text{Na}_2\text{O}$ -0.102 $\text{K}_2\text{O}$ -0.656 $\text{SiO}_2$
состав II	0.172 $\text{Na}_2\text{O}$ -0.161 $\text{K}_2\text{O}$ -0.667 $\text{SiO}_2$
состав III	0.116 $\text{Na}_2\text{O}$ -0.223 $\text{K}_2\text{O}$ -0.661 $\text{SiO}_2$
состав IV	0.35 $\text{K}_2\text{O}$ -0.65 $\text{SiO}_2$
состав V	0.30 $\text{K}_2\text{O}$ -0.70 $\text{SiO}_2$

Продолжительность проведения эксперимента выбрана таким образом, чтобы изменение концентрации каждого из оксидов щелочных металлов за счет испарения не превышало 0.0015 моль. доли.

Для исследования влияния природы добавки в измерениях с одним и тем же составом системы использовали хроматы различных щелочных металлов и оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

В табл. 36 приведены относительные интенсивности ионных токов и величины добавок.

Измерения проводились по предложенной в работе [17] схеме, что позволило при сравнении данных отдельных экспериментов прибегнуть к помощи однофакторного дисперсионного анализа [126]. Процедура заключалась в следующем. При одной температуре прописывали несколько масс-спектров (одну серию). Затем меняли температуру и также прописывали несколько масс-спектров. Некоторое время спустя возвращались к первой температуре. Таким образом,

Таблица 36. МАСС-СПЕКТРЫ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ПАРЕ НАД  
РАСПЛАВАМИ СИСТЕМЫ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ПРИ 1387 К  
(в относительных единицах)

Экспе- римент	Состав	Добавка, моль. дол.	$I(\text{CrO}_3^-)$	$I(\text{CrO}_4^-)$	$I(\text{NaCrO}_4^-)$	$I(\text{KCrO}_4^-)$
1	I	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.040	100 000	14.9	5.3	6.8
2	I	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , 0.010	100 000	46.7	10.4	13.1
3	I	$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ , 0.015	100 000	38.6	15.4	19.2
4	II	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.020	100 000	31.9	9.6	22.0
5	II	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , 0.020	100 000	52.1	11.6	22.9
6	II	$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ , 0.032	100 000	14.8	7.1	16.5
7	III	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.032	100 000	4.5	2.0	8.4
8	III	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , 0.049	100 000	18.8	4.6	20.8
9	IV	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.013	100 000	13.6	-	67.4
10	V	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.013	100 000	22.0	-	24.6

при одной и той же температуре получали несколько серий масс-спектров, зарегистрированных в разные моменты эксперимента. Время измерения одной серии  $\approx 10$  мин, интервал между одинаковыми температурами  $\approx 40$  мин.

Перед началом регистрации масс-спектров в каждом эксперименте систему выдерживали при высокой температуре  $\approx 40$  мин.

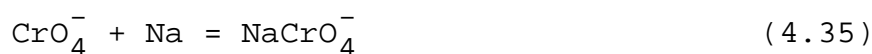
В табл. 37 представлены логарифмы отношения ионных токов  $\text{CrO}_4^-$  и  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{NaCrO}_4^-$  и  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{KCrO}_4^-$  и  $\text{CrO}_4^-$ , полученные путем усреднения по всем сериям измерений при данной температуре. На основе полученных данных рассчитаны парциальные давления кислорода, натрия и калия, устанавливающиеся в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -добавка

$$\ln p(\text{O}_2) = 2 \left( \ln \frac{I(\text{CrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_3^-)} - \ln K(13) + 0.148 \right)$$

$$\ln p(\text{Na}) = \ln \frac{I(\text{NaCrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_4^-)} - \ln K(35) + 0.181$$

$$\ln p(\text{K}) = \ln \frac{I(\text{KCrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_4^-)} - \ln K(36) + 0.360$$

где  $K(35)$ ,  $K(36)$  - константы равновесия реакций



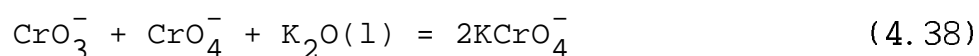
Для расчета  $K(13)$ ,  $K(35)$ ,  $K(36)$  использованы термодинамические данные для ионов [7],  $\text{O}_2$ , Na и K [9] (см. табл. 43). Найденные значения парциальных давлений также приведены в табл. 37.

Активности оксидов натрия и калия определены по формулам

$$\ln \alpha(\text{Na}_2\text{O}) = \ln \frac{I(\text{NaCrO}_4^-)^2}{I(\text{CrO}_3^-) I(\text{CrO}_4^-)} - \ln K(37) + 0.51$$

$$\ln \alpha(\text{K}_2\text{O}) = \ln \frac{I(\text{KCrO}_4^-)^2}{I(\text{CrO}_3^-) I(\text{CrO}_4^-)} - \ln K(38) + 0.87$$

где  $K(37)$  и  $K(38)$  - константы равновесия реакций:



Значения  $K(37)$ ,  $K(38)$  рассчитаны из термодинамических данных для ионов [7],  $\text{Na}_2\text{O}(1)$  [129],  $\text{K}_2\text{O}(1)$  [128]. Величины

$$Y_i(\text{Na}_2\text{O}) = \ln \frac{I(\text{NaCrO}_4^-)^2}{I(\text{CrO}_3^-) I(\text{CrO}_4^-)}, \quad Y_i(\text{K}_2\text{O}) = \ln \frac{I(\text{KCrO}_4^-)^2}{I(\text{CrO}_3^-) I(\text{CrO}_4^-)}, \quad s_i, \quad n_i$$

приведены в табл. 38. В следующей таблице представлены средние значения  $Y(\text{Na}_2\text{O})$  и  $Y(\text{K}_2\text{O})$  для данных, полученных при  $T=1387$  К в экспериментах с разными добавками, и активности оксидов. Эта таблица



Таблица 37. ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА, НАТРИЯ И КАЛИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ПРИ  $T=1387$  К

Сос- тав	Добавка	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$n_i$	P, Па		
						$\text{O}_2$	Na	K
I	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-8.81	-1.04	-0.79	9	0.014	0.098	0.063
I	$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$	-7.86	-0.92	-0.70	6	0.090	0.11	0.069
I	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-7.67	-1.50	-1.27	6	0.130	0.062	0.039
II	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-8.05	-1.20	-0.37	9	0.062	0.083	0.097
II	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-7.56	-1.50	-0.82	12	0.17	0.062	0.062
II	$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$	-8.82	-0.73	-0.11	3	0.013	0.13	0.16
III	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-10.00	-0.82	0.62	3	0.0013	0.120	0.260
III	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-8.58	-1.40	0.10	9	0.022	0.068	0.16
IV	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-8.90	-	1.60	9	0.0010	-	0.69
V	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-8.42	-	0.11	9	0.020	-	0.15

$$Y_1 = \ln \frac{I(\text{CrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_3^-)}, \quad Y_2 = \ln \frac{I(\text{NaCrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_4^-)}, \quad Y_3 = \ln \frac{I(\text{KCrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_4^-)}.$$

необходима для обсуждения влияния природы добавки на определяемые величины. В дальнейшем для расчета активностей использовали лишь информацию, найденную в экспериментах с добавками  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ . Эксперименты с добавкой хромата цезия не принимались во внимание. Полученные таким путем средние значения  $Y(\text{Na}_2\text{O})$ ,  $Y(\text{K}_2\text{O})$ , а также результаты однофакторного дисперсионного анализа – внутрисерийная дисперсия  $s_p$  и межсерийная дисперсия  $s_h$  представлены в табл. 39. По определению

$$s_p = \left[ \frac{\sum_i \sum_j (Y_{ij} - \langle Y_i \rangle)^2}{\sum_i J_i - I} \right]^{1/2} \quad s_h = \left[ \frac{\sum_i (\langle Y_i \rangle - \langle Y \rangle)^2 J_i}{I - 1} \right]^{1/2}$$

где  $i$  - номер серии измерений ( $i=1, \dots, I$ ); индекс  $j$  означает номер масс-спектра в  $i$ -ой серии ( $j=1, \dots, J_i$ );  $\langle Y_i \rangle = \frac{\sum_j Y_{ij}}{J_i}$  - средний логарифм отношения ионных токов для  $i$ -ой серии;  $\sum_i J_i$  - число измерений,  $I$  - число серий.

Непосредственно значения активностей  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в исследованной системе можно найти в табл. 40.

Таблица 38. ПЕРВИЧНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТЕЙ ОКСИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Состав	Т, К	Добавка	$Y_i(\text{Na}_2\text{O})$	$s_i$	$Y_i(\text{K}_2\text{O})$	$s_i$	$n_i$
I	1300	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-10.41	0.22	-9.89	0.33	3
			-10.46	0.04	-9.97	0.06	3
		$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$	-10.08	0.14	-9.36	0.13	3
	1344	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-10.28	0.09	-9.49	0.16	3
			-10.55	0.13	-9.81	0.13	3
			-10.64	0.11	-9.86	0.20	3
		$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-10.19	0.11	-9.83	0.20	3
		$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$	-10.49	0.14	-9.85	0.18	3
		$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$	-9.91	0.06	-9.33	0.06	3

Таблица 38. (продолжение)

Сос- тав	T, K	Добавка	$Y_i(\text{Na}_2\text{O})$	$s_i$	$Y_i(\text{K}_2\text{O})$	$s_i$	$n_i$
	1387	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-10.75	0.41	-10.17	0.33	3
			-10.79	0.18	-10.45	0.08	3
			-11.14	0.19	-10.55	0.06	3
		$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-10.63	0.12	-10.10	0.04	3
			-10.72	0.12	-10.30	0.12	3
		$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$	-9.76	0.04	-9.34	0.37	3
			-9.63	0.07	-9.18	0.16	3
	1430	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-10.41	0.16	-10.02	0.22	3
			-10.69	0.17	-10.28	0.10	3
			-10.33	0.45	-9.98	0.41	3
		$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-10.56	0.13	-10.22	0.04	3
		$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$	-9.82	0.04	-9.75	0.05	3
			-9.80	0.14	-9.48	0.41	3
II	1300	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-10.01	0.39	-8.40	0.20	3
			-10.50	0.41	-8.78	0.09	3
		$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-10.76	0.05	-8.94	0.02	3
			-10.47	0.09	-8.66	0.17	3
			-10.63	0.05	-8.87	0.04	3
			-10.47	0.03	-8.84	0.05	3
		$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$	-10.20	0.11	-8.24	0.19	3
			-10.53	0.15	-8.25	0.04	3
			-10.64	0.48	-8.48	0.19	3

Таблица 38. (продолжение)

Сос- тав	T, K	Добавка	$Y_i(\text{Na}_2\text{O})$	$s_i$	$Y_i(\text{K}_2\text{O})$	$s_i$	$n_i$
1344	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-10.48	0.06	-8.83	0.03	3
			-10.40	0.13	-8.74	0.04	2
	Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>		-10.69	0.09	-9.03	0.02	3
			-10.50	0.07	-8.90	0.04	3
			-10.46	0.07	-8.89	0.06	3
			-10.50	0.09	-8.92	0.07	3
	Cs <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>		-10.31	0.09	-8.44	0.43	3
			-10.48	0.36	-8.38	0.09	3
			-10.50	0.31	-8.41	0.15	3
			-10.32	0.25	-8.30	0.04	3
			-10.35	0.12	-8.45	0.10	3
	1387	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-10.50	0.11	-8.76	0.06
			-10.37	0.19	-8.76	0.19	3
			-10.51	0.07	-8.82	0.07	3
Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>			-10.82	0.04	-9.39	0.06	3
			-10.37	0.24	-8.99	0.04	3
			-10.40	0.12	-9.10	0.07	3
			-10.44	0.11	-9.12	0.12	3
Cs <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>			-10.28	0.62	-8.60	0.10	3
1430	Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>		-10.25	0.11	-9.03	0.15	3
			-10.28	0.19	-9.03	0.06	3
	Cs <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>		-10.26	0.17	-8.27	0.47	2

Таблица 38. (продолжение)

Сос- тав	T, K	Добавка	$Y_i(\text{Na}_2\text{O})$	$s_i$	$Y_i(\text{K}_2\text{O})$	$s_i$	$n_i$
III	1344	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-11.42	0.05	-8.01	0.10	3
		$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-11.38	0.29	-8.01	0.36	3
			-11.44	0.30	-8.28	0.18	3
			-11.58	0.37	-8.16	0.12	3
	1387	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-11.64	0.39	-8.76	0.57	3
		$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-11.50	0.15	-8.55	0.09	3
			-11.23	0.04	-8.31	0.14	3
			-11.39	0.05	-8.30	0.06	3
	1430	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-11.59	0.46	-8.78	0.00	3
		$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-11.63	0.12	-8.91	0.04	3
			-11.35	0.10	-8.39	0.04	2
			-11.44	0.14	-8.40	0.37	3
IV	1344	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	-	-5.65	0.10	3
			-	-	-5.62	0.12	3
			-	-	-5.52	0.24	3
			-	-	-5.53	0.06	3
	1387	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	-	-5.67	0.17	3
			-	-	-5.53	0.30	3
			-	-	-5.88	0.19	3

Таблица 38. (продолжение)

Сос- тав	T, K	Добавка	$Y_i(\text{Na}_2\text{O})$	$s_i$	$Y_i(\text{K}_2\text{O})$	$s_i$	$n_i$
	1430	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	-	-5.84	0.50	3
			-	-	-6.01	0.05	3
V	1344	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	-	-7.57	0.15	3
			-	-	-7.84	0.18	3
			-	-	-8.25	0.03	2
			-	-	-8.22	0.17	3
	1387	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	-	-7.96	0.43	3
			-	-	-8.04	0.42	3
			-	-	-8.59	0.08	3
	1430	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-	-	-8.66	0.11	3
			-	-	-8.40	0.25	3

Таблица 39. АКТИВНОСТИ ОКСИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ ПРИ 1387 К

Сос- тав	Добавка	$\gamma(\text{Na}_2\text{O})$	$s_i$	$\ln \alpha(\text{Na}_2\text{O})$	$\gamma(\text{K}_2\text{O})$	$s_i$	$\ln \alpha(\text{K}_2\text{O})$	$n_i$
I	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-10.89	0.31	-18.57	-10.39	0.24	-24.16	9
I	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-10.67	0.12	-18.35	-10.20	0.13	-23.97	6
I	$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$	-9.69	0.09	-17.37	-9.26	0.27	-23.03	6
II	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-10.46	0.13	-18.14	-8.78	0.11	-22.55	9
II	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-10.51	0.23	-18.19	-9.15	0.17	-22.92	12
II	$\text{Cs}_2\text{CrO}_4$	-10.28	0.62	-17.96	-8.60	0.10	-22.37	3
III	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-11.64	0.39	-19.32	-8.76	0.57	-22.53	3
III	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	-11.38	0.14	-19.06	-8.39	0.15	-22.16	9

Одной из задач исследования было выяснение результатов взаимодействия системы с материалом тигля. Поэтому состав II изучали также с использованием молибденового тигля. В этом случае добавка хромата лития не обеспечила измеримых концентраций всех необходимых ионов. Обычно самый интенсивный, ион  $\text{CrO}_3^-$  появился лишь при высоких температурах в незначительных количествах. Наблюдались  $\text{MoO}_3^-$ ,  $\text{KMoO}_4^-$ ,  $\text{NaMoO}_4^-$ , возникшие в результате участия во взаимодействии материала тигля. Поэтому, в следующем эксперименте использовали добавки 0.9 моль.%  $\text{MoO}_3$  и 1.1 моль.%  $\text{LiPO}_3$ .

В масс-спектре зарегистрированы ионы:  $\text{PO}_2^-$ (13),  $\text{PO}_3^-$ (100),  $\text{MoO}_3^-$ (41),  $\text{KMoO}_4^-$ (5.5),  $\text{NaMoO}_4^-$ (3.5) {T=1344 К}. Измерены ионные токи изотопов  $^{98}\text{Mo}$ .

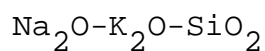
Давления Na, K и  $\text{O}_2$  определены по следующим формулам

Таблица 40. ЛОГАРИФМЫ ОТНОШЕНИЯ ИОННЫХ ТОКОВ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ  
РАСЧЕТА АКТИВНОСТЕЙ ОКСИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Сос- тав	T, К	Y(Na <sub>2</sub> O)	s <sub>h</sub>	s <sub>p</sub>	Y(K <sub>2</sub> O)	s <sub>h</sub>	s <sub>p</sub>	Σ <sub>i</sub> J <sub>i</sub>	I
I	1300	-10.44	0.06	0.16	-9.93	0.09	0.24	6	2
I	1344	-10.43	0.33	0.12	-9.77	0.27	0.17	15	5
I	1387	-10.81	0.34	0.23	-10.32	0.33	0.16	15	5
I	1430	-10.44	0.32	0.23	-10.10	0.23	0.22	15	5
II	1300	-10.46	0.41	0.23	-8.72	0.38	0.11	19	7
II	1344	-10.51	0.16	0.08	-8.89	0.15	0.05	17	6
II	1387	-10.49	0.27	0.14	-8.97	0.40	0.10	21	7
II	1430	-10.26	0.03	0.15	-9.03	0.00	0.11	6	2
III	1344	-11.46	0.15	0.28	-8.11	0.23	0.21	12	4
III	1387	-11.44	0.30	0.21	-8.48	0.38	0.30	12	4
III	1430	-11.52	0.21	0.27	-8.64	0.44	0.20	11	4
IV	1344	-	-	-	-5.58	0.11	0.14	12	4
IV	1387	-	-	-	-5.69	0.31	0.23	9	3
IV	1430	-	-	-	-5.92	0.20	0.36	6	2
V	1344	-	-	-	-7.95	0.54	0.15	11	4
V	1387	-	-	-	-8.20	0.59	0.35	9	3
V	1430	-	-	-	-8.53	0.32	0.19	6	2



Таблица 41. АКТИВНОСТИ ОКСИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ В СИСТЕМЕ



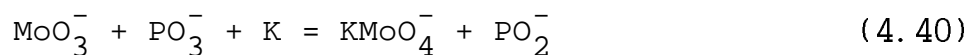
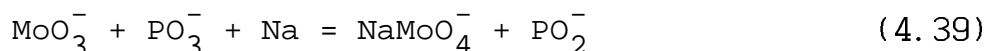
Состав	Т, К	$\ln \alpha(\text{Na}_2\text{O})$		$\ln \alpha(\text{K}_2\text{O})$	
		экспери- мент	модель	экспери- мент	модель
I	1300	-19.04	-20.68	-25.16	-24.91
I	1344	-18.55	-20.12	-24.23	-24.15
I	1387	-18.49	-19.43	-24.09	-23.35
I	1430	-17.71	-18.88	-23.21	-22.61
II	1300	-19.06	-21.00	-23.95	-24.50
II	1344	-18.63	-20.47	-23.35	-23.72
II	1387	-18.17	-19.83	-22.74	-22.98
II	1430	-17.53	-19.30	-22.14	-22.27
III	1344	-19.58	-20.52	-22.57	-22.93
III	1387	-19.12	-19.99	-22.25	-22.22
III	1430	-18.79	-19.39	-21.75	-21.55
IV	1344	-	-	-20.07	-21.65
IV	1387	-	-	-19.49	-21.04
IV	1430	-	-	-19.06	-20.45
V	1344	-	-	-22.44	-23.21
V	1387	-	-	-22.00	-22.56
V	1430	-	-	-21.67	-21.90

$$\ln p(\text{Na}) = \ln \frac{I(\text{NaMoO}_4^-) I(\text{PO}_2^-)}{I(\text{PO}_3^-) I(\text{MoO}_3^-)} - \ln K(39) + 0.0104$$

$$\ln p(\text{K}) = \ln \frac{I(\text{KMoO}_4^-) I(\text{PO}_2^-)}{I(\text{PO}_3^-) I(\text{MoO}_3^-)} - \ln K(40) + 0.115$$

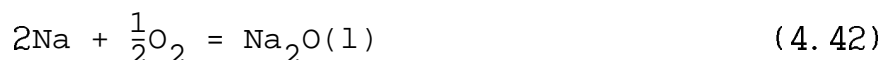
$$\ln p(\text{O}_2) = 2 \left( \ln \frac{I(\text{PO}_3^-)}{I(\text{PO}_2^-)} - \ln K(41) + 0.227 \right)$$

где  $K(39)$ ,  $K(40)$ ,  $K(41)$  - константы равновесия реакций 39-41:



При расчете констант равновесий 39-41 использованы термодинамические данные для ионов, рекомендованные в работах [7, 5] (см. табл. 43).

Найденные значения парциальных давлений и известные константы равновесий



позволили определить активности оксидов натрия и калия

$$\ln \alpha(\text{Na}_2\text{O}) = \ln K(42) - \frac{1}{2} \ln p(\text{O}_2) - 2 \ln p(\text{Na})$$

$$\ln \alpha(\text{K}_2\text{O}) = \ln K(43) - \frac{1}{2} \ln p(\text{O}_2) - 2 \ln p(\text{K})$$

Результаты приведены в табл. 42.

Таблица 42. ИСПАРЕНИЕ СИСТЕМЫ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ИЗ МОЛИБДЕНОВОГО ТИГЛЯ (СОСТАВ II)

T, K	P, Па			$\ln \alpha(\text{Na}_2\text{O})$	$\ln \alpha(\text{K}_2\text{O})$
	$\text{O}_2$	Na	K		
1344	1.8-7	0.060	0.039	-24.11	-30.14
1387	6.4-7	0.074	0.043	-24.65	-30.68

## 5. ВЫБОР ИСХОДНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

В таблице 43 представлены выбранные значения энтальпий образования и приведенных энергий Гиббса  $\Phi_T^0$ . Как правило, эти величины взяты из справочников [9, 129]. В тех случаях, когда в литературе не было термодинамических характеристик для интересующих нас соединений (в частности, для многих анионов) мы сделали необходимые оценки.

### 5.1. Расчет термодинамических функций для газов

Для соединений в газообразном состоянии расчет термодинамических функций проводился методом статистической термодинамики на основе молекулярных постоянных. Использовалось приближение "жесткий ротатор - гармонический осциллятор". За исключением расчета для иона  $\text{VO}_2^-$ , возбужденные электронные состояния не учитывались. Основной электронный уровень считался невырожденным для молекул с четным числом электронов. В противном случае вырожденность основного электронного уровня принималась равной двум. Погрешность приведенных потенциалов Гиббса рассчитывали, по аналогии со справочником [9]. Принято, что погрешности  $I_A I_B I_C$  - составляют 10-50%; оцененных частот - 20% ( $\nu \geq 350 \text{ см}^{-1}$ ), 40% ( $100 \text{ см}^{-1} \leq \nu < 350 \text{ см}^{-1}$ ), 50% ( $\nu < 100 \text{ см}^{-1}$ ); экспериментальных частот - 15  $\text{см}^{-1}$ ; приближения "жесткий ротатор - гармонический осциллятор" - 5% от колебательной составляющей  $\Phi_T^0$ .

Молекулярные постоянные и рассчитанные термодинамические функции приведены в Приложении, погрешности  $\Phi_T^0$  при 1200 К - в табл. 44.

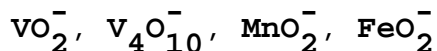
Таблица 43. Исходные термодинамические величины

Соединение	$\Delta_f H_0^0$ , кДж/моль	$\Phi_{1000}^0$	$\Phi_{1200}^0$	$\Phi_{1400}^0$	Литера- тура
Pt(s)	0	49.6	54.2±0.5	58.3	130
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-1427.2±0.5	231.6	260.8±1.6	287.9	9
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-1376.4±0.4	216.5	246.8±3.2	257.7	9
NiO(s)	-237.3±0.6	58.1	66.4±1.7	73.8	129
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1134.8±2.0	125.1	143.8±1.3	160.2	9
CoO(s)	-237.8±1.3	70.8	79.6±1.7	87.3	129
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1106.9±2.1	217.3	248.8±1.0	276.1	129
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1376.5±1.3	221.3	248.7±8.4	272.9	129
MnO(s)	-384.8±	74.5	82.7±	89.9	129
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1211.7±5	138.0	157.7±3.2	174.9	9
Na	107.8±0.7	158.0	161.8±0.0	165.0	9
K	89.9±0.5	164.6	168.4±0.0	171.6	9
O <sub>2</sub>	0	212.1	217.9±0.0	222.8	9
SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-400.1±3.5	269.3	277.9±1.5	285.4	7
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-602±6	288.2	299.4±3.7	309.3	7
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-746.6±	311.6	325.8±6.0	338.5	7
KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-992±12	360.2	378.1±7.8	394.0	7
CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-669±9	299.3	311.5±4.0	322.1	7
CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-781±11	318.9	366.6±5.8	346.5	7
NaCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-972±14	368.5	387.4±7.4	404.1	7
KCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-995±16	378.0	397.0±9.7	414.2	7
PO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-645±18 <sup>a</sup>	262.1	270.6±1.5	277.9	9
PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-943±16	277.9	289.1±2.8	298.9	67
MoO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-637±11 <sup>b</sup>	306.4	318.6±4.5	329.2	9
KMoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1065±15	393.1	412.7±7.7	429.8	7
NaMoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1037±17	385.3	404.8±7.6	421.9	7

Таблица 43. Продолжение

Соединение	$\Delta_f H_0^0$ , кДж/моль	$\Phi_{1000}^0$	$\Phi_{1200}^0$	$\Phi_{1400}^0$	Литера- тура
$U_4O_9(s)$	-4498.2±	452.2	506.3±	554.1	9
$UO_2(s)$	-1081.2±	103.6	116.0±	126.8	9
$UO_3^-$		340.4	353.5±	364.8	9
$VO_3^-$		289.7	301.5±5.2	311.8	131,132
$MnO_4^-$		307.4	322.4±6.9	335.6	131,132

<sup>a</sup>- из работы [5]; <sup>b</sup>- из работы [ 7 ]



Приведенные энергии Гиббса получены из данных по  $\Phi_T^0$  нейтральных молекул, взятых из справочников [9] ( $VO_2$ ,  $V_4O_{10}$ ) и [129] ( $MnO_2$ ,  $FeO_2$ ), путем внесения поправки на вырожденность основного электронного уровня  $g_0$ . Если  $g_0$  молекул  $VO_2$ ,  $V_4O_{10}$ ,  $MnO_2$  было равно двум, то после перехода к соответствующим отрицательным ионам стало равняться единице. В случае  $FeO_2$  ситуация обратная.



Выбрана структура симметрии  $C_{2v}$ ,  $g_0=1$ ,  $R(Co-O)=2.01 \text{ \AA}$ ,  $R(O-O)=1.34 \text{ \AA}$  (по данным полуэмпирического расчета для иона  $CoO_2^-$  [11]). Частоты  $\nu_1$  и  $\nu_2$  приняты равными таковым иона  $NiO_2^-$ , поскольку соединения кобальта и никеля имеют близкие частоты.  $\nu_3$  оценена путем сравнительного анализа частот для ди- и монооксидов щелочных металлов [133] и оксида  $CoO$  [134].



Структура симметрии  $C_{2v}$ ,  $g_0=2$ ,  $R(Ni-O)=1.88 \text{ \AA}$ ,  $R(O-O)=1.40 \text{ \AA}$

(по данным квантово-химического расчета [135]). Частоты нормальных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$  приняты равными соответствующим частотам молекулы  $\text{NiO}_2$ . При этом мы взяли средние значения между экспериментальными данными двух работ [136] и [137].  $\nu_3$  оценена путем сравнительного анализа частот для ди- и монооксидов щелочных металлов [133] и оксида  $\text{NiO}$  [134].

### $\text{PtO}_2, \text{PtO}_2^-$

Структура симметрии  $C_{2V}$ ,  $g_0=1$  (для  $\text{PtO}_2$ ) и  $g_0=2$  (для  $\text{PtO}_2^-$ ),  $R(\text{Pt-O})=1.86 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{O-O})=1.40 \text{ \AA}$  (как в  $\text{NiO}_2$  [135]). Частота колебания связи  $\text{O-O}$   $\nu_1=927 \text{ см}^{-1}$  определена экспериментально, а величина  $\nu_2=415 \text{ см}^{-1}$  оценена по аналогии с  $\text{PdO}_2$  и  $\text{NiO}_2$  [136]. Третья частота  $\nu_3=700$  оценена в результате сравнительного анализа частот нормальных колебаний в молекулах  $\text{MO}_2$  [138].

### $\text{MnO}_3^-$

Структура симметрии  $C_{3V}$ ,  $g_0=1$ ,  $R(\text{Mn-O})=1.65 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{OMnO}=107^\circ$  (как в  $\text{ClO}_3^-$  [131]). Структура и частоты нормальных колебаний оценены путем сравнительного анализа молекулярных постоянных  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и иона  $\text{MnO}_4^-$  [131, 132].

### $\text{V}_2\text{O}_5^-$

Структура симметрии  $C_{2v}$ ,  $g_0=2$ ,  $\angle \text{VO'V}=130^\circ$ ,  $\angle \text{O}_1\text{VO}_2=136.3^\circ$ ,  $\angle \text{O'VO}_1=111.7^\circ$ ,  $\angle \text{O'VO}_2=112.0^\circ$  выбрана по аналогии с молекулой  $\text{P}_2\text{O}_5$ , для которой выполнен точный квантово-химический расчет [139]. Длина связи  $R(\text{V-O})=1.62 \text{ \AA}$  - среднее значение  $R(\text{V-O})$  в молекулах  $\text{V}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{VO}_2$ . Частоты нормальных колебаний:  $1100 \text{ см}^{-1}(2)$ ,  $1000 \text{ см}^{-1}(2)$ ,  $550 \text{ см}^{-1}(6)$ ,  $300 \text{ см}^{-1}(3)$ ,  $80 \text{ см}^{-1}(2)$  оценены путем сравнительного анализа таковых для оксидов ванадия и фосфора [9, 139,

Таблица 44. Погрешности рассчитанных приведенных энергий Гиббса при 1200 К

Соединение	$\Delta\Phi_{1200}^0$ , Дж/моль·К	Соединение	$\Delta\Phi_{1200}^0$ , Дж/моль·К
$\text{VO}_2^-$	2.5	$\text{PtO}_2$	4.5
$\text{MnO}_2^-$	5.0	$\text{MnO}_3^-$	5.2
$\text{FeO}_2^-$	7.0	$\text{V}_2\text{O}_5^-$	20.0
$\text{CoO}_2^-$	4.4	$\text{V}_3\text{O}_8^-$	25.0
$\text{NiO}_2^-$	3.5	$\text{V}_4\text{O}_{10}^-$	30.0
$\text{PtO}_2^-$	4.9		

140, 141]]. При их выборе мы стремились также к тому, чтобы изменение энтропии в реакциях с участием  $\text{V}_2\text{O}_5^-$  и  $\text{V}_3\text{O}_8^-$  было близко к найденному по II-ому закону термодинамики. Отметим, что аналогичный подход использован в справочнике JANAF для  $\text{W}_3\text{O}_8$  и Хильденбрандом для сульфатов щелочных металлов [142].



Принята структура симметрии  $D_{2d}$  (как для  $\text{W}_3\text{O}_8$  [127]),  $g_0=1$ ,  $R(\text{V-O})=1.62 \text{ \AA}$  (среднее  $R(\text{V-O})$  в молекулах  $\text{V}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{VO}_2$ ). Ион представляет собой три тетраэдра, соединенных ребрами. В центрах тетраэдров находится ванадий. Частоты нормальных колебаний:  $1000\text{см}^{-1}$  (4),  $800\text{см}^{-1}$  (4),  $500\text{см}^{-1}$  (3),  $300\text{см}^{-1}$  (6),  $200\text{см}^{-1}$  (6) выбраны таким же образом, как и в случае  $\text{V}_2\text{O}_5^-$ .

### 5.2. Энтальпия образования $\text{PtO}_2$

В литературе [143-148] имеются данные по константам

Таблица 45. Энтальпия образования PtO<sub>2</sub>

Авторы	Температурный интервал, К	$\Delta_f H_0^0(\text{II})^a$	$\Delta_f H_0^0(\text{III})^b$
		кДж/моль	
Alcock and Hooper [185] 1960 год	1398-1843	174±5	196±7
Schafer and Tebben [186] 1960 год	1405-1506	186±5	196±7
Fryburg and Petrus [188] 1961 год	1473-1773	191	197±7
Norman, Stley and [189] Bell 1967 год	1933-2018	172±4	234±13

<sup>a</sup>- в качестве погрешности приведено удвоенное стандартное отклонение; <sup>b</sup>- приведена полная погрешность, включая погрешность использованных термодинамических функций.

равновесия реакции образования оксида платины



На основе этих величин нами рассчитана энтальпия реакции (5.1) по II-ому и III-ему законам термодинамики с использованием новых приведенных энергий Гиббса (см. Приложение). Для Pt(s) значения  $\Phi_T^0$  взяты из справочника [9]. Результаты приведены в табл. 45.

Хорошо согласуются друг с другом результаты работ [143, 144, 146], полученные по III-ему закону термодинамики. Расчет по II-ому закону термодинамики привел к значениям, отличающимся на величину, большую, чем получающиеся погрешности. Эти данные видятся поэтому менее надежными.

В качестве рекомендованного значения взято среднее  $\Delta_f H_0^0(\text{PtO}_2) = 196 \pm 7$  кДж/моль. Оно отличается от приведенных в справочниках [149] (171±6 кДж/моль) и [150] (169 кДж/моль), вероятно, из-за использования других термодинамических функций. Выбор предложенных величин в справочниках [149, 150] не объясняется.



## 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

В результате исследования систем на основе оксидов переходных металлов нам удалось зарегистрировать их газофазные ионы  $MO_2^-$  (M - Mn, V, Fe, Co, Ni, Pt),  $MO_3^-$  (M - Mn, V),  $MnO_4^-$ ,  $MnCrO_5^-$ ,  $V_2O_5^-$ ,  $V_3O_8^-$ ,  $V_4O_{10}^-$ ,  $VCrO_6^-$ . Некоторые из них наблюдали ранее при вторичной ионной эмиссии или искровом разряде (см. раздел 1.2). Термодинамические характеристики всех перечисленных частиц неизвестны.

Настоящая глава посвящена определению энтальпий образования этих ионов, энергий связей, а также сродства к электрону некоторых нейтральных молекул.

### 6.1. Давление кислорода и активности оксидов в нестехиометрических фазах

Для определения констант равновесия реакций, исследованных в данной работе, во многих случаях необходимо знать активность оксида переходного металла в конденсированной фазе. Как правило, он являлся основным компонентом системы (до 98 моль.%), которая включала еще добавку легкоионизирующегося вещества. Нас на этом этапе интересует изменение активности оксида, вызванное только нестехиометричностью (без учета добавки). Насколько оно велико? Можно ли при расчете констант равновесия предположить, что активность равна единице? К каким погрешностям это приведет?

Наличие областей гомогенности характерно для оксидов  $CoO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $MnO$ ,  $V_2O_3$ ,  $UO_2$ ,  $U_4O_9$  (см. табл. 6). Келлер и Дикман в работе [113] упоминают нестехиометрическую фазу  $Mn_{3-\delta}O_4$ . Но индекс  $\delta$  в этом случае очень мал. Так, во всех справочниках и других литературных источниках этот оксид считается чистым.

Для того, чтобы найти активность чистого оксида  $M_nO_m$  в  $M_nO_{m+\delta}$ , необходимо интегрировать зависимость давления кислорода от состава (см. главу 3). Зная пределы изменения состава фазы и величины давления кислорода, можно по формуле (3.5) грубо оценить границы изменения активности чистого соединения в данной области гомогенности. Результаты такого расчета приведены в табл. 6.

Для более аккуратной оценки обратимся к рисункам 3 - 7. На этих диаграммах представлены зависимости  $\ln p(O_2) = f(10^4/T)$  для различных фазовых равновесий интересующих нас соединений. Пунктиром нанесены линии, отвечающие одинаковым отклонениям от стехиометрии. Поскольку в ходе экспериментов мы определяли давление кислорода, сравнение с литературными данными позволяет грубо оценить, насколько велико это отклонение в нашем случае. Далее, опираясь на эту информацию, можно найти по формуле (3.5) не полное изменение активности оксида в области гомогенности, а соответствующее имеющемуся составу.

Как видно из графиков, для  $Co_{1-\Delta}O$  индекс  $\Delta$  не превышает  $3 \cdot 10^{-4}$ , для  $Fe_{3-\delta}O_4$  -  $\delta \leq 1.5 \cdot 10^{-2}$ . Активности чистых оксидов в этих соединениях по нашей оценке будут 0.998 и 0.982 соответственно. Аналогичным образом, с использованием формулы (3.4) оценена активность  $Mn_3O_4$  -  $\alpha(Mn_3O_4) = 0.687$ . Это приводит к погрешности энтальпии реакции (4.18) в 1.5 кДж/моль.

Как говорилось в главе 4, в экспериментах с оксидом ванадия в качестве исходного взят нестехиометрический  $V_{2-x}O_3$ . Данные, представленные на рис. 6 свидетельствуют о происшедшем изменении фазового состава. С учетом погрешности определения давления кислорода (коэффициент 2) наши точки в первых двух экспериментах соответствуют гетерогенному равновесию  $V_4O_7 - V_3O_5$ . Это полностью было подтверждено рентгенофазовым анализом. По-видимому, в исходном

препарате был невосстановившийся оксид ванадия (V), который при нагревании прореагировал с  $V_2O_3$  с образованием новых фаз. В третьем случае использовался оксид ванадия, с которым уже проводился эксперимент 2. Поэтому, вполне естественно, что здесь мы имели дело с  $V_3O_5$ . Для этого оксида не свойственно отклонение от стехиометрии.

Экспериментальные данные по давлению кислорода в системах с оксидом урана соответствуют области  $UO_{2+x}$ , а при низких температурах с учетом погрешности воспроизводимости -  $U_4O_{9-y}$  (см. рис. 7). Нас здесь интересует лишь оценка констант равновесия, поэтому расчет изменения активностей оксидов урана мы не проводим.

Таким образом, отличие активности оксида от единицы вследствие нестехиометричности в рассмотренных случаях невелико. Обусловленная этим дополнительная погрешность констант равновесия соответствует увеличению энтальпии реакции примерно на 0.5-1.5 кДж/моль.

## 6.2. Расчет энтальпий реакций

В таблицах четвертой главы представлены полученные константы равновесия различных ионно-ионных и ионно-молекулярных реакций. При расчете этих величин помимо экспериментально измеренных ионных токов мы использовали некоторые предположения.

Во-первых, это касается активности основного компонента (88-98 моль.%). Как правило, его активность принималась равной единице. Это является предположением в силу двух причин - нестехиометричности исследуемого оксида и введения добавки.

Влияние первого фактора рассмотрено в предыдущем разделе. Показано, что обусловленная им погрешность мала.

Рис. 3. Фазовые равновесия с участием оксида кобальта  $\text{Co}_{1-\Delta}\text{O}$

----- -  $\Delta = \text{const}$  (1 -  $\Delta = 1 \cdot 10^{-4}$ , 2 -  $\Delta = 2.5 \cdot 10^{-4}$ ,  
3 -  $\Delta = 3 \cdot 10^{-4}$ , 4 -  $\Delta = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  
5 -  $\Delta = 5 \cdot 10^{-3}$ , 6 -  $\Delta = 0.012$ ) [111];

x - результаты данной работы (состав I);

- результаты данной работы (состав II).

Рис. 4. Фазовые равновесия с участием магнетита  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$

----- -  $\delta = \text{const}$  (1 -  $\delta = -0.25 \cdot 10^{-2}$ , 2 -  $\delta = 0$ ,  
3 -  $\delta = 0.25 \cdot 10^{-2}$ , 4 -  $\delta = 0.5 \cdot 10^{-2}$ ,  
5 -  $\delta = 1 \cdot 10^{-2}$ , 6 -  $\delta = 1.5 \cdot 10^{-2}$ ,  
7 -  $\delta = 2 \cdot 10^{-2}$ , 8 -  $\delta = 2.5 \cdot 10^{-2}$ ,  
9 -  $\delta = 3 \cdot 10^{-2}$ , 10 -  $\delta = 3.5 \cdot 10^{-2}$ ,  
11 -  $\delta = 4.5 \cdot 10^{-2}$ ) [112];

x - результаты данной работы (состав I);

- результаты данной работы (состав II).

Рис. 5. Равновесие  $\text{Mn}_{3-\delta}\text{O}_4-\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$

----- -  $\Delta=\text{const}$  (1 -  $\Delta=0.010$ , 2 -  $\Delta=0.018$ ,  
3 -  $\Delta=0.032$ , 4 -  $\Delta=3.2 \cdot 10^{-4}$ ) [113];

- x - результаты данной работы (состав I);
- результаты данной работы (состав II);
- результаты данной работы (состав III).

Рис. 6. Фазовые равновесия в системе V-O

----- -  $x = \text{const}$  (1 -  $x = 0.007$ , 2 -  $x = 0.013$ ,  
3 -  $x = 0.020$ , 4 -  $x = 0.026$ ) [114, 115];

x - результаты данной работы (состав I);

- результаты данной работы (состав II);

- результаты данной работы (состав III).

Рис. 7. Фазовые равновесия в системе U-O [151]

- x - результаты данной работы (состав I);
- результаты данной работы (состав II).



Для оценки изменения активности компонента, вызванного введением добавки, необходимы фазовые диаграммы соответствующих многокомпонентных систем. Они имеются для систем Fe-Cr-O и Ni-Cr-O [152]. Образующийся хромит никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  имеет очень узкую область гомогенности. Активность оксида никеля, находящегося в равновесии со шпинелью  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , составляет 0.97 [152]. Систему  $\text{CoO-CoCr}_2\text{O}_4$ , по-видимому, также можно считать гетерогенной, т.к., по имеющимся данным [153], растворимость CrO в CoO достигает лишь 1 ат.%. Для системы же Fe-Cr-O характерно образование твердых растворов хромита железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и оксидов железа и хрома.

В работе [154] приведены величины активности оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ . На основании этих данных можно сказать, что в нашем случае  $\alpha(\text{Fe}_3\text{O}_4) \geq 0.8$ .

В тех ситуациях, когда система негетерогенна или нет необходимых литературных данных, для оценки активности основного компонента можно прибегнуть к закону Рауля. Если предположить, что закон Рауля выполняется, то активность оксидов в наших системах должна быть не ниже 0.88. С учетом коэффициентов в уравнениях реакций это дает погрешность в константах равновесия  $\leq 5\%$ .

Добавка легколетучего вещества (обычно это был сульфат или хромат калия) в ходе эксперимента испарялась почти полностью (интенсивности ионных токов уменьшались вплоть до фоновых). При этом отношение измеряемых ионных токов в пределах ошибки воспроизводимости оставалось постоянным.

Отметим также, что константы равновесия, полученные в экспериментах с чистым оксидом ванадия и с использованием добавки совпадают в пределах ошибки воспроизводимости.

Все это свидетельствует о том, что введение этих соединений в исследуемые системы не вызвало значительных изменений активности

основного компонента.

Итак, погрешность констант равновесия, обусловленная сделанными предположениями об активностях, не должна превышать 18%. Это соответствует ошибке в энтальпиях реакций в  $\pm 2$  кДж/моль.

Другое сделанное предположение состоит в том, что изучаемые системы находились в состоянии равновесия. 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 выгорания 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 (например, для реакции  $2 - \Delta_r H_o^0(2) = -57.0$  кДж/моль). Как конкретно это реализовывалось в каждом отдельном случае, можно судить, обратившись к главе 4.

Константы равновесия, измеренные в разных условиях хорошо согласуются между собой. Все это дает повод считать, что в наших экспериментах равновесие устанавливалось.

Забегая вперед, отметим, что энтальпии образования одного и того же иона, полученные из констант равновесия различных реакций хорошо согласуются между собой, что также свидетельствует о достижении равновесия в наших экспериментах.

Следует сказать, что в ряде случаев равновесие не устанавливалось. Так было в экспериментах с системами  $CoO-K_2SO_4$  и  $NiO-K_2SO_4$ . Результатом явился сравнительно большой разброс в

отношениях ионных токов, необходимых для расчета константы равновесия реакции (4.7). В случае системы  $\text{CoO-K}_2\text{SO}_4$  ион  $\text{CoO}_2^-$  вообще не был зарегистрирован. В данной работе эти эксперименты не рассматриваются.

Рассмотрим ошибку воспроизводимости полученных констант равновесия.

В ходе эксперимента при каждой  $i$ -ой температуре ( $i=1,2,\dots,N$ ) записано  $n_i$  масс-спектров, на основании которых рассчитано затем  $n_i$  констант равновесия  $\ln K_{ij}$  ( $j=1,2,\dots,n_i$ ). В таблицах главы 4 приводятся усредненные при каждой температуре значения

$$\ln K_i = \frac{\sum_j \ln K_{ij}}{n_i}$$

Здесь и при дальнейших расчетах использованы гипотезы о нормальном распределении логарифма константы равновесия и о равенстве генеральных дисперсий логарифмов констант равновесия для всех температур и условий измерения (считается, что воспроизводимость — чисто приборная величина).

Характеризуют воспроизводимость величины  $s_i$  и  $s_p$ . Стандартное отклонение отдельного измерения от среднего

$$s_i = \left[ \frac{\sum_j (\ln K_{ij} - \ln K_i)^2}{n_i - 1} \right]^{1/2} \quad (6.2)$$

отражает экспериментальную погрешность констант равновесия при одной температуре. Эта величина может служить для оценки ошибки воспроизводимости  $\sigma$  (предельного стандартного отклонения), но, поскольку принято предположение о равенстве дисперсий при разных температурах, более полной оценкой будет объединенное стандартное отклонение

$$s_p = \left[ \frac{\sum_i S_i^2 (n_i - 1)}{\sum_i (n_i - 1)} \right]^{1/2} \quad (63)$$

с  $\sum_i^N (n_i - 1)$  степенями свободы. Эта характеристика точнее отражает разброс экспериментальных констант равновесия реакций относительно среднего при каждой температуре, чем отдельные  $s_i$ . Величины  $s_p$  и  $s_i$  приведены в таблицах экспериментальных данных (глава 4). Значения  $s_p$  составляют в основном  $\approx 0.25$ , что соответствует погрешности определения констант равновесия реакций - 28%.

На основании средних констант равновесия реакций  $\ln K_i$  по второму и третьему законам термодинамики рассчитаны энтальпии реакций.<sup>1</sup> Применявшиеся формулы изложены в работе [155].

При расчете энтальпий реакций по II-ому закону термодинамики (из температурной зависимости констант равновесия реакций)

использована интегральная форма уравнения  $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$ , полученная при условии постоянства энтальпий реакций  $\Delta H_T^0$  в рассматриваемом интервале температур

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \quad (6.4)$$

Здесь  $\Delta S_T^0$  - стандартная энтропия реакции. Параметры уравнения (6.2) определены с помощью метода наименьших квадратов.

Расчет по III-ему закону проведен с использованием информации о термодинамических функциях участников реакции

$$\Delta H_{0i}^0 = T_i ( -R \ln K_i + \Delta \Phi_T^0 ) \quad (6.5)$$

<sup>1</sup> - Отметим, что для некоторых реакций расчет энтальпий приводился только по II-ому закону термодинамики. Эти ионно-молекулярные равновесия призваны были служить в дальнейшем (или могут быть предложены) для определения активностей оксидов и давления кислорода в интересующих системах. Поэтому в рамках данной работы не требовалось определять энтальпии этих реакций по III-ему закону термодинамики.

где  $\Delta\Phi_T^0$  - изменение приведенного потенциала Гиббса реакции (см. табл. 43). Полученные энтальпии реакций взяты с весом  $n_i T_i^{-2}$ , обратнопропорциональным дисперсии  $D(H_{0i}^0) = \frac{R^2 T_i^2 \sigma_i^2}{n_i}$ , и усреднены

$$\Delta H_0^0 = \frac{\sum_i H_{0i}^0 n_i T_i^{-2}}{\sum_i n_i T_i^{-2}} \quad (6.6)$$

Разброс экспериментальных констант относительно прямых характеризуется стандартным отклонением регрессии

$$s_f(II) = \left[ \frac{\sum_i (\ln K^{\text{calc}}(II) - \ln K_i)^2 n_i}{N - 2} \right]^{1/2} \quad (6.7)$$

$$s_f(III) = \left[ \frac{\sum_i (\ln K^{\text{calc}}(III) - \ln K_i)^2 n_i}{N - 1} \right]^{1/2} \quad (6.8)$$

где  $K^{\text{calc}}(II)$  и  $K^{\text{calc}}(III)$  - константы равновесия реакций, рассчитанные из найденных по II-ому и III-ему законам энтальпий

$$R \ln K^{\text{calc}}(II) = - \frac{\Delta H_T^0(II)}{T} + \Delta S_T^0(II)$$

$$R \ln K^{\text{calc}}(III) = - \frac{\Delta H_0^0(III)}{T} + \Delta \Phi_T^0$$

Величины полученных энтальпий реакций  $\Delta H_T^0(II)$ ,  $\Delta H_0^0(III) \pm s(\Delta H_0^0(III))$ , энтропии  $\Delta S_T^0(II)$ , а также стандартных отклонений регрессии  $s_f(II)$  и  $s_f(III)$  приведены в таблицах экспериментальных данных в главе 4. Погрешность энтальпий реакций  $s$  отражает только разброс экспериментальных данных и рассчитана по формуле

$$s(\Delta H_0^0(III)) = \left( \frac{R^2 \sigma_i^2}{\sum_i n_i T_i^{-2}} \right)^{1/2}$$

Значение  $s_f(II)$  составляет примерно 0.4, а  $s_f(III)$  - 0.6, что

отвечает отклонению констант от прямых на 50% и 82%. Поскольку точность определения констант равновесия методом ИМР – коэффициент 1.8 – 2.0, можно считать, что наши экспериментальные данные достаточно хорошо описываются прямыми, полученными с использованием II-ого и III-его законов термодинамики.

Величины стандартных отклонений регрессий  $s_f(II)$  и  $s_f(III)$  несколько больше, чем объединенное стандартное отклонение  $s_p$ . Это в данном случае, по-видимому, свидетельствует, что погрешность воспроизводимости является заниженной.

Сравнение  $s_f(II)$  и  $s_f(III)$  между собой по критерию Фишера свидетельствует о хорошей согласованности энтальпий реакций, полученных по II-ому и III-ему законам термодинамики. Исключение составляют реакции (4.14), (4.20).

В качестве рекомендованных мы предлагаем энтальпии реакций, полученные по III-ему закону термодинамики, т.к. именно они в сочетании с имеющимися в литературе термодинамическими функциями представляют согласованный набор данных, который воспроизводит экспериментальные константы равновесия реакций.

### 6.3. Расчет энтальпий образования ионов

В данной работе по III-ему закону определены энтальпии 18 реакций. В этих ионно-молекулярных реакциях 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 требуется найти. Данные по приведенным энергиям Гиббса имеются для всех соединений (см. табл. 43, Приложение).

Для нахождения неизвестных энтальпий образования использован подход, описанный в работе [7].

Составлена переопределенная система уравнений

$$\vec{X}_B \Delta_f H_B = \Delta_r H - \vec{X}_A \Delta_f H_A \quad (6.9)$$

где  $\Delta_f H_B$  - вектор неизвестных энтальпий образования (1x12);  $\Delta_f H_A$  - вектор ключевых энтальпий образования (1x15);  $\Delta_r H$  - вектор энтальпий реакций, состоящий из  $\Delta_r H_i^0$  (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. Минимизировалась сумма квадратов отклонений

$$\sum_{ij} \left\{ \ln K_{ij}^0 - \ln K_{ij}^{0,calc}(\Delta_f H_B^0; \Delta_f H_A^0, \Phi_C^0) \right\}^2 \quad (6.10)$$

где индекс  $i$  - номер реакции ( $i=1,2,\dots,18$ ), индекс  $j$  - номер константы равновесия  $i$ -ой реакции ( $j=1,2,\dots, N_i$ ;  $N_i$  - число констант равновесия);  $\ln K_{ij}^0$  - логарифм измеренной константы равновесия реакции;  $\ln K_{ij}^{0,calc}(\Delta_f H_B^0; \Delta_f H_A^0, \Phi_C^0)$  - вычисленное значение логарифма константы равновесия, которое зависит от

неизвестных энтальпий образования  $\Delta_f H_B^0$ , ключевых  $\Delta_f H_A^0$  и термодинамических функций  $\Phi_C^0$ . Индекс  $c$  показывает, что данная величина может относиться к любому из рассматриваемой совокупности соединений.

Как уже отмечалось, принято, что логарифмы экспериментальных констант равновесия являются независимыми случайными величинами с одинаковыми дисперсиями  $D(\ln K_{ij}^0) = \delta^2$ .

В работе [7] показано, что минимум (6.10) достигается одновременно с минимумом суммы квадратов отклонений

$$\sum_i \left\{ \Delta_r H_i^0 - \Delta_r H_i^{0,calc}(\Delta_f H_B^0; \Delta_f H_A^0) \right\}^2 W_i \quad (6.11)$$

где  $\Delta_r H_i^0 = \sum_i \left\{ (\Delta_r \Phi_i^0 - R \ln K_{ij}^0) / T_{ij} \right\} / \sum_j T_{ij}^{-2}$  - энтальпия, полученная из константы равновесия  $i$ -ой реакции по III-ему закону термодинамики;  $W_i = \sum_j T_{ij}^{-2}$  - вес, приписанный  $i$ -ой реакции;  $T_{ij}$  - температура;  $\Delta_r H_i^{0,calc}(\Delta_f H_B^0; \Delta_f H_A^0)$  - рассчитанные энтальпии реакции, которые зависят от неизвестных  $\Delta_f H_B^0$  и ключевых  $\Delta_f H_A^0$ . Величины  $\Delta_r H_i$  приведены в главе 4.

Решение системы (6.9) в соответствии с теорией МНК имеет вид

$$\Delta_f H_B = (X_B^T W X_B)^{-1} X_B^T W (\Delta_r H - X_A \Delta_f H_A)$$

где  $W$  - диагональная матрица весов:  $W = \text{diag}\{W_1, W_2, \dots, W_{18}\}$ .

Рассчитанные энтальпии образования ионов приведены в табл. 46.

Рассмотрим, как определяли погрешности найденных величин.

Энтальпии реакций и энтальпии образования представляют собой линейные преобразования термодинамических функций, ключевых энтальпий образования и логарифмов экспериментальных констант равновесия реакций. Эти три вида величин должны вносить вклад в погрешность  $\Delta_r H^0$  и  $\Delta_f H_B^0$ . Чтобы упростить решение, в работе [7] использовано предположение, что термодинамические функции  $\Phi_C^0$  и их погрешности не зависят от температуры. Поскольку рассчитывается не



Таблица 46. Энтальпии образования отрицательных кислородсодержащих ионов переходных металлов.

Ион	$\Delta_f H_0^0$ , кДж/моль	$\Delta$	Ион	$\Delta_f H_0^0$ , кДж/моль	$\Delta$
$NiO_2^-$	-124±9	18	$VO_2^-$	-452±11	27
$CoO_2^-$	-149±10	18	$VO_3^-$	-754±11	13
$FeO_2^-$	-164±13	25	$V_2O_5^-$	-1434±29	29
$MnO_2^-$	-266±12	25	$V_3O_8^-$	-2449±37	46
$MnO_3^-$	-539±11	12	$V_4O_{10}^-$	-3203±44	57
$MnO_4^-$	-670±14	20	$PtO_2^-$	-67±10	11

само значение, а ошибка его определения, такое предположение вполне допустимо. Ключевые энтальпии образования и термодинамические функции рассматривались как независимые случайные величины.

$$\Delta_r H = Y + T \chi \Phi \quad (6.12)$$

$$\Delta_f H_B = A ( Y + T \chi \Phi - \chi_A \Delta_f H_A ) \quad (6.13)$$

где  $Y$  - вектор, элементы которого рассчитываются из

экспериментальных данных:  $Y_i = - \frac{R \sum_j T_{ij}^{-1} \ln K_{ij}^0}{\sum_j T_{ij}^{-2}}$ . В таком варианте

расчет погрешностей приводит к следующим формулам [7]

$$D(\Delta_r H) = R^2 \delta^2 W^{-1} + T \chi D(\Phi) \chi^T T \quad (6.14)$$

$$D(\Delta_f H_B) = A \left\{ D(\Delta_r H) + \chi_A D(\Delta_f H_A) \chi_A^T \right\} A^T \quad (6.15)$$

где  $D$  - дисперсионная матрица,

$A^T$  - транспонированная матрица  $A = (\chi_B^T W \chi_B)^{-1} \chi_B^T W$ .

Матрицы  $D(\Phi)$  и  $D(\Delta_f H_A)$  являются диагональными, их

компонентами служат квадраты погрешностей термодинамических функций и ключевых энтальпий образования соответственно. Величина  $\delta^2$  - дисперсия логарифма экспериментальной константы равновесия, получаемая при минимизации суммы квадратов отклонений (6.10).

Термодинамические величины, взятые из работы [7], были получены независимыми путями. Их погрешности никак не связаны друг с другом. Поэтому недиагональные элементы матрицы  $D(\Delta_f H_A^{\rightarrow})$  равны - нулю, а в формуле (6.15) отсутствует ковариационная матрица  $\text{cov}(\Delta_f H_A^{\rightarrow}, \Phi^{\rightarrow})$ . Элементы последней  $\text{cov}(\Delta_f H_{AK}^0, \Phi_1^0)$  должны отражать взаимосвязь между ключевыми энтальпиями образования и термодинамическими функциями.

Мы имеем дело с несколько иной ситуацией. Всю нашу совокупность соединений с ключевыми энтальпиями образования можно разбить на два подмножества. Для элементов одного из них вещества из - другого подмножества служили в свое время стандартами при определении энтальпий образования. Так, например, энтальпии образования  $\text{NaSO}_4^-$  и  $\text{KSO}_4^-$ , являющиеся ключевыми при определении  $\Delta_f H_0^0(\text{PtO}_2^-)$  (см. реакции 4.1, 4.3), были получены в результате решения переопределенной системы уравнений [7], и в их погрешности уже вошли как погрешности их приведенных энергий Гиббса, так и погрешности  $\Delta_f H_0^0$  и  $\Phi^0$  соединений  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Поэтому, для более корректного расчета ошибок необходимо принять во внимание корреляции между энтальпиями образования ключевых величин и между энтальпиями образования и термодинамическими функциями.

Применение правил преобразования случайных величин позволяет получить в этом случае из формулы (6.13) следующее выражение для дисперсионной матрицы получаемых энтальпий образования

$$D(\Delta_f H_B^{\rightarrow}) = A \left\{ D(Y) + T \times D(\Phi^{\rightarrow}) \times T^T + \chi_A D(\Delta_f H_A^{\rightarrow}) \chi_A^T - \chi_A \text{cov}(\Delta_f H_A^{\rightarrow}, \Phi^{\rightarrow}) \times T^T - T \times \text{cov}(\Phi^{\rightarrow}, \Delta_f H_A^{\rightarrow}) \chi_A^T \right\} A^T \quad (6.16)$$

где  $\text{cov}(\overrightarrow{\Delta_f H_A^0}, \overrightarrow{\Phi^0})$  - ковариационная матрица ключевых энтальпий образования и термодинамических функций. Дисперсионная матрица  $D(\overrightarrow{\Delta_f H_A^0})$  здесь уже не является диагональной, в нее входят ковариации ключевых энтальпий образования. Отметим, что формула (6.15) является частным случаем (6.16) и может быть получена из последней при условии  $\text{cov}(\overrightarrow{\Delta_f H_A^0}, \overrightarrow{\Phi^0})=0$ ,  $\text{cov}(\Delta_f H_{AK}, \Delta_f H_{A1})=0$ .

Величины ковариаций, необходимые для расчета погрешностей энтальпий образования были получены ранее в ходе решения переопределенной системы уравнений [7]. Использованные нами значения представлены в табл. 47.

Найденные погрешности приведены в табл. 46. Здесь же, в графе  $\Delta$ , содержатся величины погрешностей, полученные в первом варианте расчета, т.е. без учета корреляций. Как видно, во многих случаях они оказываются сильно завышенными, иногда в 2 раза больше рассчитанных по формуле (6.16). В качестве рекомендованных приняты погрешности, найденные с использованием ковариаций, поскольку такой путь расчета более корректен. Значительная величина погрешностей энтальпий образования ионов  $V_2O_5^-$ ,  $V_3O_8^-$ ,  $V_4O_{10}^-$  обусловлена большим вкладом неопределенности их термодинамических функций (см. табл. 44).

#### 6.4. Энергии связей в отрицательных кислородсодержащих ионах и сродство к электрону оксидов переходных металлов

Исходя из полученных нами энтальпий образования отрицательных кислородсодержащих ионов (см. табл. 46) и имеющихся в литературе термодинамических данных (см. табл. 3, 43, 48), мы рассчитали некоторые энергетические характеристики этих соединений. Найденны

Таблица 47. Значения ковариаций

Соединения	Ковариации между $\Delta_f H_A^0$ , (кДж/моль) <sup>2</sup>	Соединения	Ковариации между $\Delta_f H_A^0$ и $\Phi^0$ , кДж·Дж/моль <sup>2</sup> ·К
$SO_3^-$ , $KSO_4^-$	16	$SO_3^-$ , $SO_3^-$	18
$SO_3^-$ , $SO_2^-$	12	$SO_3^-$ , $SO_2^-$	-3
$CrO_3^-$ , $CrO_4^-$	59	$CrO_3^-$ , $CrO_3^-$	21
$NaSO_4^-$ , $SO_2^-$	12	$CrO_4^-$ , $CrO_4^-$	44
$KSO_4^-$ , $NaSO_4^-$	60	$NaSO_4^-$ , $NaSO_4^-$	70
$KSO_4^-$ , $SO_2^-$	12	$NaSO_4^-$ , $SO_2^-$	-3
		$NaSO_4^-$ , $Na_2SO_4^{(s)}$	-1
		$NaSO_4^-$ , $KSO_4^-$	-5
		$KSO_4^-$ , $KSO_4^-$	75
		$KSO_4^-$ , $SO_2^-$	-3
		$NaSO_4^-$ , $K_2SO_4^{(s)}$	2

величины сродства к кислород-аниону моно- и диоксидов переходных металлов, энергия отрыва дикислород-аниона для частиц  $MO_2^-$  и  $MO_3^-$ , атомарного кислорода - для  $MO_3^-$  и дикислорода - для  $MO_2^-$ .

Видится три возможных пути сравнения полученных значений - рассмотреть их изменение для соединений элементов

- 1) I-ого переходного ряда и платины;
- 2) V-ой группы (N, P, V);
- 3) VII-ой группы (Cl, Mn).

В соответствии с этим численный материал изложен в трех таблицах. Обратимся к первой из них.

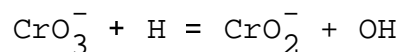
Таблица 48. Термодинамические данные, необходимые для расчета энергий связей в отрицательных ионах и средства к электрону оксидов переходных металлов

Соединение	$\Delta_f H_0^0$ , кДж/моль	Литература	EA, кДж/моль	Литература
O	246.8±0.1	9		
O <sup>-</sup>	105.6±0.6	9		
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-42.5±0.8	9		
Cr	395±2	9		
V	514.0±2.0	129	50.7±1.2	158
Mn	282.4±2.1	129		
Fe	412.8±1.3	129	15.7±3.4	158
Co	424.0±4.2	129	63.8±1.0	158
Ni	426±2.1	129	111.5±1.0	158
Pt	564±2		205.3±0.2	158
N	470.8±0.4	9	-6.8±1.9	158
P	315.6±0.7	9	72.0±0.0	158
Cl	119.6±0.0	9	348.7±0.3	9
VO	149±10	9		
CrO	184.8±7.2	9		
MnO	162.2±12.6	129		
FeO	269.6±12.6	129		
CoO	285.8±21.3	129		
NiO	302.8±20.9	129		
PtO	424±42	134		
NO	90.8±0.4	9		
PO	-27.7±3	9		
ClO	101.0±0.1	9		

Таблица 48. (Продолжение)

Соединение	$\Delta_f H_0^0$ , кДж/моль	Литература	EA, кДж/моль	Литература
VO <sub>2</sub>	-230±15	9		
CrO <sub>2</sub>	-106±15	9		
MnO <sub>2</sub>	26±20	129		
FeO <sub>2</sub>	102±20	129		
CoO <sub>2</sub>	<142±29	159		
NO <sub>2</sub>	37.0±0.5	9		
ClO <sub>2</sub>	108±6	9		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-298±5	9		
PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-943±16	5		
V <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	-2800±40	9		

Авторы работы [156] получили значение EA(CrO<sub>2</sub>) исходя из  $\Delta_f H_0^0(\text{CrO}_3^-)$  и энтальпии реакции



$\Delta_r H_0^0(15) = 152 \pm 40$  кДж/моль, найденной Миллером в результате исследования равновесий в пламенах [157]. Позднее величина энтальпии образования CrO<sub>3</sub><sup>-</sup> была уточнена [7]. В табл. 49 мы приводим сродство к электрону CrO<sub>2</sub> и энергии связей в CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>, полученные из данных Миллера с учетом новой  $\Delta_f H_0^0(\text{CrO}_3^-)$ .

Таблица 49. Энергии связей в анионах и сродство к электрону оксидов 3d-элементов и платины (кДж/моль)

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Pt
EA(MO <sub>2</sub> )	222±19	245±	292±32	266±24	<291±31	-	263±12
D(MO-O <sup>-</sup> )	706±15	641±	534±17	539±18	540±24	532±23	596±43
D(M-O <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	924±11	704±	506±12	534±13	531±11	508±9	589±10
D(MO <sub>2</sub> -O <sup>-</sup> )	629±19	670±20 <sup>α</sup>	671±32				
D(MO-O <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	861±15	812±12	659±18				
D(M <sup>-</sup> -O <sub>2</sub> )	915±11	682±	-	561±14	509±11	439±9	426±10
D(MO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -O)	549±16	565±	520±16				

<sup>α</sup>- величина из работы [107]

Как видно, энергии связей в соединениях ванадия значительно больше, чем в ионах других 3d-элементов и платины. Эта разница сглаживается в тех случаях, когда речь идет о сродстве к кислороду или кислород-аниону частиц MO<sub>2</sub><sup>-</sup> и MO<sub>2</sub> соответственно.

Другая интересная особенность - в ряду 3d-элементов, начиная с Mn, энергии связей D(MO-O<sup>-</sup>) и D(M-O<sub>2</sub><sup>-</sup>) очень мало меняются при переходе от одного металла к другому. Интересно, что и для CrO<sub>3</sub><sup>-</sup> и MnO<sub>3</sub><sup>-</sup> наблюдается совпадение энергий связи D(MO<sub>2</sub>-O<sup>-</sup>). Подобная закономерность отмечалась ранее. Так, в работе [160] определены величины сродства дифторидов 3d-элементов (Cr-Zn) к фторид-аниону. Все значения попадают в узкий доверительный интервал - 350±15 кДж/моль.

Рассмотрим, как меняются энергии связей в V-ой группе при переходе от азота к ванадию. Данные приведены в табл. 50.

Таблица 50. Энергии связей в анионах и средство к электрону оксидов элементов V-ой группы (кДж/моль)

	N	P	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

Величины энергий связей либо максимальны для соединений фосфора ( D(MO-O<sup>-</sup>), D(MO<sub>2</sub>-O<sup>-</sup>), D(MO-O<sub>2</sub><sup>-</sup>)), либо возрастают монотонно. В последнем случае, однако, энергии связей в ионах фосфора и ванадия близки, их доверительные интервалы перекрываются.

Сравнение энергетических характеристик для соединений Mn и Cl показывает (см. табл. 51), что ион MnO<sub>2</sub><sup>-</sup> гораздо устойчивее, чем ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Для иона V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup> рассчитана энергия связи D(VO<sub>2</sub>-VO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 450±34 кДж/моль.

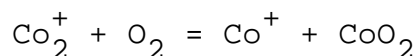
Полученные энтальпии образования отрицательных ионов в совокупности с литературными данными позволили рассчитать средство к электрону диоксидов переходных металлов (см. табл. 49 -51) и оксида V<sub>4</sub>O<sub>10</sub><sup>-</sup> (EA(V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) = 403±59 кДж/моль). Для CoO<sub>2</sub> найдена только верхняя граница этой величины, поскольку имеется лишь оценка



Таблица 51. Энергии связей в анионах и сродство к электрону оксидов марганца и хлора (кДж/моль)

	Mn	Cl
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> <sup>-</sup> -O)	378±18	
D(MO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	653±23	
D(MO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -O <sub>2</sub> )	404±18	

$\Delta_f H_0^0(\text{CoO}_2) < 142 \pm 29$  кДж/моль [159], определенная в результате масс-спектрометрического исследования реакции



Наше значение сродства к электрону FeO<sub>2</sub> согласуется с нижней границей этой величины EA(FeO<sub>2</sub>) > 241 кДж/моль [79], полученной Линебергером методом фотоэлектронной спектроскопии. Определить точное значение не позволили технические возможности установки - энергия применявшегося лазера была 2.5 эВ.

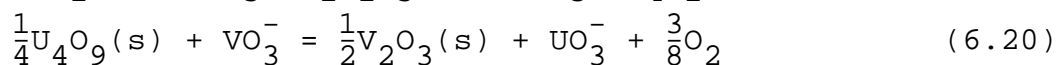
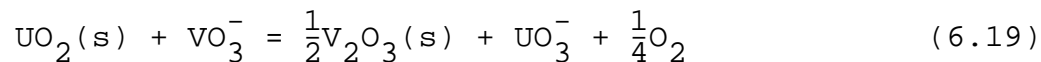
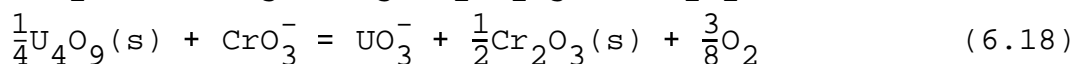
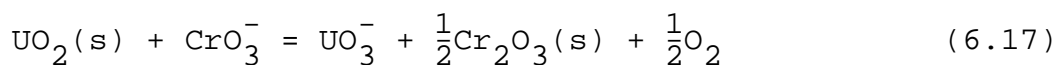
Наибольшее сродство к электрону в ряду рассмотренных диоксидов переходных металлов у MnO<sub>2</sub>. Оно превышает EA оксида другого представителя VII-ой группы - ClO<sub>2</sub> (EA(ClO<sub>2</sub>) = 229 ± 10 кДж/моль) [38]. В пятой группе (N-P-V) величина сродства к электрону изменяется не монотонно, максимум относится к PO<sub>2</sub>. Значительно большее, чем у диоксидов переходных металлов, сродство к электрону у V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

### 6.5. Оценка сродства к электрону $UO_3$

В справочнике [9] приводится значение сродства к электрону  $UO_3$   $500 \pm 50$  кДж/моль, оцененное по значению  $EA(UF_6)$  в предположении, что разность  $EA(UF_6) - EA(UO_3)$  приблизительно равна разности соответствующих величин для гексафторидов и триоксидов молибдена и вольфрама. Термодинамический расчет, основанный на этой величине, показал, что в паре над системами  $U_3O_8 - Cr_2O_3 - K_2CrO_4$  и  $U_3O_8 - V_2O_3 - K_2CrO_4$  концентрация ионов  $UO_3^-$  была бы легко измеримой. Тем не менее, в экспериментах ион  $UO_3^-$  нами не обнаружен.

Измерение давления кислорода в системах свидетельствует о том, что при нагревании  $U_3O_8$  произошло изменение исходных составов, и мы имели дело с фазой  $UO_{2+x}$  или гетерогенным равновесием  $U_4O_{9-y} - UO_{2+x}$  (см. рис. 7).

В соответствии с этим мы оценили верхние значения констант равновесия реакций



Расчетные формулы

$$\ln K^{\circ}(17) < \ln \frac{I('UO_3^-')}{I(CrO_3^-)} + \frac{1}{4} \ln p(O_2) + 0.87$$

$$\ln K^{\circ}(18) < \ln \frac{I('UO_3^-')}{I(CrO_3^-)} + \frac{3}{8} \ln p(O_2) + 0.87$$

$$\ln K^{\circ}(19) < \ln \frac{I('UO_3^-')}{I(VO_3^-)} + \frac{1}{2} \ln \alpha(V_2O_3) + \frac{1}{4} \ln p(O_2) + 1.05$$

$$\ln K^{\circ}(20) < \ln \frac{I('UO_3^-')}{I(VO_3^-)} + \frac{1}{2} \ln \alpha(V_2O_3) + \frac{3}{8} \ln p(O_2) + 1.05$$

Считалось, что активность соответствующего оксида урана

Таблица 52. Оценка энтальпии образования  $\text{UO}_3^-$

№ реакции	T K	$> \ln K_p$	$< \Delta_r H_0^\circ$ кДж/моль	$< \Delta_f H_0^\circ(\text{UO}_3^-)$ кДж/моль
17	1344	-7.45	153	
	1430	-9.20	183	
	1473	-9.62	194	
	1515	-9.28	195	
			171	-1012
18	1344	-8.99	192	
	1430	-10.54	222	
	1473	-10.90	233	
	1515	-10.77	238	
			210	-1016
19	1344	1.00	82	
	1430	-0.56	106	
	1473	-1.43	120	
			101	-1128
20	1344	-0.67	123	
	1430	-2.08	147	
	1473	-3.01	162	
			143	-1130

равняется единице, активность оксида хрома меньше единицы.

Найденные оценки констант и энтальпий реакций, полученных по III-ему закону приведены в табл. 50.

Основываясь на полученных нижних границах энтальпий реакций (17)–(20), используя термодинамические данные для участвующих в равновесии соединений (табл. 43, 46), мы сделали оценку для энтальпии образования иона  $\text{UO}_3^-$ . Эти значения оказались близки друг к другу вне зависимости от выбора оксида урана ( $\text{UO}_2$  или  $\text{U}_4\text{O}_9$ ) в записи уравнения реакции, что свидетельствует о близости активностей  $\text{UO}_2$  и  $\text{U}_4\text{O}_9$  к единице в исследованных системах. Результаты приведены в табл. 52. Максимальное из полученных значений  $-1012$  кДж/моль в совокупности с  $\Delta_f H_0^\circ(\text{UO}_3) = -795$  кДж/моль [9] дает верхнюю границу сродства к электрону  $E_A(\text{UO}_3) < 217$  кДж/моль.

Таким образом, величина  $E_A(\text{UO}_3)$ , приведенная в справочнике [9], является существенно завышенной. Это говорит о трудности оценки сродства к электрону путем сравнительного анализа, даже в тех случаях, когда имеется достаточно термодинамических данных для его проведения.

## 7. ИЗМЕРЕНИЕ АКТИВНОСТЕЙ NiO И Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> МЕТОДОМ ИМР. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМИТА НИКЕЛЯ NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

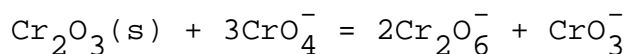
Исследованные ионно-молекулярные равновесия могут быть использованы для определения активностей оксидов переходных металлов в высокотемпературных системах. В данной работе это проиллюстрировано на примере оксидов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO. Объектом исследования стала шпинель NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Выбор этого вещества обусловлен как его практической значимостью (сопутствует бокситным рудам, используется в производстве электрокорундов, в системах газификации угля, служит антикоррозионным покрытием), так и противоречивостью имеющих в литературе данных по его термодинамическим свойствам.

### 7.1. Способ определения активностей NiO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Введение небольшого количества сульфата калия в системы, содержащие Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводит к появлению в паре при T=1200 - 1500 К измеримых концентраций ионов: CrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> (см. главу 4). Это позволяет предложить способ определения активности оксида хрома

$$\ln \alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \ln \frac{I(\text{CrO}_3^-) I^2(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^3(\text{CrO}_4^-)} - \ln K^{\circ}(4.6) + 1.280 \quad (7.1)$$

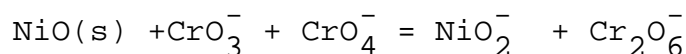
где K<sup>°</sup>(4.6) - константа ионно-молекулярной реакции



В случае систем, включающих NiO, добавка хромата калия способствует генерированию в газовой фазе ионов NiO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> и Cr<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>. Активность NiO можно определить по формуле

$$\ln \alpha(\text{NiO}) = \ln \frac{I(\text{NiO}_2^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I(\text{CrO}_4^-) I(\text{CrO}_3^-)} - \ln K(4.12) + 0.809 \quad (7.2)$$

где K<sup>°</sup>(4.12) - константа равновесия реакции



Значения  $K^{\circ}(4.6)$  были определены нами в экспериментах с системами  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{NiCr}_2\text{O}_4 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ , а  $K^{\circ}(4.12)$  - при исследовании  $\text{NiCr}_2\text{O}_4 - \text{NiO} - \text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NiO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ . Полученные данные представлены в таблицах главы 4. Присутствие легкоионизирующегося вещества (хромата или сульфата калия) явилось необходимым условием измерения констант  $K^{\circ}(4.6)$ ,  $K^{\circ}(4.12)$ , поскольку в парах чистых оксидов отрицательных ионов нет.

Считалось, что активности  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в выбранных системах равняются единице, и константы равновесий (4.6), (4.12) могут быть получены непосредственно из отношений ионных токов. При этом исходили из имеющейся в литературе информации. Так, предполагалось, что по аналогии с сульфатом натрия [161] растворимость  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  является пренебрежительно малой. Фазовые равновесия в системе  $\text{Ni-Cr-O}$  изучались в работе [152]. Авторы [162] провели расчет фазовой диаграммы на основе доступных термодинамических данных. Отмечается узкая область гомогенности шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , незначительная растворимость  $\text{NiO}$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и малая ( $\approx 4$  моль.%) растворимость  $\text{CrO}$  в  $\text{NiO}$ . Активность  $\text{NiO}$ , находящегося в равновесии с  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , согласно [152] равняется 0.97. Заметим, что активность  $\text{NiO}$  в подобных системах  $\text{NiO-NiAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiO-NiGa}_2\text{O}_4$  также мало отличаются от единицы вплоть до  $T=1550$  К [163].

В ходе эксперимента происходило значительное испарение  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Абсолютные интенсивности ионных токов менялись в двадцать - сто раз, однако значения констант равновесия в пределах ошибки воспроизводимости оставались постоянными. Все это подтверждает близость к единице активностей  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в рассматриваемых системах.

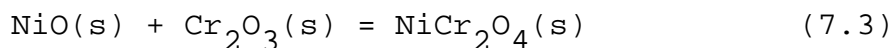
Определены температурные зависимости константы  $K^{\circ}(4.6)$  в интервале температур 1163 - 1515 К,  $K^{\circ}(4.12)$  - в интервале

1255–1515 К. Результаты приведены в главе 4. Найденные значения  $K^{\circ}(4.6)$  и  $K^{\circ}(4.12)$  позволяют определять активности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$  в различных системах. 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, как уже говорилось, путем введения добавки сульфата или хромата щелочного металла. Согласно нашим оценкам, интервал измеряемых методом ИМР значений активностей составляет не меньше, чем  $1-10^{-5}$  для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $1-0.05$  – для  $\text{NiO}$ .

Аналогично, для определения активностей оксидов кобальта, железа, марганца и ванадия при температурах 1200 – 1500 К можно предложить ионно-молекулярные равновесия (4.14), (4.17), (4.19), (4.23), (4.24), (4.25).

## 7.2. Энергия Гиббса образования хромита никеля $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ из оксидов

Как уже говорилось, область гомогенности хромита никеля очень узкая [152]. Поэтому энергия Гиббса образования шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  из оксидов



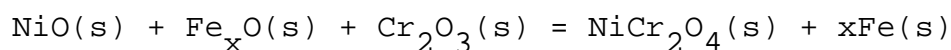
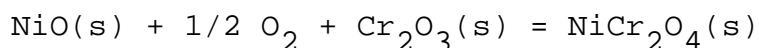
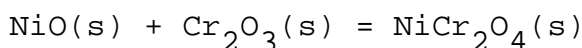
может быть найдена по формуле

$$\Delta_r G_m^{\circ}(3) = RT \ln \alpha(\text{NiO}) \alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$

Исследованные составы выбирались таким образом, чтобы активность одного из оксидов была равна единице, и, измерив активность другого, можно было бы найти  $\Delta_r G^{\circ}(3)$ . Так, в системе  $\text{NiCr}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$   $\alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3)=1$ , экспериментально определяли  $\alpha(\text{NiO})$ . И наоборот, в случае  $\text{NiO-NiCr}_2\text{O}_4$   $\alpha(\text{NiO})=1$ , измеряли активность  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Отметим, что если в одном из экспериментов шпинель загружали в эффузионную ячейку наряду с  $\text{NiO}$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , то в другом исходными веществами были

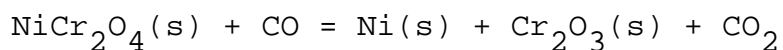
NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, образование же хромита никеля шло в ходе опыта. Экспериментальные данные по активностям Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO и энергии Гиббса образования NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> приведены в табл. 14, 15. Значения  $\Delta_r G^\circ(3)$  (см. также рис. 8) хорошо согласуются друг с другом.

Несмотря на большое число исследований, имеющиеся термодинамические данные для NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> неоднозначны. В 60-70-ых годах проведен ряд работ по определению  $\Delta_r G^\circ(3)$  методом ЭДС с твердым электролитом [152, 164-168]. Использовались концентрационные по кислороду ячейки. В зависимости типа электродов сравнения рассчитаны энергии Гиббса реакций



Результаты представлены на рис. 8, где показана зависимость  $\Delta_r G^\circ(3)$  от температуры. Значения энергии Гиббса образования шпинели из оксидов, полученные методом ЭДС, при 1273 К попадают в интервал от -25 до -32 кДж/моль. Сильнее отличается работа [165]:  $\Delta_r G^\circ(3) = -80$  кДж/моль и  $\Delta_r S^\circ(3)$  имеет другой знак. В более поздней статье этих же авторов [166] приводится иная зависимость  $\Delta_r G^\circ(3)$  от температуры, удовлетворительно согласующаяся с другими исследованиями.

Термодинамику реакции (3) изучали также методом гетерогенных равновесий [169, 170]. Значение  $\Delta_r G^\circ(3)$  было получено из экспериментальных данных по константам равновесия реакции



Результаты двух работ не согласуются друг с другом. Авторы [170] отмечают, что им удалось достичь равновесия только с одной стороны.



Рис. 8. Энергия Гиббса образования  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  из оксидов.

Результаты данной работы: x - система  $\text{NiCr}_2\text{O}_4\text{-NiO-K}_2\text{SO}_4$ ,

o - система  $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CrO}_4$ , ■ -  $\text{NiCr}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ .

Литературные данные: 1 - Schmalzried [164], 2 - Третьяков [167], 3 - Левицкий [166], 4 - Davies [152], 5 - Kunmann [169], 6 - Ленеv [170], 7 - Kubaschewski [150].

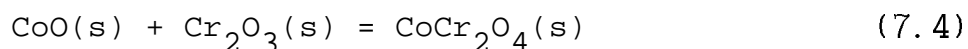
Мюллер и Клеппа [171] определили энтальпию реакции (3) методом калориметрии растворения. При 1173 К эта величина составила -5.2 кДж/моль, что находится в явном противоречии с данными методов ЭДС и гетерогенных равновесий.

Термодинамические данные для  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , приводимые в справочнике [150] основываются именно на этой величине  $\Delta_r H^\circ(3)$  (из работы [171]) и оцененной авторами теплоемкости. Энтальпия образования  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , рекомендуемая справочником "Термические константы веществ" [149], также соответствует  $\Delta_r H^\circ(3)$  авторов [171].

На рис. 8 представлены также и результаты, полученные в нашей работе. Как видно, они согласуются с калориметрическими и близки к справочным [150]. Все эти данные не могут быть согласованы с энергией Гиббса  $\Delta_r G^\circ(3)$  и энтальпиями  $\Delta_r H^\circ(3)$ , полученными в работах [152, 164-167, 169, 170].

### 7.3. Энергия Гиббса образования $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ из оксидов

В ходе экспериментальной работы по определению энтальпии образования иона  $\text{CoO}_2^-$  оказалось возможным также найти энергию Гиббса реакции



Исследована система  $\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{CrO}_4$ . В отличие от предыдущего случая шпинель в эффузионную камеру не помещали, новая фаза  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  появлялась в процессе опыта. Активности  $\text{CoO}$  и  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  в такой системе равны единице, поэтому измерение  $\alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  позволяет рассчитать энергию Гиббса реакции (4)

$$\Delta_r G^\circ(4) = RT \ln \alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$

Результаты определения  $\alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  и  $\Delta_r G^\circ(4)$  приведены в табл. 17. В табл. 53 полученная энергия Гиббса образования хромита кобальта из

Таблица 53. Энергия Гиббса образования хромита кобальта из оксидов

Т К	Данная работа	$\Delta_r G^{\circ}(4)$ кДж/моль		
		[150]	[170]	[167]
1209	-41.5	-49.3		-51.8
1255	-42.4	-48.9		-50.7
1300	-44.1	-48.6	-47.3	-49.6
	-46.4			
1344	-42.1	-48.2	-46.8	-48.6
	-46.0			
1387	-42.8	-47.8	-46.4	-47.2
	-52.7			

оксидов сопоставлена с имеющимися в литературе [150, 170, 167] значениями. Данные согласуются удовлетворительно.

Энергия Гиббса образования хромита железа не может быть определена аналогичным способом, поскольку для системы Fe-Cr-O характерно образование твердых растворов  $Fe_3O_4$ - $FeCr_2O_4$  [162].

#### 7.4. Термодинамические функции $NiCr_2O_4$

Энергия Гиббса реакции зависит от температуры следующим образом

$$\Delta_r G_m^{\circ} = \Delta_r H_m^{\circ}(298.15 \text{ К}) - T \Delta_r S_m^{\circ}(298.15 \text{ К}) +$$

(7.5)

$$+ \int_{298.15}^T \Delta_r C_{p,m}^{\circ} dT - T \int_{298.15}^T (\Delta_r C_{p,m}^{\circ} / T) dT$$

В случае реакции (3) энтропия и температурная зависимость теплоемкости  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  неизвестны. Мы решили использовать оценку последней, приводимую в справочнике [150]

$C_{p,m}^{\circ} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 165.3 + 17.87 \cdot 10^{-3} (T/\text{K}) - 21.05 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^2$ , чтобы определить энтропию.

Другие необходимые данные - энтальпия образования, энтропия и температурная зависимость теплоемкости для  $\text{NiO}$   $\{\Delta_f H_m^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -239.7 \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$ ,  $S_m^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 37.8 \pm 0.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}\}$  взяты из банка данных ИВТАН ТЕРМО [129] (версия 1986 г), а для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $\{\Delta_f H_m^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -1140.6 \pm 1.7 \text{ кДж/моль}$ ,  $S_m^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 81.1 \pm 5.0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}\}$  - из справочника [9].

Пересчет энтальпии образования  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  из оксидов, приводимой в работе [171], дает  $\Delta_r H_m^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -2.7 \pm 1.5 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{NiCr}_2\text{O}_4(\text{s}), 298.15 \text{ K}) = -1383.0 \pm 2.3 \text{ кДж/моль}$ .

Для нахождения  $\Delta_r S(298.15 \text{ K})$  минимизировали сумму квадратов отклонений

$$\sum_i \{\Delta_r G_{m,i}^{\circ} - \Delta_r G_{m,i}^{\circ, \text{calc}}\}^2 w_i$$

где  $\Delta_r G_i^{\circ}$  - экспериментальная энергия Гиббса (см. табл. 14, 15);  $\Delta_r G_{m,i}^{\circ, \text{calc}}$  - энергия Гиббса, вычисленная по уравнению (7.5) и содержащая неизвестную  $\Delta_r S(298.15 \text{ K})$ ;  $w_i = n_i / T_i^2$  - вес, приписанный экспериментальной энергии Гиббса. В результате этих расчетов получено  $\Delta_r S^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 8.3 \pm 2.5 \text{ кДж/моль}$ , что соответствует энтропии шпинели  $S^{\circ}(\text{NiCr}_2\text{O}_4(\text{s}), 298.15 \text{ K}) = 127.2 \pm 5.8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ . Исходя из найденного значения рассчитаны термодинамические функции  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  в интервале температур 298.15-2000 К (см. табл. 54).

Таблица 54. Термодинамические функции  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$

T	$C_{p,m}^{\circ}$	$S_m^{\circ}$	$H_m^{\circ}(T) - H_m^{\circ}(298.15)$
K	Дж/моль·К		кДж/моль
298.15	148.8	127.9	0.0
300	149.1	128.8	0.3
400	161.1	173.6	15.9
500	167.7	210.3	32.3
600	172.0	241.3	49.3
700	175.4	268.0	66.7
800	178.2	291.7	84.0
900	180.6	312.8	102.3
1000	182.9	331.9	120.5
1100	185.1	349.5	138.9
1200	187.1	365.7	157.5
1300	189.1	380.7	176.3
1400	191.1	394.8	195.3
1500	193.0	408.1	214.5
1600	194.9	420.6	233.9
1700	196.8	432.4	253.5
1800	198.7	443.7	273.3
1900	200.5	454.5	393.3
2000	202.4	464.9	313.4

## 8. 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.

Как уже отмечалось (см. главу 2), метод ИМР можно использовать для определения активностей соединений в многокомпонентных системах. Тем не менее, ранее он с этой целью не применялся. Мы попробовали использовать этот метод для определения активностей оксидов щелочных металлов в расплавах силикатов  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

Для того, чтобы генерировать в паре над исследуемой системой подходящие отрицательные ионы (иначе описываемый подход не работает) делали добавки хроматов щелочных металлов или оксида хрома.

Если в случае со шпинелью исследовали гетерогенную систему, то в данной ситуации мы имели дело с расплавом, и введение дополнительного вещества должно было в какой-то степени изменить интересующие нас активности. Для разработки надежной методики необходимо подобрать такую добавку, чтобы отличие характеристик исходной и полученной систем было минимальным.

### 8.1. Влияние природы добавки на парциальные давления кислорода, натрия, калия и активности оксидов щелочных металлов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Измеренные давления кислорода, натрия и калия приведены в табл. 37 раздела 4.4. Как видно, их величины, соответствующие экспериментам с разными добавками, принимают сильно отличающиеся значения (отличие вплоть до 10 раз). Подобный факт отмечался и ранее, при внесении добавки в систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  [17]. Тем не менее, как будет показано ниже, произведение  $p(\text{O}_2)^{1/2}p(\text{Na})^2$  и

$p(\text{O}_2)^{1/2}p(\text{K})^2$  остаются постоянными в пределах погрешности эксперимента. Объясняется это тем, что добавка "искажает" давление кислорода, и измеряемые величины  $p(\text{O}_2)$ , характерные для полученной системы, нельзя отнести к исходной трехкомпонентной. Но при этом парциальные давления натрия и калия меняются таким образом, что величины  $p(\text{O}_2)^{1/2}p(\text{Na})^2$  и  $p(\text{O}_2)^{1/2}p(\text{K})^2$  сохраняются.

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

Полученные активности оксидов щелочных металлов также, строго говоря, соответствуют четырехкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -добавка. Однако, поскольку величина добавки не велика, есть основания считать, что она не может существенно изменить активности основных компонентов. В работе [17] было экспериментально исследовано влияние величины добавки хромата калия к системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  на активность оксида натрия. Показано, что полученная активность  $\text{Na}_2\text{O}$  в пределах погрешности эксперимента не меняется при изменении мольной доли  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  от 0.003 до 0.04 и удовлетворительно согласуется с литературными данными.

В настоящей работе исследовано влияние природы добавки при ее содержании 0.03 моль. доли на измеряемые величины давлений  $\text{O}_2$ , Na, K и активности  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . В качестве добавок, генерирующих необходимые отрицательные ионы использованы оксид хрома, хромат лития, а для составов I и II - также и хромат цезия. Хроматы натрия и калия не использованы, чтобы избежать прямого увеличения мольных долей  $\text{Na}_2\text{O}$   $\text{K}_2\text{O}$ . Результаты измерений при 1373 К представлены в табл. 39 и на рис. 9.

Полученные активности оксидов щелочных металлов в экспериментах с добавками оксида хрома и хромата лития удовлетворительно

Рис. 9. Активности  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в системе  $0.333 [\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}] : 0.667 \text{SiO}_2$  при  $T=1387$  К.

x - экспериментальные значения  $\ln \alpha(\text{Na}_2\text{O})$ ,

• - экспериментальные значения  $\ln \alpha(\text{K}_2\text{O})$ ,

(Cr - величины, полученные в экспериментах с добавкой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Li - с  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , Cs - с  $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ );

- значение  $\ln \alpha(\text{Na}_2\text{O})$  по данным [17];

--- --- --- -  $\ln \alpha(\text{Na}_2\text{O})$ , модельный расчет;

----- -  $\ln \alpha(\text{K}_2\text{O})$ , модельный расчет.



согласуются друг с другом. Результаты эксперимента с хроматом цезия для состава II в целом также согласуются с величинами, полученными с добавками  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ . В случае же состава I, в более богатой оксидом натрия области, введение хромата цезия привело к увеличению активности оксидов щелочных металлов в два с половиной раза.

Можно предложить следующую интерпретацию полученных результатов. 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. Конкретный механизм влияния добавки хромата цезия на активности оксидов щелочных металлов пока не ясен. 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.

## 8.2. Активности оксидов натрия и калия

В табл. 40 приведены средние логарифмы ионных токов, необходимые для определения активностей оксидов натрия и калия. Усреднение проведено только по экспериментам с добавками оксида хрома и хромата лития. Эксперименты с добавкой хромата цезия не принимались во внимание.

Также в таблице показаны результаты однофакторного дисперсионного анализа – внутрисерийная дисперсия  $s_p$  и межсерийная дисперсия  $s_h$  (см. главу 4). Величина  $s_p$  характеризует средний разброс логарифма отношения ионных токов в серии и обусловлено нестабильностями в работе прибора. Межсерийное стандартное отклонение  $s_h$

показывает разброс средних в серии относительно общего среднего.

В целом, согласно критерию Фишера, внутри- и межсерийные стандартные отклонения незначимо отличаются друг от друга. Это является подтверждением того, что в пределах экспериментальных погрешностей результаты опытов с добавками оксида хрома и хромата лития совпадают между собой.

Из усредненных отношений ионных токов были получены рекомендованные значения активностей  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Результаты приведены в табл. 41. Величину  $\ln \alpha(\text{K}_2\text{O}) = -20.31$  для состава  $0.333\text{K}_2\text{O} - 0.667\text{SiO}_2$  нашли путем линейной экстраполяции логарифмов активностей, полученных в экспериментах с составами IV и V. Значение  $\ln \alpha(\text{Na}_2\text{O}) = -18.81$ , соответствующее составу  $0.333\text{Na}_2\text{O} - 0.667\text{SiO}_2$ , рассчитали аналогичным образом из данных работы [17].

Найденные нами величины активностей оксидов щелочных металлов можно сопоставить с результатами модельного расчета и с имеющимися в литературе экспериментальными данными [101, 102, 104].

Для предсказания активностей компонентов в силикатных системах может быть использована модель идеального смешения комплексных фаз, предложенная Хаста и Боннеллом [128]. В рамках этого подхода раствор рассматривается как идеальная смесь компонентов и известных или гипотетических жидкостей, которые могут образоваться в результате взаимодействий. В проведенном нами расчете для системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  в качестве составляющих выбраны соединения, известные по диаграмме состояния [172, 173]. Это  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$ . Термодинамические данные для констант образования этих комплексов взяты из работы [128]. Результаты расчета представлены в табл. 41 и на рис. 9.

Как уже отмечались в главе 2, ранее систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

исследовали методом Белтона-Фруэханана. Это работы [104] и [101, 102]. Прямое сопоставление наших данных с результатами этих работ оказывается невозможным из-за различного выбора компонентов. Так, авторы [104] определили активности дисиликатов, Белтон - отношение активностей  $\frac{1}{2}M_2O$  ( $M=Na, K$ ) в тройной системе к таковым в бинарных. Поэтому необходим некоторый пересчет для сравнения его данных с нашими. При переходе от компонентов  $\frac{1}{2}M_2O$  к  $M_2O$  их активности будут связаны формулой

$$\alpha(M_2O) = \alpha^2(\frac{1}{2}M_2O)$$

Т. е., для проведения сравнения результаты Белтона требуется возвести в квадрат. Преобразованные таким образом данные приведены на рис. 10.

Частел отмечает [104], что его первичные экспериментальные данные  $\frac{I_{K^+}}{I_{Na^+}}$  хорошо согласуются с полученными Белтоном. Поэтому, сопоставляя наши значения с результатами последнего, мы косвенным образом сравниваем их и с работой [104].

Из рис. 10 видно, что, как и в работах [101, 101, 104], наши данные по активностям  $\alpha(Na_2O)$ ,  $\alpha(K_2O)$  в системе  $Na_2O-K_2O-SiO_2$  свидетельствуют о положительном отклонении от идеальности. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений  $\alpha(M_2O)$  (см. рис. 9 и 10) позволяет заключить, что модельный расчет отражает качественный ход изменения активностей и дает величины довольно близкие к опытным.

Рис. 10. Изменение активностей оксидов щелочных металлов в системе  $0.333 [\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}] : 0.667 \text{SiO}_2$  по сравнению с дисиликатами при  $T=1387 \text{ K}$

x - экспериментальные значения  $\ln \alpha^T/\alpha^B$  для  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

• - экспериментальные значения  $\ln \alpha^T/\alpha^B$  для  $\text{K}_2\text{O}$ ,

рассчитано из данных работы [102]  $\{T=1373 \text{ K}\}$ ,  
результаты модельного расчета.

### 8.3. Влияние материала тигля на испарение силикатных систем

В масс-спектральных исследованиях наряду с платиновыми часто используют эффузионные ячейки из других металлов (Mo, Ta, Ni) [101, 174]. В то же время можно предположить, что материал тигля будет вступать в химическое взаимодействие и тем самым понижать давление кислорода.

Для проверки с составом II проведены эксперименты с использованием молибденового тигля. Парциальные давления  $O_2$ , Na, K и активности  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , полученные в экспериментах с молибденовым тиглем приведены в табл. 42. Эти величины подтверждают предположение о взаимодействии материала эффузионной ячейки с системой. В результате давление кислорода (ср. табл. 37 и табл. 42) резко понижается (на 5 порядков). При этом парциальное давление щелочных металлов не меняется, и значения активностей  $Na_2O$  и  $K_2O$  оказываются значительно меньше, чем в экспериментах с Pt-тиглем.

## 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  $MO_2^-$  ( $M = V, Mn, Fe, Co, Ni, Pt$ ),  $MO_3^-$  ( $M = V, Mn$ ),  $V_2O_5^-$ ,  $V_3O_8^-$ ,  $V_4O_{10}^-$ ,  $MnO_4^-$ .

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

3. Впервые получены энтальпии образования 12 отрицательных ионов.

4. Впервые определены величины сродства к электрону молекул  $VO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $FeO_2$ ,  $PtO_2$ ,  $V_4O_{10}$ ; получены верхняя граница сродства к электрону  $CoO_2$  и  $UO_3$ .

5. Разработана методика определения активностей оксидов  $NiO$  и  $Cr_2O_3$ , предложены способы определения активностей  $Fe_3O_4(s)$ ,  $Mn_3O_4(s)$ ,  $V_2O_3(s)$  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  $Na_2O-K_2O-SiO_2$ .

### Литература

1. Л. Н. Сидоров, М. В. Коробов, Е. В. Скокан. Новые ион-молекулярные образования в области "насыщенный пар - плазма". Журн. Структ. Хим. 1988, т. 29, №6, с. 51-57.
2. S.V.Kuznetsov, M.V.Korobov, L.N.Sidorov. Gas-phase negative ion chemistry of platinum metal fluorides. III. Negative ions of pentafluorides. Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 1989, v.91, p.283-293.
3. D.W.Norcross. Magnetohydrodynamic electrical power generation. in: Pure and applied physics. v.43, (Applied atomic collision physics), is.5, 1982, p.69-85.
4. J.C.Wormhoudt, C.E.Kolb. Mass-spectrometric determination of negative and positive ion concentration in coal-fired MHD plasmas. in: NBS Spec. Publ. 561, 1978, v.1, p.457-477.
5. Е. Б. Рудный, О. М. Вовк, Л. Н. Сидоров, И. Д. Сорокин, А. С. Алиханян. Энтальпии образования  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PO}_3^-$  и  $\text{NaPO}_2$ . Теплофиз. Выс. Темп. 1986, т. 24, №1, с. 62-69.
6. В. И. Семенихин, И. И. Минаева, И. Д. Сорокин, М. И. Никитин, Е. Б. Рудный, Л. Н. Сидоров. Масс-спектрометрическое определение энтальпии образования и сродства к электрону  $\text{VO}_2$ . Теплофиз. Выс. Темп. 1987, т. 25, №4, с. 666-670.
7. Е. В. Рудный, О. М. Вовк, Е. А. Каибичева, Л. Н. Сидоров. Formation enthalpies of oxygen-containing anions of group VI elements in the gas phase and the electron affinities of  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_3^-$ , and  $\text{WO}_3^-$ . J. Chem. Thermodynamics, 1989, v.21, N 3, p.247-258.
8. Г. Л. Гуцев, А. И. Болдырев. Электронная структура супергалогенов и суперщелочей. Усп. Хим. 1987, т. 56, №6, с. 889-910.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 4-х томах. Отв. ред. В. П. Глушко, М., Наука, 1978-1983 гг.
10. Е. Б. Рудный, Л. Н. Сидоров, О. М. Вовк. Гетеролитическая

образования  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{KSO}_4^-$ . Теплофиз. Выс, Темп. 1985, т.23, N2, с.291-299.

11. A.Hernandez, F.Ruette, E.V.Ludena. Molecular orbital study of cobalt-oxygen interaction. J. Molec. Catal. 1987, v.39, N1, p.21-41.
12. P.Itai, P.Siegbahn, U.Wanlgren. Model studies of the chemisorption of hydrogen and oxygen on nickel surfaces. I. The desing of a one-electron effective core potential which includes 3d relaxation effects. Chem. Phys. 1987, v.112, N3, p.325-337.
13. L.Vaska. Dioxygen-metal complexes: toward a unified view. Acc. Chem. Res. 1976, v.9, N5, p.175-183.
14. M.H.Gubelman, A.F.Williams. The structure and reactivity of dioxygen complexes of the transition metals. Stucture and Bonding, 1983, v.55, p.1-65.
15. Л. Н. Сидоров, М. В. Коробов, Л. В. Журавлева. Масс-спектральные термодинамические исследования. М., МГУ, 1985, 208 с.
16. Е. Б. Рудный, О. М. Вовк, Э. Л. Р. Каппе, Е. А. Кайбичева, Л. Н. Сидоров. Определение равновесных давлений кислорода в паре высокотемпературных систем методом ионно-молекулярных равновесий. Изв. Акад. Наук СССР. Металлы, 1989, N4, с.55-60.
17. Е. Б. Рудный, О. М. Вовк, Л. Н. Сидоров, В. Л. Столярова, Б. А. Шахматкин, В. И. Рахимов. Применение метода ионно-молекулярных равновесий для определения активности щелочного оксида в натриево-силикатных расплавах. Физ. и хим. стекла. 1988, т.14, N2, с 218-225.
18. F.E.Jr.Spencer, J.C.Hendrie, D.Bienstock. Symp. Eng. Aspects Magnetohydrodynam., 13th Standford Univ., 1973,p.VII.4.1-VII.4.6.Цит. по: J.W.Nastie. High temperature vapors. Academic Press, New York, 1975, 480 p.



1975, 480 p.

20. K.D.Annen, P.J.Kusmenko, P.Keating, S.A.Self. Electron and positive ion measurements in MHD combustion plasma with phosphorous addition. J. Energy, 1981, v.5, N1, p.31-38.
21. A.Freedman, J.C.Wormhoudt, C.E.Kolb. Studies of alkali phosphate and phosphorous chemistry important to magnetohydrodynamic combustion. ACS Symp. Ser. 1982, v.179, p.601-613.
22. W.Unkel, A.Freedman. Conductivity measurement of phosphorus-doped potassium-seeded MHD plasmas. AIAA Journal, 1983, v.21, N2, p.1648-1651.
23. V.N.Shui, P.I.Singh, B.Kivel, E.V.Bressel. Electron attachment at high temperatures. AIAA Journal, 1979, v.17, N11, p.1178-1184.
24. Л. Н. Сидоров. Поиск и исследование молекул с большим сродством к электрону. Успехи Химии, 1982, т. 51, N4, с. 625-645.
25. L.N.Sidorov, L.V.Zhuravleva, I.D.Sorokin. High temperature mass spectrometry and studies of ion-ion, ion-molecule, and molecule-molecule equilibrium. Mass Spectrom. Rev. 1986, v.5, p.73-97.
26. M.V.Korobov, S.V.Kuznetsov, L.N.Sidorov, V.A.Shipachev, V.N.Mit'kin. Gas-phase negative ion chemistry of platinum metal fluorides. II. Electron affinity of platinum metal hexafluorides. Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 1989, v.87, N1, p.13-27.
27. М. В. Коробов, Л. Н. Савинова, Л. Н. Сидоров, М. В. Олейникова. Молекулы  $\text{CoF}_4$  в газовой фазе. Докл. Акад. Наук СССР, 1988, т. 303, N5, с. 1176-1180.
28. A.Ya.Borshchevskii, O.V.Boltalina, I.D.Sorokin., L.N.Sidorov. Thermochemical quantities for gas-phase iron, uranium and mo-

- namics, 1988, v.20, N5, p.523-537.
29. L.N.Sidorov, O.V.Boltalina, A.Ya.Borshchevskii. Electron affinities of vanadium fluorides. Additional experimental data and corrections. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* 1989, v.87, N2, p.R1-R3.
30. О. В. Болтали́на. Определе́ние термодинамических свойств газообразных фторидов 3d-элементов и их отрицательных ионов методом ИМР. Автореферат дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук. М., МГУ, 1989 г.
31. Поверхностные методы ионизации в масс-спектрометрии. Сборник. Под ред. Г. А. Толстикова, Уфа, БФАН СССР, 1986, 71 с.
32. H.M.Rosenstock, K.Draxi, B.W.Steiner. Energetics of gaseous ions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1977, v.6, Suppl.1, p.736-773.
33. R.G.Keesee, A.W.Castleman. Thermochemical data on gas-phase ion-molecule association and clustering reactions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1986, v.15, N3, p.1011-1071.
34. Физические основы масс-спектрометрии (методы ионизации). Сборник. Под ред. Г. А. Толстикова, Уфа, БФАН СССР, 1985, 120 с.
35. T.Oster, A.Kuhn, Ellenberger. Gas phase negative ion chemistry. *Int. J. Mass Spectr. Ion Proc.* 1989, v.89, N1, p.1-72.
36. N.M.M.Nibbering. Gas-phase reactions of organic anions. *Adv. Phys. Org. Chem.* 1988, v.24, p.1-55.
37. A.Stamatovic, K.Leiter, W.Kitter, K.Stephan, T.O.Mark. Electron attachment to carbon dioxide clusters at very low electron energies. *J. Chem. Phys.* 1985, v.83, N6, p.2942-2946.
38. L.M.Babcock, T.Pentecost, W.H.Koppenol. Electron affinity of chlorine dioxide. *J. Phys. Chem.* 1989, v.93, N25, p.8126-8127.
39. В. И. Алексеев, Т. С. Зюбина, А. С. Зюбин, А. В. Балуюев. Масс-спектральное и квантовохимическое исследование термодинамических

- 1989, N10, с.2278-2282.
40. T.D.Mark. Cluster ions. *Adv. Mass Spectr.* 1985, v.10a, p.379-395.
41. Е. Б. Фатюшина, Ф. А. Гиммельфарб, П. Б. Орлов. Ионный микроанализ поверхности благородных металлов. *Поверхность*, 1985, т.112, N4, с.112-118.
42. F.Hillenkamp, M.Karas, I.Rosmarinowski. Processes of laser-induced ion formation in mass-spectrometry. *ACS Symp. Ser.* 1985, v.291, p.69-82.
43. Методы анализа поверхностей. Под ред. А.Зандерны. М., Мир, 1979, 582 с.
44. I.M.Miller. Fast-atom bombardment mass spectrometry and related techniques. In: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1984, v.28, p.1-27.
45. В. С. Скурат. Получение и исследование ионов нелетучих органических веществ в газовой фазе и вакууме. *Итоги науки и техники. Радиационная химия. Фотохимия*, 1988, т.5, с.1-176.
46. H.Kawano, F.M.Page. Experimental methods and techniques for negative ion production by surface ionization. I. Fundamental aspects of surface ionization. *Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc.* 1983, v.50, N1/2, p.1-33.
47. R.Middleton. A survey of negative ions from a cesium sputter source. *Nucl. Instrum. Methods*, 1977, v.144, N3, p.373-379.
48. C.Plog, L.Wiedmann, A.Benninghoven. Empirical formula for the calculation of secondary ion yields from oxidized metal surfaces and metal oxides. *Surf. Sci.* 1977, v.67, N2, p.565-580.
49. J.C.Pivin, C.Rogues-Carmes, G.Slodzian. Couches formees sur le fer, le nickel et le chrome sous bombardment ionique en ipresence d'oxygene. *Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc.* 1985,

50. G.Hortig, P.Mokler, H.Mueller. Eine quelle fur starke strome negativer schwerer ionen. Z. Phys. 1968, v.210, N3, p.312-313.
51. T.Andersen, K.R.Lykke, D.M.Neumark, W.C.Lineberger. Autodetachment study of the electronic spectroscopy of  $\text{FeO}^-$ . J. Chem. Phys. 1987, v.86, N4, p.1858-1867.
52. Kishi H. Polyatomic negative ions of the elements in B-subgroups in the periodic table. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v.54, N7, p.2005-2009.
53. J.E.Delmore. Rare-earth oxide catalyzed oxidation of rhenium to  $\text{ReO}_4^-$  and  $\text{ReO}_3^-$  as observed by negative surface ionization mass spectrometry. J. Phys. Chem. 1987, v.91, N11, p.2883-2886.
54. W.Unger, W.Pritzkow. An FAB-MS study of the krypton bombardment-induced secondary ion emission from some tin and lead oxide samples. Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc. 1987, v.75, N1, p.15-26.
55. D.U.Guangtian. New methods of enhancing ion beam intensities from two types of sputter negative ion sources. Nucl. Instrum. Methods Phys. Research. A. 1989, v.274, p.415-418.
56. C.-E.Richter, M.Trapp. Atomic and cluster ion emission from silicon in secondary-ion mass spectrometry. I.  $\text{Si}_n$  and  $\text{Si}_n\text{O}_r$  ions. Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc. 1981, v.38, N1, p.21-33.
57. W.V.Ligon, S.B.Dorn. The analysis of inorganic anions from liquid solutions using cationic surfactants and negative secondary ion mass spectrometry. Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc. 1985, v.63, N2/3, p.315-324.
58. C.Javanaud, J.Eagles. Fast atom bombardment mass spectrometry of salts. Org. Mass Spectr. 1983, v.18, N3, p.93-98.
59. F.Honda, G.M.Lancaster, Y.Fukuda, J.W.Rabalais. SIMS study of the mechanism of cluster formation during bombardment of alkali halides. J. Chem. Phys. 1978, v.69, N11, p.4931-4937.

metry Reviews. 1986, v.5, N4, p.467-519

61. B.A.Thomson, J.V.Iribarne. Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure. J. Chem. Phys. 1979, v.71, N11, p.4451-4463.
62. M.L.Alexandrov, L.N.Gall, N.V.Krasnov, V.I.Nikolaev, V.A.Pavlenko, V.A.Shkurov. On the working characteristics of an ion source with elektrohydrodynamic introduction of liquids into the mass spektrometr. Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. 1983, v.54, N1/2, p.231-235.
63. B.Nees, R.Schmidt, C.Schoppmann, H.Voit. Mass spectra of organic and inorganic samples using spontaneuos desorption mass spectrometry. Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc. 1989, v.94, N3, p.305-319.
64. K.K.Murray, T.M.Miller, D.G.Leopold, W.C.Lineberger. Laser photoelectron spectroscopy of the formyl anion. J. Chem. Phys. 1986, v.84, N5, p.2520-2525.
65. R.G.Keesee, N.Lee, A.W.Castleman. Properties of clusters in the gas phase. V. Complexes of neutral molecules onto negative ions. J. Chem. Phys. 1980, v.73, N5, p.2195-2202.
66. D.L.Bricker, D.H.Russell. A study of the ion-molecule reactions of the  $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$  anion with oxygen. J. Amer. Chem. Soc. 1987, v.109, N13, p.3910-3916.
67. K.Lane, L.Sallans, R.R.Squires. Reaction of transition-metal carbonyl anions with dioxygen in the gas phase. J. Amer. Chem. Soc. 1984, v.106, N9, p.2719-2721.
68. R.R.Squires, K.R.Lane. Nucleophilic addition reaction of negative ions with organometalic complexes in the gas phase. In: Gas phase inorganic chemistry. Ed. by D.H.Russell. 1989, New York, Plenum Press, p.43-88.
69. R.R.Squires. Gas-phase transition-metal negative ion chemist-

70. A.A.Viggiano, J.F.Paulson, F.Dale, M.Kenchman. Negative ion chemistry of triflic anhydride in the gas phase and the electron affinity of  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ . J. Phys. Chem. 1987, v.91, N11, p.3031-3032.
71. W.J.Miller. The use of flames as media for the study of ion-molecule thermochemistry. NBS Spec. Publ. 561, 1978, v.1, p.443-456.
72. J.M.Goodings, D.K.Bohme, K.Elguindi, A.Fox. Sulphur anion chemistry in hydrocarbon flames with  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{OCS}$ , and  $\text{SO}_2$  additives. Can. J. Chem. 1986, v.64, N4, p.689-694.
73. J.M.Goodings, K.Elguindi, D.K.Bohme. Sulphurous negative ions in a fuel-rich,  $\text{CH}_4\text{-O}_2$  flame with  $\text{OCS}$  additive. Can. J. Chem. 1983, v.61, N8, p.1703-1711.
74. N.S.Karellas, J.M.Goodings. Mass-spectrometric investigation of the anions and cations in a hydrocarbon flame doped with sulphur/fluorine additives. Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 1989, v.87, N2, p.187-207.
75. J.M.Goodings, N.S.Karellas, C.S.Hassanali. Comparison of electron scavengers in hydrocarbon flame: anion formation with  $\text{SF}_6$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{Cl}$  additives. Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 1989, v.89, N2/3, p.205-226.
76. N.S.Karellas, C.S.Hassanali, J.M.Goodings. The halogens as electron scavengers in hydrocarbon flames. Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 1989, v.93, N1/2, p.115-120.
77. О. М. Вовк, Е. Б. Рудный, Л. Н. Сидоров. Отрицательные ионы в насыщенном паре сульфатов щелочных металлов. Деп. в ВИНТИ, N6912-В87, 1987 г., от 15.04.87.
78. М. Ф. Бутман. Масс-спектрометрическое исследование ионной компоненты в парах гидроксидов щелочных металлов методом ИМР. Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. Иваново, ИХТИ, 1985

Conference on high temperature sciences related to open-cycle, coal-fired MHD systems, Report N ANL-77-21, p.67-73, Argonne National Laboratory, April 1977.

80. M.J.Travers, D.C.Cowles, G.B.Ellison. Reinvestigation of the electron affinities of  $O_2$  and NO. Chem. Phys. Let. 1989, v.164, N5, p.449-455.
81. J.V.Coe, J.T.Snodgrass, C.B.Freidhoff, K.M.McHugh, K.H.Bowen. Photoelectron spectroscopy of the negative ion  $SeO^-$ . J. Chem. Phys. 1986, v.84, N2, p.618-625.
82. J.T.Snodgrass, J.V.Coe, C.B.Freidhoff, K.M.McHugh, K.H.Bowen. On the photodetachment of  $(SO_2)_2^-$ . J. Chem. Phys. 1988, v.88, N12, p.8014-8016.
83. C.B.Freidhoff, J.V.Coe, J.T.Snodgrass, K.M.McHugh, K.H.Bowen. Negative ion photodetachment spectroscopy of  $TeO^-$ . Chem. Phys. Let. 1986, v.124, N3, p.268-273.
84. J.T.Snodgrass, J.V.Coe, K.M.McHugh, C.B.Freidhoff, K.H.Bowen. Photoelectron spectroscopy of selenium- and tellurium-containing negative ions:  $SeO_2^-$ ,  $Se_2^-$ , and  $Te_2^-$ . J. Phys. Chem. 1989, v.93, N4, p.1249-1254.
85. S.T.Arnold, J.G.Eaton, D.Patel-Histra, H.W.Sarkas, K.H.Bowen. Continuous beam photoelectron spectroscopy of cluster anions. In: Ion and cluster ion spectroscopy and structure. Ed. by J.P.Maier.1989.
86. L.A.Posey, M.A.Johnson. Pulsed photoelectron spectroscopy of negative cluster ions: Isolation of three distinguishable forms of  $N_2O_2^-$ . J.Chem. Phys. 1988, v.88, N9, p.5383-5395.
87. J.V.Coe, J.T.Snodgrass, C.B.Freidhoff, K.M.McHugh, K.H.Bowen. Photoelectron spectroscopy of the negative cluster ions  $NO^-(N_2O)_{n=1,2}$ . J. Chem. Phys. 1987, v.87, N8, p.4302-4308.
88. И. В. Сидорова, Л. Н. Горохов. Масс-спектрометрическое изучение

Энтальпия образования  $\text{CsVO}_2(\kappa)$ . Теплофиз. Выс. Темп. 1987, т. 25, №6, с. 1100-1106.

89. E.T. Turkdogan. Physicochemical properties of molten slags and gasses. The Metals Society. London. 1983, 516p.
90. T. Oishi, Y. Tobiyama, K. Tanabe, K. Ono. Activities of Co-Ni and CoO-NiO solid solutions at 1273 K. J. Japan Inst. Metals, 1984, v. 84, N5, p. 549-553.
91. A. Paul. Activity of nickel oxide in alkali borate melts. J. Materials Sci. 1975, v. 10, N3, p. 422-426.
92. Y. Shirane, S. Nabika, S. Sakamoto, I. Nakashima. Activity measurements in the oxide solid solutions of NiO-MgO and NiO-MgO-SiO<sub>2</sub> systems in the temperature range between 1073 and 1273 K. Int. J. Mineral. Process. 1987, v. 19, N1-4, p. 237-251.
93. H. Yanruo, H. Daomin, D.A.R. Kay. The use of Na<sup>β</sup>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for studying thermodynamics of silicate melts. in: Proceedings of the international seminar on solid state ionic devices. 18-23 July, 1988, Singapore.
94. S. Seetharaman, K.P. Abraham. Thermodynamic properties of oxide system. In: Solid electrolyte and their application. Ed by E.C. Subbarao. NY. 1980, p. 127-163.
95. H.S. Ray. Physicochemical properties of some silicate melts. II. Thermodynamic properties. Indian. J. Technol. 1969, v. 7, N6, p. 188-194.
96. T. Arato, M. Tokuda, M. Ohtani. Activity and stability measurements of nickel (II) oxide in the melts of sodium oxide in the melts of sodium oxide - boron oxide - nickel (II) oxide by EMF method. Nippon Kinzoku Gakkaishi. 1980, v. 44, N7, p. 823-828.
97. L.N. Sidorov, M.V. Korobov. Mass Spectrometric Determination of Activity in Molten Salt Mixtures. Mass spectroscopy, 1981, v. 29, N3, p. 199-219.



- silicate melts by Knudsen cell mass spectrometry. I. The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, v.116, N11, p.2269-2278.
99. D.G.Fraser, W.Rammensee, R.H.Jones. The mixing properties of melts in the system  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  determined by Knudsen cell mass spectrometry. *Bull. Mineral.* 1983, v.106, N1-2, p.111-117.
100. D.G.Fraser, Y.Bottinga. The mixing properties of melts and glasses in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ : Comparison of experimental data obtained by Knudsen cell mass spectrometry and solution calorimetry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, v.49, N6, p.1377-1381.
101. G.R.Belton, U.V.Choudary, D.R.Gaskell. Thermodynamics of mixing in molten sodium - potassium silicates. *Phys. Chem. Process Metall: Richardson Conf. Pap. London*, 1974, p.247-253.
- 102 U.V.Choudary, D.R.Gaskell, G.R.Belton. Thermodynamics of mixing in molten sodium - potassium silicates at  $1100^\circ\text{C}$ : The effect of calcium oxide addition. *Metall. Trans. B.* 1977, v.8, N1, p.67-71.
103. M.Kowalska, K.Scudlarski. The thermodynamic activity of  $\text{SiO}_2$  in  $\{x_1\text{Cu}_2\text{O}+x_2\text{K}_2\text{O}+(1-x_1-x_2)\text{SiO}_2\}(l)$  at 1373 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 1986, v.18, N10, p.997-1002.
104. B.Chastel, C.Bergman, J.Roges, J.-C.Mathieu. Excess thermodynamic functions in ternary  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  melts by Knudsen cell mass spectrometry. *Chem. Geology*, 1987, v.62, N1-2, p.19-20.
105. C.Wagner. The evaluation of the equilibria of displacement reaction involving slags. *Metall. Trans. B.* 1975, v.6, N3, p.395-398.
106. C.Morley. The formation and destruction of hydrogen cyanide

- pressure flames. *Combust. Flames*, 1976, v.27, N2, p.189-204.
107. О. М. Вовк. Ионно-молекулярные равновесия с участием газофазных кислородсодержащих отрицательных ионов. Дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук. М., МГУ, 1988, 188 с.
108. T.H.Etcell, S.N.Flengas. The electrical properties of solid oxide electrolytes. *Chem. Rev.* 1970, v.70, N3, p.339-376.
109. D.J.Young, F.Gesmundo. Solution thermodynamics for nonstoichiometric metal oxides. *High Temp. - High Pres.* 1988, v.20, N1, p.1-8.
110. D.J.Yong, F.Viani, F.Gesmundo. Effect of the deviation from stoichiometry on the activity of pure oxides and of oxide solid solution. *J. Phys. Chem. Solids*, 1989, v.50, N4, p.415-421.
111. R.Dieckmann. Cobaltous oxide point defect structure and non-stoichiometry. Electrical conductivity, cobalt tracer diffusion. *Z. Phys. Chem. (Munich)*. 1977, v.107, N2, p.189-210. Цит. по J.Novothy, M.Rekas. Defect structure of cobalt monoxide: I. The ideal defect model. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, v.72, N7, p.1199-1207.
112. R.Dieckmann. Defects and cation diffusion in magnetite (IV): Nonstoichiometry and point defect structure of magnetite ( $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ). *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1982, v.86, N2, p.112-118.
113. M.Keller, R.Dieckmann. Defect structure and transport properties of manganese oxide: I. The nonstoichiometry of manganosite ( $\text{Mn}_{1-\Delta}\text{O}$ ). *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1985, v.89, N8, p.883-893.
114. А. Л. Робацкий, С. Э. Томберг, М. М. Китаин, И. А. Васильева. Симметричная модель нестехиометрических соединений с частично упорядоченными дефектами. 111. Системы с узкими областями гомо-

- Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, 1988, т.29, N5, с.466-471.
115. I.A.Vasil'eva, I.S.Sukhushina. Partial and integral thermodynamic properties of non-stoichiometric vanadium sesquioxide. *J. Chem. Thermodynamics*, 1975, v.7, N1, p.5-12.
116. Масс-спектрометр МХ-1303. Описание инстукция по монтажу и эксплуатации. М., Внешторгиздат, 1965, 157 с.
117. L.N.Sidorov, M.I.Nikitin, E.V.Skokan, I.D.Sorokin. Mass spectrometric determination of enthalpies of dissociation of gaseous complex fluorides into neutral and charged particles. II. Heat of formation of  $AlF_4^-$  and  $KF_2^-$ . *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* 1980, v.35, N3/4, p.203-214.
118. И. Л. Рогельберг, В. М. Бейлин. Сплавы для термопар. М., Metallurgia, 1983, 359 с.
119. Преобразователи термоэлектрические. Градуировочные таблицы. ГОСТ 3044-77, М., ГКС СМ СССР.
120. Масс-спектрометр МХ-1302. М., Машинприборинторг, 1962, 93 с.
121. Е. Б. Рудный. Определение энтальпий образования анионов некоторых кислородсодержащих неорганических кислот в газовой фазе. Дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук. М., МГУ, 1985, 168 с.
122. L.N.Sidorov, I.D.Sorokin, M.I.Nikitin, E.V.Skokan. Effusion method for determening the electron affinity and heat of negative ions. *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* 1981, v.39, N3, p.311-325.
123. Л. Н. Горохов, А. В. Гусаров. Ионно-молекулярные реакции в парах неорганических соединений. В кн.: Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения. М., Институт химической физики, 1979, с.91-107.
124. М. И. Никитин. Масс-спектрометрическое определение энтальпий диссоциации комплексных молекул  $MAlF_4$  и  $MScF_4$  на нейтральные

наук. М., МГУ, 1981 с.

125. I.A.Vasil'eva, I.A.Sukhushina, R.F.Balabaeva. Thermodynamic properties of  $V_nO_{2n-1}$  (n=4 to 9) at high temperature and at 298.15 K. J. Chem. Thermodynamics, 1975, v.7, N4, p.319-328.
126. Г.Шеффе. Дисперсионный анализ. М. Наука. 1980, 512с.
127. JANAF Thermochemical Tables. Second edition. Washington, D.C., 1971.
128. J.W.Hastie, D.W.Bonnell. A predictive phase equilibrium model for multicomponent oxide mixtures. Part II. High Temp. Sci. 1985, v.19, N3, p.275-306.
129. Л. В. Гурвич. ИВТАНТЕРМО - автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ. Вестн. АН СССР, 1983, N 3, с.54.
130. R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelly. Selected values of the thermodynamic properties of elements. Metals Park, Ohio, 1973.
131. A.Loewenschuss, Y.Marcus. Standard thermodynamic functions of gaseous polyatomic ions at 100 - 1000 K. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1987, v.16, N1, p.61-89.
132. A.Loewenschuss, Y.Marcus. The entropies of polyatomic gaseous ions. Chem. Rev. 1984, v.84, N2, p.89-115.
133. R.M.Lamoreaux, D.L.Hildenbrand. High temperature vaporization behavior of oxides. I. Alkali metal binary oxides. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984, v.13, N1, p.151-173.
134. J.B.Pedley, E.M.Marshall. Thermochemical data for gaseous monoxides. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1983, v.12, N4, p.967-1031.
135. M.R.A.Blomberg, P.E.M.Siegbahn, A.Strich. A theoretical study of the interaction between nickel and oxygen. Chem. Phys. 1985, v.97, N2-3, p.287-301.

complexes of nickel, palladium, and platinum,  $M(O_2)$  and  $(O_2)M(O_2)$ , in low temperature matrix. Can. J. Chem. 1973, v.51, N16, p.2722-2736.

137. Л. В. Серебрянников, А. А. Мальцев. ИК-спектры продуктов реакции  $Ni + O_2$  в матрице из аргона. Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 2, Химия, 1985, т.26, N5, с.464-466.
138. К. С. Краснов. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979, 446с.
139. L.L.Lohr. An ab initio characterization of the gaseous diphosphorus oxides  $P_2O_x$  ( $x = 1-5$ ). J. Phys. Chem. 1990, v.94, N5, p.1807-1811.
140. R.Withnall R., L.Andrews. Infrared spectra of oxygen atom-phosphine reaction products trapped in solid argon. J. Phys. Chem. 1988, v.92, N16, p.4610-4619.
141. L.L.Lohr, R.C.Boehm. Ab initio study of the gaseous oxyacids of phosphorus, their conjugate bases, and their corresponding neutral radicals. J. Phys. Chem. 1987, v.91, N12, p.3203-3207.
142. D.L.Hildenbrand. Equilibrium measurements as a source of entropies and molecular constant information. Pure Appl. Chem. 1988, v.60, N3, p.303-307.
143. C.B.Alcock, C.W.Hooper. Thermodynamics of the gaseous oxides of the platinum-group metals. Proc. Roy. Soc. 1960, v.254, N1279, p.551-561.
144. H.Schafer, A.Tebben. Gleichgewichtsmessungen im system platin-sauerstoff gasformiges platindioxyd. Z. Anorgan. Allgem. Chem. 1960, B.304, N5/6, p.317-321.
145. C.A.Krier, R.I.Jaffee. Oxidation of the platinum-group metals. J. Less-Com. Met. 1963, v.5, N5, p.411-431.
146. C.C.Fryburg, H.M.Petrus. Kinetics of the oxidation of pla-

147. J.H.Norman, H.G.Staley, W.E.Bell. Mass spectrometric Knudsen cell study of the gaseous oxides of platinum. J. Phys. Chem. 1967, v.71, N11, p.3686-3689.
148. A.Olivei. Methods for studing oxygen-platinum metals interactions. J. Less-Com. Met. 1972, v.29, N1, p.11-23.
149. Термические константы веществ. Справочник в 10 томах. Под ред. В.П.Глушко. М. ВИНТИ, 1963 - 1982 гг.
150. I.Barin, D.Knacke, O.Kubaschewski. Thermochemical properties of inorganic substances. 1971 and supplement 1977.
151. A.Kotlar, P.Gerdanian, M.Dode. Determination des pressions particless d'oxygene en equilibre avec les oxydes non-stoechiometriques du systeme U-O paur  $1050^{\circ}\text{C} < \theta < 1150^{\circ}$  et  $2.19 < O/U < 2.63$ . J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol. 1967, v.64, N7-8, p.1130-1144.
152. H.Davies, W.W.Smelzter. Oxygen and metal activities of the chromium-nickel-oxygen system between  $900^{\circ}$  and  $1000^{\circ}\text{C}$ . J. Electrochem. Soc. 1974, v.121, N 4, p.543-549.
153. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Отв. ред. Ф.Я.Галахов. Л.: Наука, 1988, Вып. 5, т.4, 346 с.
154. A.Petric, K.T.Jacob. Thermodynamic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{FeV}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  spinel solid solutions. J. Amer. Ceram. Soc. 1982, v.65, N2, p.117-123.
155. Е. Б. Рудный. Определение энтальпий реакций из констант равновесия. Второй закон или третий? В кн.: Расш. тез. докл. V Всесоюзной школы "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий". Новосибирск, 28.01.85 - 01.02.85, ч.1, с.105-109.
156. Е.В.Рудный, L.N.Sidirov, L.A.Kalugina, G.A.Semenov. Heterolytic dissociation of potassium chromate in the gas phase and the electron affinity of chromium oxides. Int. J.

157. W.J.Miller. Electron attachment and compound formation in flames. V. Negative ion formation in flames containing chromium and potassium. J. Chem. Phys. 1972, v.57, N6, p.2354-2358.
158. H.Hotop, W.C.Lineberger. Binding energies in atomic negative ions. II. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1985, v.14, N3, p.731-750.
159. D.B.Jacobson, B.S.Freiser. Transition metal cluster ions in the gas phase. Oxide chemistry of dimeric and trimeric clusters containing iron and cobalt. J. Am. Chem. Soc. 1986, v.108, N1, p.27-30.
160. О. В. Болтали́на. Определе́ние термо́динамических свойств газооб-  
разных фторидов 3d-эле́ментов и их отрицательных ионов методов  
ИМР. Дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук. М., МГУ,  
1989 г.
161. D.K.Gupta, R.A.Rapp. The solubilities of NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and ternary oxides in fused Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 1200 K. J. Electrochem. Soc. 1980, v.127, N 10, p.2194-2202.
162. A.D.Pelton, H.Schmalzried, J.Stider. Computer-assisted analysis and calculation of phase-diagrams of the Fe-Cr-O, Fe-Ni-O and Cr-Ni-O systems. J. Phys. Chem. Solids, 1979, v.40, N 12, p.1103-1122.
163. N.Kemori, I.Katayama, Z.Kozuka. Chemical potential and solubility of oxygen in Ni(s,l) equilibrated with both NiO(s) and NiX<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s) [X=Al,Ga]. Trans. J. Inst. Met. 1980, v.21, N 5, p.285-292.
164. H.Schmalzried. Zur Messung der freien reactionsenthalpie bei der bildung von spinellphasen aus einreloxyden mit hilfe galvanischer festkoperketten. Z. Phys. Chem. Neue Folge, 1960, v.25, N 3/4, p.178-192.

- гальванических ячеек с твердым электролитом выше  $1100^{\circ}\text{C}$ . Термодинамические свойства хромита никеля. Электрохимия, 1965, т.1, N8, с.933-940.
166. В. А. Левицкий, С. Г. Попов, Я. И. Герасимов. Исследования в области термодинамики сложных оксидов на основе металлов подгруппы железа. В сб. Физическая химия окислов металлов. Под. ред. В. Ф. Балакирева. М., Наука, 1981.
167. J.D.Tretjakow, H.Schmalzried. Zur thermodynamik von spinelphasen. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1965, v.69, N 5, p.396-402.
168. J.Deren, A.Kozlowsk, G.Rog. Changes of emf of solid galvanic cell in course of  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ -spinel formation. Roczn. Chem. 1974, v.48, N1, p.87-94.
169. W.Kunmann, D.B.Rogers, A.Wold. The use of  $\text{CO-CO}_2$  atmospheres for the preparation and free energy determination of several oxide systems. J. Phys. Chem. Solids. 1963, v.24, N 12, p.1535-1538.
170. Л. М. Ленев, И. А. Новохатский. Исследование термодинамических свойств хромитов кобальта и никеля. Журн. Физ. Хим. 1966, т.40, N9, с.2030-2035.
171. F.Muller, O.J.Kleppa. Thermodynamics of formation of chromite spinels. J. Inorg. Nucl. Chem. 1973, v.35, N 8, p.2673-2678.
172. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева, А. И. Бойкова. Диаграммы состояния силикатных систем. Л., Наука, 1972, вып. 3, 447 с.
173. F.C.Kracek. The ternary system,  $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$ . J. Phys. Chem. 1932, v.36, N8, p.2529-2542.
174. V.Piacente, J.Matousek. Mass spectrometric determination of sodium partial pressures over the system  $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$ . Silikaty, 1973, с.4, p.269-279.