

63. Тищенко И. Г., Полозов Г. И.—Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 6, с. 96.
 64. Koffet J. C., Jung L., Cordier P.—Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, No 12, p. 4324.
 65. Maignan C., Rouessac F.—Bull. Soc. Chim. Fr., 1973, No 4, p. 1454.
 66. Ohashi M., Takahashi T., Inoue S., Sato K.—Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, No 6, p. 1892.
 67. Полозов Г. И., Тищенко И. Г.—Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1978, № 3, с. 62.
 68. Яхонтов Л. Н., Ллушаков Р. Г., Проинна Е. В., Смирнова В. Г.—Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 2, с. 389.
 69. Заявка ФРГ 2747657, 1977; С. А., 1979, v. 91, 123462.
 70. Баленкова Е. С., Горохова М. А.—ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 896.
 71. Arnould J. C., Cossy J.—Pete J. P., Tetrahedron, 1981, v. 37, No 10, p. 1921.
 72. Forchiassin M., Pitacco G., Risaliti A., Russo C., Valentin E.—J. Teterocycl. Chem., 1983, v. 20, No 2, p. 305.
 73. Barbarella G., Pitacco G., Russo C., Valentin E.—Tetrahedron Lett., 1983, v. 24, No 15, p. 1621.

Поступила в редакцию
15.10.83.

НИИ ФХП

УДК 541.11

*А. С. СКОРОПАНОВ, Т. А. КИЗИНА, И. А. БУЛГАК,
Г. С. ПЕТРОВ, А. А. ВЕЧЕР, Н. Л. СИКОРСКАЯ,
Ю. Н. НОВИКОВ, М. Е. ВОЛЬПИН*

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОИСТОГО СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА ПЕРВОЙ СТУПЕНИ С $FeCl_3$

Слоистые соединения графита (ССГ) с хлоридом железа (III) в качестве компонента внедрения являются одними из наиболее изученных представителей этого класса неорганических веществ. Однако литературные сведения относительно особенностей их поведения при нагреве недостаточно полны, а зачастую и противоречивы [1—5]; для ССГ- $FeCl_3$ первой ступени они практически полностью отсутствуют. Информация же такого рода необходима для решения вопросов практического использования материалов при повышенных температурах, кроме того, она дает представление об особенностях межчастичного взаимодействия в веществах. Это диктовало необходимость комплексного исследования свойств I ступени ССГ- $FeCl_3$ в условиях теплового воздействия на него.

Цель настоящей работы — проведение термического анализа (ТА) до 800 К слоистого соединения графита с хлоридом трехвалентного железа состава $C_{7,7}FeCl_3$.

Синтез и идентификация соединения проводились, как и ранее в [1, 5]; $C_{7,7}FeCl_3$ представляет собой ССГ первой ступени с содержанием $FeCl_3$ в 63,7 вес %.

Исследование $C_{7,7}FeCl_3$ выполнялось методами динамической термogrавиметрии (ТГ), количественного дифференциального термического анализа (ДТА), тройного теплового моста с привлечением рентгенофазового (РФА), спектрометрического и спектроскопического анализов. ДТА проводился как и в [6], ТГ осуществлялся на весах Мак-Бена [7], с помощью установки тройного теплового моста [8] выполнялось определение теплоемкости (C_p) в температурном интервале 350—520 К (с ошибкой не более 3 %). Состав твердых остатков после прогрева $C_{7,7}FeCl_3$ анализировался химически (реакции на $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$), с помощью РФА (CuK_{α} -излучение), а также гамма-резонансной спектроскопии; состав газовой атмосферы изучался на время-пролетном масс-спектрометре МСХ-4. Тепловое расширение соединения изучалось с помощью кварцевого dilatометра нашей конструкции, подобной [9].

Опыты выполнялись многократно на порошках $C_{7,7}FeCl_3$ с размерами частиц менее 0,25 мм массой 30 мг при скорости нагрева 1, 3,5, 5 К/мин в вакууме (1,2—1,5 Па). Теплоемкость и термическое расширение ССГ

исследовались в аргоне на образцах цилиндрической формы, которые готовились выдержкой порошка соединения в пресс-форме под давлением 0,1 ГПа в течение 2 мин.

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 1—4.

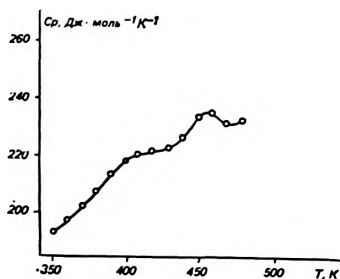
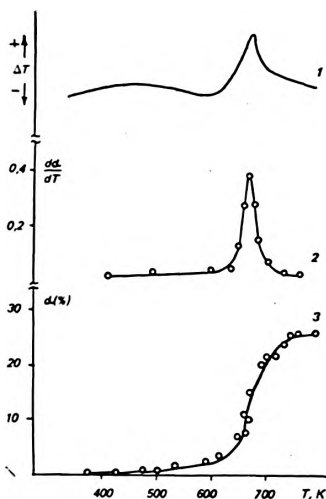


Рис. 1. ДТА (1), ДТГ (2) и ТГ (3) кривые для $C_{7.7}FeCl_3$ в аргоне образцов массой 30 мг с размерами частиц ≤ 0.25 мкм при скорости их нагрева 5 К/мин

Рис. 2. Температурный ход теплоемкости $C_{7.7}FeCl_3$

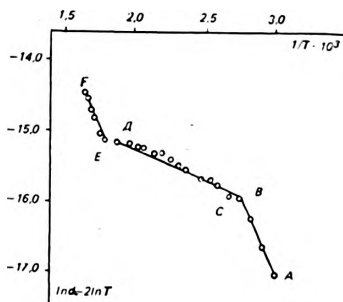
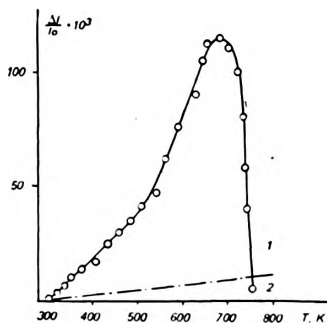


Рис. 3. Термическое расширение в осевом направлении цилиндрических прессованных образцов $C_{7.7}FeCl_3$ (1) и графита (2)

Рис. 4. Типичный вид зависимости $\ln \alpha - 2 \ln T = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для процессов линейного пиролиза слоистого соединения графита с $FeCl_3$ состава $C_{7.7}FeCl_3$ в вакууме.

Как видно из рис. 1, при скорости нагрева в 5 К/мин в вакууме образцов $C_{7.7}FeCl_3$ изменение массы начинает фиксироваться при температурах выше 320—330 К. С ростом температуры до ~ 600 К скорость убыли массы ($d\alpha/dT$) монотонно увеличивается и составляет $\sim 0,5$ %/К, а степень разложения (α) — ~ 5 %. Выше отмеченной температурной границы $d\alpha/dT$ резко возрастает и при 645 ± 5 К достигает максимума в $0,83 \pm 0,03$ %/К, а затем столь же резко уменьшается к нулю и выше

~ 750 К разложение вещества практически прекращается, хотя полного удаления внедренного компонента не достигается (содержание соли в графитовом остатке составляет ~ 40 вес%). При проведении опытов визуально наблюдалось появление при температурах выше 590—600 К в холодной зоне реакционного сосуда налета бурого цвета, который по мере продолжения эксперимента становился все более интенсивным.

Процессу нагрева ССГ-FeCl₃ до 800 К в вакууме соответствуют кривые ДТА, характеризующиеся наличием двух эндоэффектов: растянутого по шкале температур пика с T_1^1 в пределах 440—470 К и ярко выраженного пика с T_2^1 при 630—640 К (обусловленного, вероятно, протеканием основного термодеструкционного процесса). Наличие эндопика с T_1^1 может быть связано либо с удалением внедренного компонента, либо с перестройкой структуры соли в межплоскостном пространстве графитового каркаса, либо с наложением обоих процессов. Тот факт, что T_1^1 практически не изменяется при переходе от экспериментов в вакууме к опытам при атмосферном давлении и в стальной запаянной ампуле, а также идентичность вида ДТА-кривых и дифрактограмм исходного ССГ и после его нагрева до 550 К, указывают на протекание вблизи указанной температуры термостимулированного обратимого твердофазного превращения, связанного, по-видимому, со структурными превращениями молекулярного слоя FeCl₃ в ССГ, возможно, по типу «порядок-беспорядок», как и в [10—12]. Определение теплоемкости C_p·FeCl₃ показало, что зависимость C_p = f(T) носит экстремальный характер с максимумом при 455 ± 5 К. Оценка по C_p величин энтальпии и энтропии зарегистрированного фазового перехода дает значения в 0,13 ± 0,03 кДж/моль и 0,3 ± 0,1 Дж/моль·К. В температурном интервале 350—410 К теплоемкость ССГ хорошо аппроксимируется уравнением вида: C_p·C_{7,7}FeCl₃ = -157,539 + 815,818 · 10⁻³T + 79,4588 · 10⁵T⁻², Дж/моль·К.

Экспериментальные данные по относительному увеличению Δl/l₀ в осевом направлении размеров прессованных образцов C_{7,7}FeCl₃ при их нагреве представлены в графическом виде на рис. 3. Как видно, до ~ 660 К высота образцов ССГ увеличивается на 11 %, что много больше, чем для чистого графита. Выше указанной температуры размеры образца начинают резко уменьшаться. Подобная особенность в термическом поведении материалов в [9] объясняется их термомеханическим разрушением. Математическая обработка экспериментальных данных по Δl/l₀ для C_{7,7}FeCl₃ показала, что для температурных интервалов 310—540 и 560—640 К зависимость Δl/l₀ = f(T) хорошо аппроксимируется уравнениями вида: Δl/l₀ = 2,07 · 10⁻⁴ · ΔT и Δl/l₀ = 6,67 · 10⁻⁴ · ΔT соответственно.

Используя результаты ТГ-анализа, по уравнению Пилона — Новиковой [13] проводилась оценка значений кажущихся энергий активации (E_{акт}) процесса пиролиза C_{7,7}FeCl₃, для чего строилась зависимость lnα - 2lnT = f(1/T). Графическое представление результатов расчетов по [14] показывает, что указанная функция хорошо описывается тремя линейными участками (см. рис. 4). Наиболее низкотемпературный участок А—Б относится, вероятно, к процессу удаления из ССГ легколетучих компонентов (HCl и H₂O), которые присутствуют в материале за счет адсорбции на краевых молекулах FeCl₃, а также на дефектах решетки графитового каркаса, при синтезе соединения. На это указывают результаты анализа газовой фазы при нагреве соединения до 550 К, а также данные [14]. Участок С—Д мы относим к удалению из соединения FeCl₃, о чем свидетельствует температурный интервал процесса и результаты химанализа и РФА возгона и гамма-резонансная спектроскопия графитового остатка. Участок E—F связан, по-видимому, с разложением FeCl₃ в межплоскостном пространстве графитового каркаса на FeCl₂ и хлор, что согласуется по температуре с пиролизом чистого хлорида трехвалентного железа, а также с результатами по получению ССГ-FeCl₂ из ССГ-FeCl₃ [4, 5]. Подтверждением состава получаемого углеродного остатка являются данные гамма-резонансной спектроскопии, которые указывают на правильность отмеченного выше.

Вычисленные по ТГ-данным значения $E_{\text{акт}}$ для участков С—Д и Е—F, экстраполированные к нулевой скорости нагрева (изотермический режим), соответственно равны: 4,4 и 26 кДж/моль.

Отмеченные особенности в термическом поведении $C_{7,7}FeCl_3$ объясняют наличие ряда участков на графике $\Delta l/l_0 = f(T)$: в частности, причиной зафиксированного термомеханического разрушения образца соединения является выделение газообразного хлора.

На основании результатов ТА можно сделать следующие выводы относительно поведения $C_{7,7}FeCl_3$ в условиях теплового воздействия на соединение. При нагреве $C_{7,7}FeCl_3$ из него первоначально удаляются HCl и H_2O , при более высоких температурах — $FeCl_3$, причем на процесс его удаления накладывает протекание в материале твердофазного термостимулированного превращения (которое имеет обратимый характер), при дальнейшем нагреве ССГ в нем протекает реакция разложения $FeCl_3$ в межплоскостном пространстве графитового каркаса на $FeCl_2$ и Cl_2 и выделение газообразного хлора ведет к термомеханическому разрушению исследуемого материала.

Указанные особенности в термическом поведении $C_{7,7}FeCl_3$ характерны и для изученного нами ранее ССГ- $FeCl_3$ второй ступени состава $C_{11,83}FeCl_3$ [15], что ставит под сомнение результаты [4], где отмечалась термостабильность слонстых соединений графита с хлоридом трехвалентного железа до 900 К.

Полученные данные позволяют высказать допущение о несколько меньшей термической стабильности ССГ- $FeCl_3$ первой ступени по сравнению с соединением второй ступени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скоропанов А. С., Вечер А. А.—Тез. Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 67.
2. Gross R. Ph. D. Thesis, Univ. de Nancy, France, 1962.
3. Croft R., Berker J.—Austral. J. Chem. 1953, v. 6, p. 302.
4. Mazieres C., Platzer N., Setton R.—Bull. Soc. Chim. (France), 1961, v. 10, p. 1982.
5. Козлов С., Петров Е.—Изв. Сиб. отдел. АН СССР. Сер. хим. наук, 1978, № 7, с. 40.
6. Вечер А. А., Скоропанов А. С. и др.—Ж. прикл. химии, 1982, № 4222-82 Дел.
7. Уэндландт У. Термические методы анализа.—М., 1978, с. 16.
8. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А.—Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 783.
9. Черепин В. Т. Экспериментальная техника в физическом металловедении.—Киев, 1968, с. 66.
10. Bak P., Domanu E.—Phys. Rev. 1979, v. B20, p. 2818.
11. Lee C. R., Aoki H., Kamimura H. J.—J. Phys. Soc. Jap., 1980, v. 49, p. 870.
12. Culik J. S., Chung D. D.—Mater. Sci. Eng., 1979, v. 37, p. 213.
13. Пилоян Г. О., Новикова О. С.—Ж. неорг. химии, 1967, № 3, с. 602.
14. Печковский В. В., Воробьев Н. И.—Ж. неорг. химии, 1964, № 9, с. 12.
15. Skoropanov A. S., Vecher A. A. et al.—Proc. 3 International Conf. on Graphite Intercalation Compounds (France, May 1983), p. 99.

Поступила в редакцию
26.10.83.

НИИ ФХП. Институт элементоорганических
соединений АН СССР

УДК 547.1 : 546.174 : 548.73

М. В. ШИШОНОК, Е. В. ГЕРТ, А. П. ФИЛАНЧУК,
Н. А. БАШМАКОВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ОКСИД АЗОТА (IV) — ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Растворы оксида азота (IV) в органических растворителях находят разнообразное применение. Эти системы широко используются в препа-