

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И АТОМИЗАЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ ОКСИДОВ РЕНИЯ

Е.К. Казенас, Н.А. Андреева, Г.К. Астахова, В.А. Волченкова, О.А. Овчинникова, Т.Н. Пенкина, В.Б. Смирнова, А.А. Фомина

АННОТАЦИЯ

На основе экспериментальных данных по испарению ReO_2 и ReO_3 методом масс-спектрометрии исследованы состав и давления пара и определены энтальпии образования и атомизации газообразных оксидов рения $\text{ReO}_{3(\text{r})}$ и $\text{Re}_2\text{O}_{7(\text{r})}$.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА, ОКСИДЫ РЕНИЯ, ЭНТАЛЬПИИ АТОМИЗАЦИИ И
ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ОКСИДОВ

ENTHALPY OF FORMATION AND ATOMIZATION OF GASEOUS RHENIUM OXIDES

E.K. Kazenas, N.A. Andreeva, G.K. Astakhova, V.A. Volchenkova, O.A. Ovchinnikova, T.N. Penkina, V.B. Smirnova, A.A. Fomina

ABSTRACT

On the basis of experimental data on the evaporation of ReO_2 and ReO_3 by mass spectrometry, the composition and vapor pressures were investigated and the enthalpies of formation and atomization of gaseous rhenium oxides $\text{ReO}_{3(\text{g})}$ and $\text{Re}_2\text{O}_{7(\text{g})}$ were determined.

KEYWORDS

PRESSURE AND COMPOSITION OF VAPOR, RHENIUM OXIDES, ENTHALPIES OF
ATOMIZATION AND FORMATION OF GASEOUS OXIDES

ВВЕДЕНИЕ

Общее давление пара над оксидами рения Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2 определено (табл. 1, рис. 1) в работах [1-4, 6, 7, 10, 13-17, 26], состав пара в работах [8, 9, 11, 12, 14, 16, 20], а парциальные давления над ReO_3 и ReO_2 только в наших работах [12, 20]. Гетерогенные равновесия в Re-O системах изучены в работе [27].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование испарения оксидов рения проводились различными методами, названия которых и экспериментальные результаты по давлению пара приведены в таблице 1. Нами использовался метод высокотемпературной масс-спектрометрии при испарении оксидов рения из кварцевых эффузионных камер.

Таблица 1.

Уравнения температурных зависимостей давления пара над оксидами рения (Re_2O_7 , ReO_3 , ReO_2) (атм).

$\lg P = -A/T + B$			
Т, К	А	В	Литература, метод, год
Над Re_2O_7 , Р (общ)			
503-568	7218	11,96	[1], статический, 1932
573-633	3920	6,17	
490-573	7320	12,12	[2], статический, 1952
573-627	3868	6,11	
413-478	6775	10,79	[6], потока, 1964
620-720	3487	5,52	[10], точек кипения, 1969
327-463	7440	12,35	[14], масс-спектрометрический, 1973
470-600	6416	10,14	[13], гравиметрии, 1973
498-588	7065	11,51	[17], статический, 1985
588-630	3810	5,96	
Над ReO_3			
513-713 Р(общ)	4966	4,87	[3], потока, 1958
598-693 Р(общ)	10882	12,28	[4], Кнудсена, 1961
570-700 Р(Re_2O_7)	11913	12,57	[9], масс-спектрометрический, 1968
570-700 Р(Re_2O_7)	10600	11,61	[12, 20, 25], масс-спектрометрический, Кнудсена, 1969, 1987
Р(ReO_3)	11900	13,34	
Р(HReO_4)	7700	6,29	
640-800 Р(общ)	11984	12,58	[15], потока, 1973
673-810 Р(общ)	11220	13,74	[17], статический, 1985
Над ReO_2			
753-933 Р(общ)	4742	2,47	[3], потока, 1958
923-1058 Р(общ)	14347	8,77	[4], Кнудсена, 1961
961-1087 Р(Re_2O_7) над $\text{ReO}_2 + \text{Re}$	20447	14,44	[9], масс-спектрометрический, 1968
970-1050 Р(Re_2O_7)	18000	12,42	[12, 20, 25], масс-спектрометрический, Кнудсена, 1969, 1987
Р(ReO_3)	16450	10,58	

P(HReO ₄)	11350	5,18	
1000-1100 P(общ) над ReO ₂ +Re	21450	13,51	[15], потока, 1973
1000-1100 P(общ)	20200	15,11	[17], статический, 1985

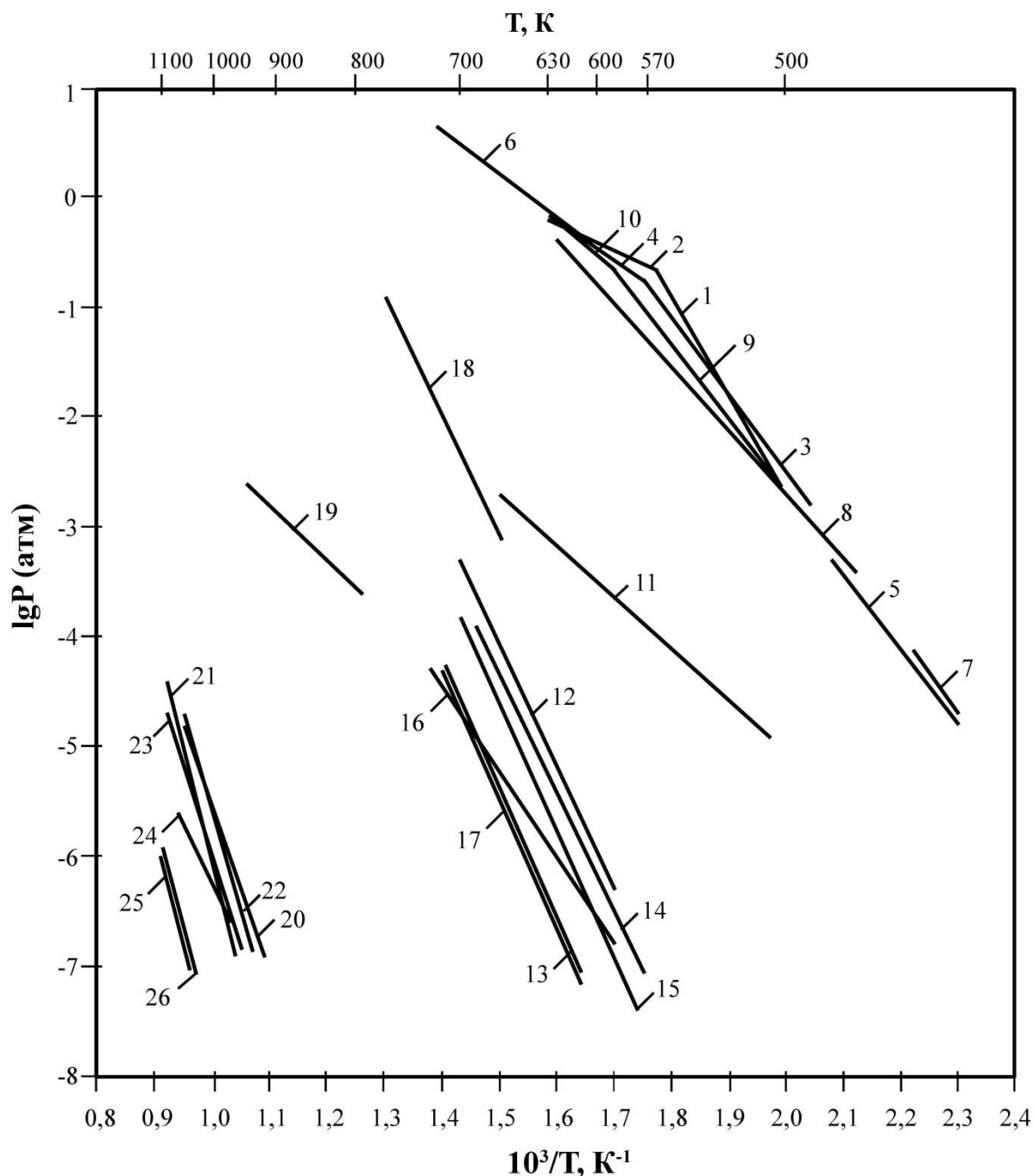


Рис. 1. Температурная зависимость давления пара над оксидами рения:
над Re₂O₇

1- P(общ) [1], 2- P(общ) [1], 3- P(общ) [2], 4- P(общ) [2], 5- P(общ) [5], 6- P(общ) [10], 7- P(общ) [14], 8- P(общ) [13], 9- P(общ) [17], 10- P(общ) [17];

- над ReO_3
- 11- P(общ) [3], 12- P(общ) [4], 13- P(Re_2O_7) [9], 14- P(Re_2O_7) [12, 24], 15- P(ReO_3) [12, 24], 16- P(HReO_4) [12, 24], 17- P(Re_2O_7) [15], 18- P(общ) [17];
- над ReO_2
- 19- P(общ) [3], 20- P(общ) [4], 21- P(Re_2O_7) [9], 22- P(Re_2O_7) [12, 24], 23- P(ReO_3) [12, 24], 24- P(HReO_4) [12, 24], 25- P(общ) [15], 26- P(общ) [17]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показано, что испарения оксидов рения протекают по реакциям 1, 2, 3, 4 (табл. 2). В таблице 2 приведены реакции испарения оксидов $\text{ReO}_3(\text{т})$ и $\text{ReO}_2(\text{т})$ и их энтальпии, полученные с помощью III закона термодинамики.

Таблица 2.

Энтальпии реакций диссоциации $\text{ReO}_3(\text{т})$ и $\text{ReO}_2(\text{т})$ [12, 20]

	Реакции	T, K	ΔH°_0 , кДж/моль
1	$3 \text{ReO}_{3(\text{т})} = \text{ReO}_{2(\text{т})} + \text{Re}_2\text{O}_{7(\text{г})}$	570-650	189,86
2	$\text{ReO}_{3(\text{т})} = \text{ReO}_{3(\text{г})}$	570-650	190,57
3	$7/2 \text{ReO}_{2(\text{т})} = 3/2 \text{Re}_{(\text{т})} + \text{Re}_2\text{O}_{7(\text{г})}$	970-1050	350,04
4	$3/2 \text{ReO}_{2(\text{т})} = 1/2 \text{Re}_{(\text{т})} + \text{ReO}_{3(\text{г})}$	970-1050	325,16

Используя по нашим данным энтальпии реакций 1, 2, 3, 4 (табл. 2) и средние величины энтальпий образования твердых оксидов рения (табл. 3) реакции 5, 6, 7, получаем энтальпии образования газообразных оксидов рения (реакции 8, 9) ($\text{ReO}_3(\text{г})$, $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{г})$), приведенные в таблице 4.

Таблица 3.

Термодинамические данные для образования из элементов твердых оксидов рения ($\Delta H_{\text{f},0}$, кДж/моль ± 20)

Литература	[21]	[9]	[19]	[22]	[18]	[17]	Среднее	
Год	1965	1968	1971	1974	1976	1985		
Реакции								
5	$\text{Re}_{(\text{т})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{ReO}_{3(\text{т})}$	610,3	588,1	-	592,3	588,5	-	594,8
6	$\text{Re}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{ReO}_{2(\text{т})}$	432,2	429,7	446,9	451,1	448,5	446,0	442,4
7	$2 \text{Re}_{(\text{т})} + 7/2 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{Re}_2\text{O}_{7(\text{г})}$	1240,2	-	-	1270,7	1261,9	-	1257,4

Таблица 4.

Энтальпии образования газообразных оксидов рения ($\text{Re}_2\text{O}_7(\text{г})$, $\text{ReO}_3(\text{г})$)

	Реакции	$-\Delta H_{\text{f},0}$, кДж/моль		
		По реакции (1)	По реакции (3)	Средняя
8	$2 \text{Re}_{(\text{т})} + 7/2 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{Re}_2\text{O}_{7(\text{г})}$	1152,14	1198,36	1175,25
		По реакции (2)	По реакции (4)	Средняя
9	$\text{Re}_{(\text{т})} + 3/2 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{ReO}_{3(\text{г})}$	404,23	338,4	371,32

Используя наши экспериментальные результаты по энтальпиям реакций 1, 2, 3, 4, и средние энтальпии образования твердых оксидов рения $\text{ReO}_2(\text{т})$, $\text{ReO}_3(\text{т})$ (табл. 3), а также энтальпию сублимации рения $\text{Re}_{(\text{т})}$ $\Delta H_{\text{с},0}(\text{Re}_{(\text{т})}) = 773,2$ кДж/моль [23] и диссоциации кислорода $D_0(\text{O}_{2(\text{г})}) = 493,57$ кДж/моль [24], получаем энтальпии атомизации молекул $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{г})$ и $\text{ReO}_3(\text{г})$, приведенные в таблице 5 (реакции 10, 11).

Таблица 5.

Энтальпии атомизации молекул $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{r})$ и $\text{ReO}_3(\text{r})$

	Реакции	$-\Delta H_{\text{at},0}$, кДж/моль		
		По реакции (1)	По реакции (3)	Средняя
10	$\text{Re}_2\text{O}_7(\text{r})=2 \text{Re}(\text{r})+7 \text{O}(\text{r})$	4426,78	4471,31	4449,01
		По реакции (2)	По реакции (4)	Средняя
11	$\text{ReO}_3(\text{r})=\text{Re}(\text{r})+3 \text{O}(\text{r})$	1914,44	1864,28	1889,36

Компьютерные расчеты процессов потери энергии в рамках предложенных моделей рождения вихрей достаточно хорошо коррелирует с экспериментальным поведением затухания свободных колебаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе наших [12] экспериментальных данных по парциальным давлениям молекул $\text{ReO}_3(\text{r})$ и $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{r})$ над $\text{ReO}_3(\text{r})$ и $\text{ReO}_2(\text{r})$ и энтальпиям реакций 1, 2, 3, 4 диссоциации (табл. 2) и литературных данных по энтальпиям образования $\text{ReO}_3(\text{r})$, $\text{ReO}_2(\text{r})$, $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{r})$ определены энтальпии образования и атомизации газообразных молекул $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{r})$ и $\text{ReO}_3(\text{r})$.

ЛИТЕРАТУРА

- Ogawa E. Vapor pressure of rhenium heptoxide, vapor pressure and dissociation pressure of rhenium octoxide. Bull. of the Chem. Soc. Of Japan. V. 7, August 1932. P. 265-273.
- Smith W.T., Line L.E., Bell W.A. The vapor pressures of rhenium heptoxide and perrhenic acid // J. Amer. Chem Soc. 1952. V. 74, № 19. P. 4965-4968.
- Будон В.Д., Цефт А.Л. Упругость пара низших окислов рения. Изв. АН КазССР. Сер. металлургическая. 1958. Вып. 3. С. 49-52.
- Деев В.И., Смирнов В.И. Давление насыщенного пара дисульфида, двуокиси и трехокиси рения. Докл. АН СССР. 1961. Т. 140. № 4. С. 822-825.
- Studier M.H. Gaseous oxides of rhenium. J.Phys. Chem. 1963. V. 66, № 1. P. 189-192.
- Glemser O., Miller A., Stocker U. Dampdrucke von SeO_2 , CrO_3 and Re_2O_7 . Z. Anorg. and Allgem. Chem. 1964. V. 333, № 1/3. P. 25-29.
- Glemser O., Miller A., Schwarzkopfh H. Gasformige Hydroxide. 9. Uber ein gasformige hydroxide des rheniums. Z. Anorg. and Allgem. Chem. 1965. V. 334, № 1/2 P. 21-24.
- Семенов Г.А., Овчинников В.К. О составе пара над окислами рения. Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. № 9. С. 1517-1520.
- Battles J.E., Gundersen G.E., Edwards R.K. Mass-spectrometric study of the rhenium oxygen system // J.Phys. Chem. 1968. V. 72, № 12. P. 3963-3966.
- Нисельсон Л.А., Николаев Р.К., Василевская И.И., Васильева А.Г. Некоторые свойства семиокиси рения. Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14, № 5. С. 1136-1138.
- Семенов Г.А., Щелкова Е.К. Масс-спектрометрическое исследование образования газообразных окислов и гидроокисей рения. Вести. ЛГУ. 1969. № 16. С. 111-114.
- Казенас Е.К., Чижиков Д.М., Цветков Ю.В. Масс-спектрометрическое исследование состава и давления пара окислов рения. Исследование процессов в металлургии цветных и редких металлов. М.: Наука, 1969. С. 30-34.
- Martens Von H., Ziegenbalg S. Oxydations untersuchungen an rhenimpulver der Re_2O_7 -dampfdruck. Z. Anorg. Allg. Chem. 1973. V. 401, P. 145-157.
- Skinner Harry B. and Searcy Alan W. Mass Spectrometric Studles of Gaseous Oxides of Rhenium. The Journal of Physical Chemistry. 1973. V. 77, № 12. P. 1578-1585.

15. Schafer Von H. Der Chemische Transport von Re, ReO₂, ReO₃ und ReS₂. Z. Anorg. Allg. Chem. 1973. V. 400, P. 253-284.
16. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Овчинников В.К. Масс-спектрометрическое определение энергии связи рений-кислород в молекуле семиоксида рения. Журн. общ. химии. 1975. Т. 45, № 1. С. 65-68.
17. Oppermann H. Gesamtdruckmessungen und Gasphasenzusammensetzung über Re₂O₇, ReO₃ und ReO₂. Z. Anorg. and Allgem. Chem. 1985. V. 523, № 4. P. 135-144.
18. Stuve J.M., Ferrante M.J. Thermodynamic properties of rhenium oxides, 8 to 1400 K // [Washington]: Bureau of Mines, Report of Investigations. 1976. P. 1-15.
19. Franco J.I. and Kleykamp H. Zur Thermodynamik in System Rhenium Sauerstoff (Thermodynamics of the Rhenium-Oxygen System). Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1971. V. 75, P. 934-937.
20. Казенас Е.К., Самойлова И.О., Цветков Ю.В. Масс-спектрометрические исследования процессов испарения и диссоциации оксидов хрома, молибдена, вольфрама, рения. М., деп. в ВИНТИ 29.01.87, № 709-В87. 1987. 67 с.
21. Зефирова А.П. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М. Атомиздат. 1965. 460 с.
22. Глушко В.П. Термические константы веществ. Справочник. М. АН СССР. ИВТАН. 1974. т. VII. 343 с.
23. Hultgren R., Desai R.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K., Wagman D.D. Selected values of the thermodynamic properties of the elements. Ohio: ASM, 1973. 460 p.
24. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Вейц И.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. М.: Наука, 1978-1982. Т. 1. С. 96.
25. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М. URSS. 2008. 474 с.
26. Jia Y., Duan L., Zhang D., Qiao J., Dong G., Wang L., Qiu Y. Low-Temperature Evaporable Re₂O₇: An Efficient p-Dopant for OLEDs. J. Phys. Chem. 2013. V. 117, P. 13763-13769.
27. Shcheglov P.A., Drobot D.V. Heterogeneous Equilibria in the Rhenium-Oxygen System. Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. P. 1819-1823.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Казенас Евгений Константинович - доктор технических наук, главный научный сотрудник (ORCID: 0000-0002-2123-0273). Институт металлургии и материаловедения им. А.А.

Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва. e-mail: ekazenas@imet.ac.ru

Андреева Надежда Александровна - научный сотрудник (ORCID: 0000-0003-2237-1956).

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва. e-mail:andreeva150388@mail.ru

Астахова Галина Константиновна - научный сотрудник. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва. e-mail: gastakhova@imet.ac.ru

Волченкова Валентина Анатольевна - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник (ORCID: 0000-0002-3745-9806). Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва. e-mail: vvolchenkova@imet.ac.ru

Овчинникова Ольга Александровна - старший научный сотрудник (ORCID: 0000-0002-1981-0914). Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва. e-mail: oovchinnikova@imet.ac.ru

Пенкина Татьяна Николаевна - старший научный сотрудник (ORCID: 0000-0002-8201-1998). Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва. e-mail: tpenkina@imet.ac.ru

Смирнова Валентина Борисовна - научный сотрудник (ORCID: 0000-0002-6645-0640). Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва. e-mail: vsmirnova@imet.ac.ru

Фомина Алла Алексеевна - научный сотрудник (ORCID: 0000-0002-8057-4113). Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва. e-mail: afomina@imet.ac.ru