

# Краткие сообщения

УДК 536.631

Г. С. ПЕТРОВ, А. С. СКОРОПАНОВ, А. А. ВЕЧЕР,  
Ю. И. НОВИКОВ, М. Е. ВОЛЬПИИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМОСТИ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА С ХЛОРИДАМИ НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА (II)

В литературе полностью отсутствуют сведения относительно термодинамических свойств слоистых соединений графита (ССГ) с хлоридами никеля и марганца (II) в качестве компонентов внедрения, хотя информация такого рода позволяет прогнозировать устойчивость материалов в условиях эксплуатации, а также помогает выяснять особенности взаимодействия в ССГ слоев внедренного компонента с углеродными атомами графитового каркаса.

Цель настоящей работы заключалась в измерении теплоемкости ССГ с дихлоридами никеля (А) и марганца (Б). Кроме того, измерена теплоемкость использовавшегося для синтеза образцов ССГ графита (графит Завальевского месторождения с размером частиц 0,25—0,50 мм), поскольку, согласно [1], теплоемкость графита сильно зависит от его дисперсности и типа.

Синтез ССГ проводили нагреванием смеси графита и соответствующих безводных хлоридов металлов (II) (марки «ч.д.а.») в токе хлора при температуре 773—873 К в течение 20—30 ч. Образующиеся ССГ отмывали от избытка хлорида металла путем многократного промывания концентрированной соляной кислотой, ацетоном и диэтиловым эфиром, а затем высушивали на воздухе при температуре около 383 К. Химический анализ (А) на содержание хлорида никеля показал, что его состав может быть описан формулой  $C_{16,2}NiCl_2$ . Точно определить состав соединения (Б) не удалось, он приблизительно соответствует формуле  $C_{5,5} \div 6,5MnCl_2$ . Рентгенофазовый анализ позволил установить, что соединение (А) представляет собой ССГ второй степени, в котором соседние слои внедренного компонента разделены двумя слоями атомов углерода решетки графита, а соединение (Б) — ССГ первой степени.

Измерения теплоемкости проводили в температурном интервале 350—620 К с помощью термографической установки тройного теплового моста [2] на образцах, представлявших собой прессованные таблетки с массой 2,4—2,7 г. В качестве эталона использовали медь чистотой 99,95 %, значения теплоемкости которой брали из [3]. Скорость нагрева образцов составляла 2 град/мин. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3 %.

Результаты измерения теплоемкости соединений (А), (Б) и графита представлены в таблице.

Проведенная с помощью ЭВМ «Минск-32» математическая обработка экспериментальных данных по методу наименьших квадратов показала, что для исследуемых температурных интервалов теплоемкость  $C_p$  (Дж/г·К), соединения (А) и графита хорошо аппроксимируется следующими уравнениями: для (А)  $C_p = 0,721254 + 0,561208 \cdot 10^{-3} T - 0,226657 \times$

Экспериментальные значения теплоемкости,  $C_p$  (Дж/г·К),  
соединений (А), (Б) и графита

Т. К	$C_p$ (А)	$C_p$ (Б)	$C_p$ (графит)	Т. К	$C_p$ (А)	$C_p$ (Б)	$C_p$ (графит)
350	0,73455	0,69861	0,83252	490	0,89946	0,82334	1,1348
360	0,74679	0,70669	0,86378	500	0,91054	0,83264	1,1548
370	0,76182	0,71638	0,87841	510	0,92114	0,84118	1,1749
380	0,77662	0,72536	0,90092	520	0,93058	0,84746	1,1936
390	0,79075	0,73677	0,92578	530	0,94035	0,85353	1,2112
400	0,80495	0,74807	0,95095	540	0,94869	0,85902	1,2275
410	0,81840	0,75954	0,97287	550	0,95706	0,86505	1,2419
420	0,83113	0,77534	0,99429	560	0,96521	0,86991	1,2582
430	0,84180	0,80006	1,0142	570	0,97326	0,87540	1,2731
440	0,85266	0,82679	1,0376	580	0,97995	0,88050	1,2864
450	0,86142	0,84204	1,0576	590	0,98655	0,88630	1,3001
460	0,86925	0,82128	1,0773	600	0,99029	0,89337	1,3131
470	0,87887	0,81227	1,0970	610	—	—	1,3261
480	0,88844	0,81613	1,1148	620	—	—	1,3370

$\times 10^5 \text{ T}^{-2}$ ; для графита  $C_p = 0,707265 + 1,18368 \cdot 10^{-3} \text{ T} - 0,36484 \cdot 10^5 \text{ T}^{-2}$  (среднее отклонение экспериментальных данных от вычисленных аналитически не превышает 0,21 % для (А) и 0,31 % для графита).

Отметим, что полученные нами данные по теплоемкости графита на 5—6 % ниже данных [1], которые, в свою очередь, являются на 3—12 % заниженными по сравнению со значениями, приведенными в [4]. Одной из причин такого расхождения может служить то, что нами и в [1, 4] исследовался графит различных типов и дисперсности.

Для соединения (Б) обнаружено аномальное изменение теплоемкости (с максимумом при температуре  $450 \pm 2 \text{ K}$ ), носящее обратимый характер и связанное, по-видимому, с термостимулированным твердофазным превращением, природа которого, вероятно, такая же, как и у превращения, найденного ранее у ССГ с  $\text{FeCl}_3$  [5].

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты использованы для термодинамической оценки [6] возможности применения ССГ с  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{MnCl}_2$  при синтезе искусственных алмазов, о чем будет сообщено в отдельной публикации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров.— М., 1972, с. 136.
2. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А. Теплоемкость медно-никелевых сплавов в интервале 45-700 К. II. Термографическая установка для измерения теплоемкости методом тройного теплового моста.— Рукопись депонирована в ВИННИТИ № 2782-78. Деп. от 15.08.78.
3. Pawel R. E., Stansbury E. E.— J. Phys. and Chem. Solids, 1965, v. 26, p. 607.
4. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов.— М., 1965.
5. Skoropanova A. S., Kizina T. A., Samal G. I., Vecher A. A., Novikov Yu. N., Volpin M. E.— Synth. Met., 1984, v. 9, p. 355.
6. Скоропанов А. С., Вечер А. А. Современные проблемы резания инструментами из сверхтвердых материалов: Тез. докл. Всесоюз. конференции.— Харьков, 1981, с. 91.