

УДК 544-971;544.08;541.49;546(121+27+28+62+77)

# ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТАТИЧЕСКИМ ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ОТ МЕНДЕЛЕЕВА ДО НАШИХ ДНЕЙ

© 2019 г. Е. И. Давыдова, Д. А. Дойников, И. В. Казаков, И. С. Краснова,  
Т. Н. Севастьянова, А. В. Суворов, А. Ю. Тимошкин\*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Поступило в Редакцию 7 марта 2019 г.  
После доработки 7 марта 2019 г.  
Принято к печати 12 марта 2019 г.

В обзоре представлена эволюция статического тензиметрического метода от Менделеева до наших дней. Приведено описание автоматической тензиметрической установки нового поколения. На конкретных примерах показано применение статического метода с мембранным нуль-манометром к исследованию различных процессов с участием неорганических и координационных соединений: гомогенных газофазных равновесий, гетерогенных равновесий конденсированная фаза–пар, а также кинетики разложения амидоборанов.

**Ключевые слова:** тензиметрия, давление пара, термическое разложение, неорганические галогениды, молекулярные комплексы, амидобораны

**DOI:** 10.1134/S0044460X1906004X

Цикл работ, которые Д.И. Менделеев проводил в 1870-е годы по определению сжимаемости газов (рис. 1) [1, 2], заложил основы многолетнего глубокого интереса кафедры неорганической химии Ленинградского/Санкт-Петербургского государственного университета к химии парообразного состояния [3–5]. В этом цикле работ Менделеева проведены многочисленные измерения коэффициентов расширения, сжимаемости, плотности различных газов и газовых смесей. Важнейшим достижением указанных работ является расширение уравнения Клапейрона до уравнения состояния идеального газа Менделеева–Клапейрона:  $pV = nRT$ , где  $p$  – давление газа,  $V$  – объем газа,  $n$  – количество газа,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура (К).

Развитие уравнения состояния в области физической химии происходит в плане как учета межмолекулярных взаимодействий (уравнение Ван-дер-Ваальса), так и учета поверхностных явлений в мономолекулярном слое [6]. В высокотемпературной неорганической химии развивается подход, в котором в области высоких температур и

низких (менее 1 атм) давлений реальный газ рассматривается как идеальный, что обосновано в работе [3]. Если состав пара известен, то это позволяет из зависимости давления пара от температуры определять парциальные давления компонентов, характер протекающих в системе процессов, зависимость константы равновесия от температуры и из нее – термодинамические характеристики соответствующих равновесий. Для решения данных задач весьма эффективен в экспериментальном (аппаратном) отношении статический метод, с использованием которого можно вести измерения в процессе приближения к равновесию и в условиях установившегося фазового или химического равновесия как в гетерогенной, так и в гомогенной газофазной системе. В частности, статические методы эффективно применяются при исследовании равновесий, определяющих поведение галогенидов и комплексов на их основе.

В настоящем обзоре представлены этапы развития статического метода в Ленинградском/Санкт-Петербургском государственном

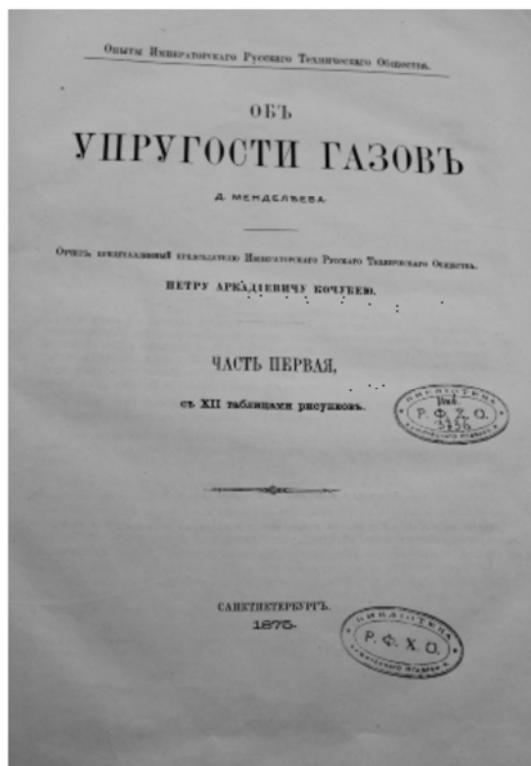


Рис. 1. Титульный лист работ Д.И. Менделеева по упругости газов [1].

университете и показательные примеры его использования для исследования процессов различной природы: плеяд галогенидов молибдена, гомогенных газофазных процессов разрыва донорно-акцепторной связи в молекулярных комплексах, гетерогенных процессов диссоциации комплексов, кинетики термического разложения неорганических гидридов.

**1. Развитие статического метода.** При проведении опытов по исследованию упругости газов Менделеев, как всегда, уделял огромное внимание надежности эксперимента и точности измерений. Осушка исследуемых газов, взвешивание, измерение давления требовали разработки приборного оформления эксперимента. В работе [1] описаны конструкции созданных им барометров и катетометров. На рис. 2 представлен дифференциальный манометр, разработанный Менделеевым. Поражают размеры и громоздкость барометрической аппаратуры, изготавливаемой вручную.

Классические работы по исследованию галогенидов Al и Ga статическим методом с жидкостным нуль-манометром, который заполнен расплавленной эвтектической смесью нитратов

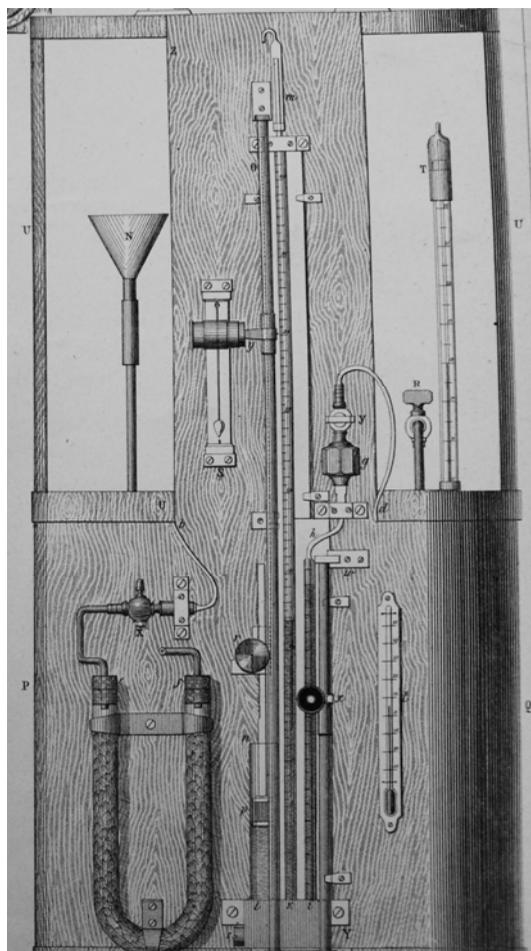
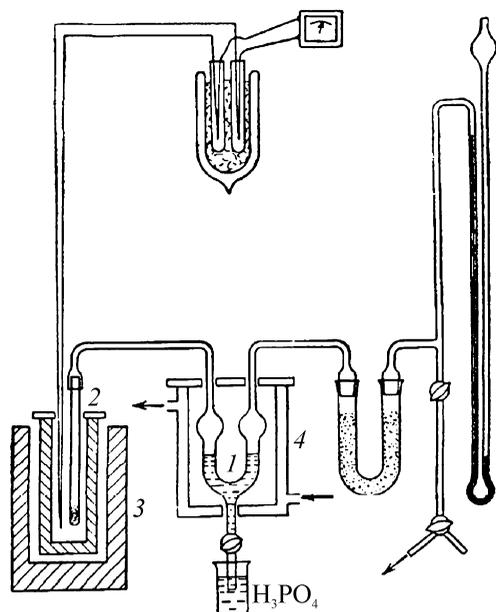


Рис. 2. Большой переносной дифференциальный манометр, использованный Д.И. Менделеевым [1].

натрия и калия, были выполнены в 1930-х годах Фишером с коллегами [7, 8].

На кафедре неорганической химии Ленинградского государственного университета под руководством проф. С.А. Шукарева в 1950–60-е годы проводились исследования термического поведения галогенидов ванадия [9, 10], хрома [11, 12], молибдена [12, 13], вольфрама [13–18], золота [19, 20], рутения [21–24], палладия [25], платины [26, 27], тантала [28, 29] и ряда других элементов. В этих работах использовался широкий набор динамических и статических тензиметрических методов. В ранних работах Шукарев с сотрудниками применяли вариант метода изотенископа. Схема такой установки, использованной для определения давления пара статическим методом, представлена на рис. 3 (из работы [26]). Высокая реакционная способность летучих галогенидов при повышенных температурах требует отказа от контакта исследуемого вещества со ртутью или

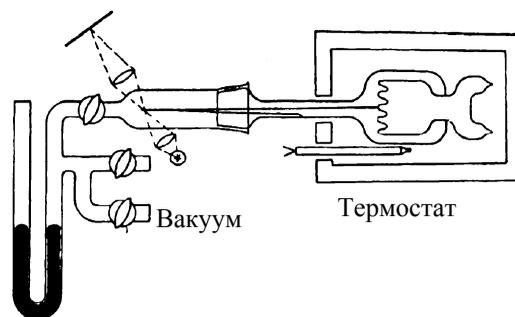


**Рис. 3.** Общий вид установки для определения давления диссоциации/сублимации галогенидов [26]. 1 – изотенископ, 2 – ампула с исследуемым веществом, 3 – печь, 4 – термостат.

другими реагентами, заполняющими изотенископ, поэтому выбран прибор, в котором индикатором давлений служат упругие свойства тонких стеклянных стенок реактора (мембраны).

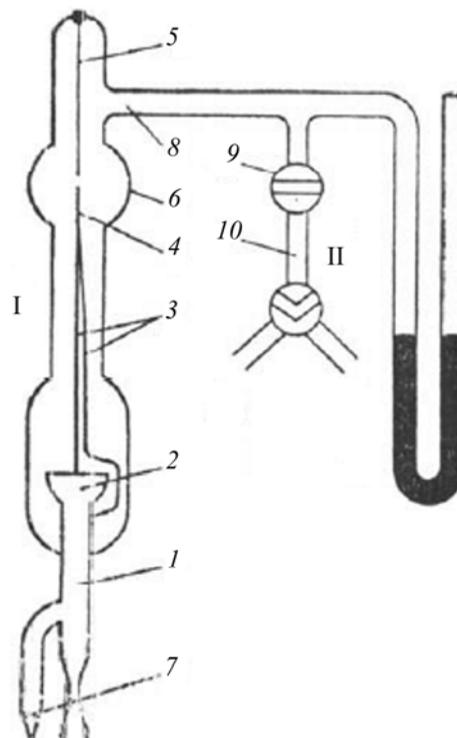
Во многих случаях интервалы давлений и температур проводимых исследований хорошо согласовывались с возможностями статического метода с мембранным нуль-манометром, но аппаратное оформление метода оставалось громоздким и несовершенным (рис. 4). В варианте, предложенном Г.И. Новиковым [14], мембрана нуль-манометра формировалась при выдувании заготовки в графитовом шаблоне, на дне которого нанесены кольцеобразные углубления. В результате поверхность мембраны получается гофрированной, что увеличивает ее прочность и чувствительность. Однако диаметр мембраны оставался большим – около 30 мм, а использование шлифа сильно утяжеляло всю конструкцию.

Поиски небольшой, простой и технологичной в изготовлении конструкции мембранного нуль-манометра велись в Ленинградском государственном университете Г.И. Новиковым и А.В. Суворовым в течение нескольких лет, и в 1959 г. было получено авторское свидетельство на создание принципиально нового типа нуль-манометра с плоской мембраной (рис. 5) [30]. В этом случае плоская мембрана формировалась из



**Рис. 4.** Схема установки статического метода с мембранным нуль-манометром с гофрированной мембраной [14].

шарика диаметром 10–15 мм, а система указателя создавалась до впайки мембраны в наружный чехол, что позволило отказаться от шлифа и ввести в систему указатель нуля, увеличив тем самым точность компенсации. Достоинством прибора явилось то, что он представлял собой цельнопаянную конструкцию с небольшим (5–10 мл)



**Рис. 5.** Схема мембранного нуль-манометра с плоской мембраной [30]. I – стеклянный манометр, II – система кранов; 1 – внешний корпус измерительного прибора, 2 – тонкая стеклянная перегородка – мембрана, 3 – система тонких стеклянных нитей, 4 – подвижный шток, 5 – неподвижный шток (указатель нуля), 6 – место проекции штоков, 7 – отросток для вскрытия, 8 – отвод для связи с ртутным манометром, 9–10 – система кранов, регулирующих давление.

рабочим объемом, которую экспериментатор, имеющий элементарные навыки стеклотрувной техники, мог изготовить сам. В последствие были разработаны приемы последовательного введения в рабочий объем точных навесок двух и даже трех компонентов, а также приемы, позволяющие в ряде случаев выводить из рабочего объема летучие компоненты. Все эти процедуры осуществляются в эвакуированных цельнопаянных стеклянных или кварцевых системах.

Вариант комбинации в рамках одного прибора статического метода со спектрофотометром реализован в оптико-тензиметрическом методе [3]. Он создает возможность пополнить информацию о зависимости давления пара от температуры сведениями об оптической плотности пара. Метод успешно использовался при исследовании хлоридов и оксохлоридов вольфрама [15, 16, 31].

Благодаря удобству и универсальности разработанного Г.И. Новиковым и А.В. Суворовым [30] варианта статического метода с мембранным нуль-манометром он был эффективно использован как в работах кафедры неорганической химии Ленинградского/Санкт-Петербургского государственного университета, так и в тензиметрических школах, созданных в Советском Союзе сотрудниками и выпускниками кафедры: в Институте неорганической химии Сибирского отделения РАН в Академгородке Новосибирска, Белорусском технологическом институте в Минске, в Могилеве, в Баку, в Душанбе. Следует отметить, что новосибирские исследователи внесли много ценного в теоретико-математические основы обработки экспериментальных данных [32]. В докторской диссертации В.А. Титова подробно рассмотрено влияние различных факторов на точность показаний нуль-манометра [33], а в работах группы О.Г. Поляченка разрабатывались технические основы эксперимента [34, 35].

#### *Автоматизация тензиметрических измерений.*

Одним из достоинств разработанного Новиковым и Суворовым метода является то, что в небольшом объеме термическое равновесие устанавливается достаточно быстро (минуты); гомогенные газовые равновесия устанавливаются, как правило, с такой же скоростью. Однако гетерогенные химические равновесия часто устанавливаются очень медленно – часами и сутками. Необходимость вручную осуществлять все манипуляции, связанные с проведением тензиметрического эксперимента

(компенсация давления, измерение давления по шкале ртутного манометра, измерение термо-ЭДС термопар и запись показаний), накладывает ограничения на постановку опыта и затрудняет получение необходимых данных. Опытный тензиметрист способен проводить измерения со скоростью не чаще, чем одна экспериментальная точка за несколько минут.

Именно поэтому было заманчиво автоматизировать систему компенсации давления. В 1980-е годы попытки автоматизации тензиметрических измерений предпринимались и в Ленинградском государственном университете, и в Новосибирске, но закончились неудачей – системы оказывались слишком инерционными.

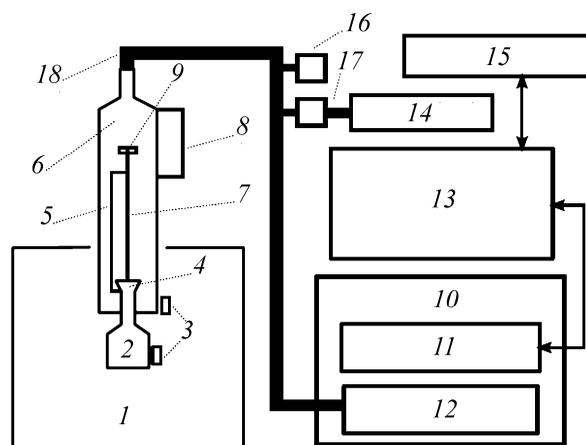
В 2010-е годы Дойниковым и Казаковым в Санкт-Петербургском университете был разработан и реализован проект полной автоматизации проведения тензиметрического эксперимента и регистрации его результатов. Проект преследовал следующие цели: освободить экспериментатора от необходимости самостоятельно записывать экспериментальные данные и от постоянного надзора за экспериментом; минимизировать объем ручных механических манипуляций; повысить точность измерений; осуществить возможность длительных экспериментов с непрерывной регистрацией данных. В рамках проекта были поставлены следующие задачи: автоматически регистрировать экспериментальные данные, задавать и контролировать внешние параметры – температуру и компенсирующее давление, централизовать системы регистрации и управления в едином интерфейсе. В ходе решения поставленных задач были созданы три поколения автоматических тензиметрических установок.

Центральной проблемой была регистрация нулевого положения нуль-манометра. При участии оператора нулевое положение определяется с помощью оптической системы: на экран проецируется тень от освещаемого лампой подвижного штока нуль-манометра; нулевое положение отмечается на экране; отклонения от нулевого положения определяются оператором визуально. На начальном этапе (автоматическая установка первого поколения) автоматическая система пыталась имитировать действия оператора: система следила за теневой проекцией подвижного штока. Положение подвижного штока

регистрировалось с помощью лазерного сканера. Подвижный шток перемещался в плоском лазерном луче; отраженный свет фиксировался светочувствительной матрицей. Однако мы столкнулись со значительными аппаратно-техническими ограничениями. Оптическая система регистрации имела низкое разрешение, при этом стоимость аппаратуры оказывалась достаточно высокой. Поэтому от оптической схемы регистрации нулевого положения подвижного штока нуль-манометра было решено отказаться.

Задача свелась к созданию датчика положения подвижного штока нуль-манометра. Существует два распространенных подхода к решению такой проблемы: индуктивный и магнитный датчики положения. Индуктивный датчик положения позволяет измерять расстояние до металлического объекта. Датчик при этом представляет собой катушку индуктивности, в сигнал от которой вносит возмущение приближающегося металлического объекта. Магнитный датчик положения изменяет свой сигнал в зависимости от величины напряженности магнитного поля, проходящего сквозь датчик [36]. Таким образом, можно измерять расстояние до постоянного магнита, так как напряженность генерируемого магнитом поля в точке измерения будет зависеть от расстояния между магнитом и датчиком. Мы сделали выбор в пользу магнитного датчика, поскольку он компактнее и вес магнита необходимой силы достаточно мал, чтобы без затруднений закрепить его на подвижном штоке. Среди распространенных типов магнитных датчиков для наших нужд оптимальны датчики Холла и магниторезистивные датчики.

В установке второго поколения, описанной в работе [37], датчиком положения служил магнитный датчик Холла. В отличие от схемы с оптической регистрацией положения подвижного штока, схема с использованием датчика Холла имеет ряд преимуществ. Датчик крепится непосредственно на корпусе нуль-манометра, благодаря чему отсутствует необходимость выверки относительных положений датчика и нуль-манометра. Датчик мало подвержен помехам и потере сигнала, в отличие от оптической схемы, где необходимо строго обеспечивать беспрепятственный оптический путь от подвижного штока до датчика. Однако в процессе эксплуатации установки оказалось, что датчик Холла обладает существенным недостатком. Колебания температуры датчика



**Рис. 6.** Схема автоматической тензиметрической установки третьего поколения. 1 – термостат-нагреватель, 2 – реакционная камера, 3 – термометры сопротивления, 4 – подвижная мембрана, 5 – неподвижный шток, 6 – компенсационная камера, 7 – подвижный шток, 8 – магнитно-резистивный датчик, 9 – постоянный магнит AlNiCo, 10 – термокамера для чувствительной электроники, 11 – аналогово-цифровой преобразователь, 12 – пьезорезистивный датчик давления, 13 – графический программный интерфейс, 14 – форвакуумный насос, 15 – контроллер нагревателя 1, насоса 14 и соленоидных клапанов 16 и 17; 16 – соленоидный клапан, запирающий доступ к атмосфере, 17 – соленоидный клапан, запирающий доступ к форвакуумному насосу, 18 – пневматическая линия.

вызывают систематические отклонения в его показаниях. Ошибка при измерении давления могла достигать 5–10 мм рт. ст. в зависимости от чувствительности мембраны нуль-манометра. Поэтому в установке третьего поколения (рис. 6) нами был использован магнитно-резистивный датчик (8), для которого возможно учесть или нивелировать ошибки и помехи, вызываемые внешними источниками, в том числе ошибки, связанные с изменением температуры в помещении. Таким образом, в данном случае регистрация нулевого положения подвижного штока нуль-манометра сводится к регистрации положения неподвижно закрепленного на штоке постоянного магнита AlNiCo (9) с помощью магниторезистивного датчика.

Для измерения давления в системе компенсации используется пьезорезистивный датчик (12), обладающий компактными размерами и работающий в диапазоне давлений от 0 до 760 мм рт. ст. Калибровка датчика давления осуществляется с помощью калибровочного манометра Fluke 700GA5, обеспечивающего точность 0.75 мм рт. ст. Температура реакционной камеры измеряется

двумя укрепленными на ней платиновыми термометрами сопротивления (3), которые представляют собой платиновую проволоку, изменяющую свое сопротивление в зависимости от температуры. Калибровка термометров сопротивления осуществляется с помощью калибровочного термометра Fluke 884X-RTD (прецизионность измерений  $0.025\text{--}0.050^\circ\text{C}$  на всем диапазоне) с точностью соответствия калибровочному термометру не менее  $0.2^\circ\text{C}$  в диапазоне от  $-200$  до  $300^\circ\text{C}$  ( $0.04\%$  диапазона).

Для исключения возможных ошибок в измерениях, связанных с чувствительностью показаний электронных устройств к изменению температуры в помещении все измерительные приборы помещали в отдельную камеру (10) с принудительной конвекцией и термостатируемую при  $30^\circ\text{C}$ . Поправка на окружающую температуру для коммерческих датчиков давления вводится обычно на программном уровне, но с недостаточной точностью, что является большой проблемой. Помещение всех высокоточных подсистем в термостатированную камеру позволяет избежать этих проблем. В термокамере находится и высокоточный аналогово-цифровой преобразователь National Instruments NI-9211 (11), который выполняет измерения сигналов от датчиков, а также система генерации постоянного тока. Таким образом, воспроизводимость полученных результатов существенно улучшается.

Вне термостатируемой камеры расположены термометры сопротивления (3) и непосредственно датчик магнитного поля (8). Сопротивление термометров вычисляется из измеренного на них падения напряжения. Для улучшения воспроизводимости их показаний используется следующий прием. На последовательно соединенные термометры с генератора постоянного тока поступает ток постоянной величины, что обеспечивает достоверность измерений и отсутствие ошибок в измеряемом падении напряжения на термометрах, связанных с сопротивлением проводов. Направление тока периодически изменяется на противоположное, что позволяет обнаружить любые систематические ошибки измерения падения напряжения. В частности, исключаются ошибки, связанные с термо-ЭДС (эффект Зеебека), так как знак таких ошибок не изменяется при перемене направления тока, а полезный сигнал знак изменяет. При работе магнитно-резистивного датчика также исполь-

зуется постоянный ток с периодическим изменением его направления. Это позволяет учесть и исключить ошибки, связанные с сопротивлением проводов и изменением температуры датчика.

Для сбора показаний, создания обратной связи и управления установкой разработано программное обеспечение с графическим интерфейсом (13). Платформой для реализации выбран язык LabVIEW как наиболее простой для освоения. Программный интерфейс обеспечивает наблюдение за показаниями всех датчиков и запись экспериментальных данных в файл. Также программный интерфейс с помощью контроллера (15) служит для управления давлением в компенсационной системе (6, 18) и нагревательной системой (1) реакционной камеры. Электронное управление давлением осуществляется с помощью соленоидных клапанов (16, 17) путем импульсной подачи атмосферного воздуха или импульсным вакуумированием системы компенсации с помощью форвакуумного насоса (14) Vacuubrand RE 2.5. Для нагревания используется конвекционная печь, способная обеспечить нагрев реакционной камеры до  $300^\circ\text{C}$  или, при необходимости, охлаждение до  $-180^\circ\text{C}$  с помощью жидкого азота. В отдельных случаях можно обеспечить нагрев реакционной камеры до  $1000^\circ\text{C}$  при условии использования трубчатой печи, кварцевого стекла и применения термометров с проводами повышенной термостойкости.

Программный интерфейс также служит для проведения дополнительных калибровок. Существует возможность проверить конкретный прибор на эффекты смещения нулевого положения нуль-манометра, связанные с тепловым расширением стекла, и учесть эти эффекты. По сравнению с традиционным ручным методом изменен алгоритм определения нулевого положения. Перед проведением тензиметрического эксперимента проводится калибровка отклонения подвижного штока нуль-манометра от нулевого положения в зависимости от разницы давлений в реакционной камере и компенсационной системе в пределах  $\pm 15$  мм рт. ст. Таким образом, отпадает необходимость в абсолютно точном приведении нуль-манометра в нулевое положение, измерения можно проводить в околонулевом диапазоне ( $\pm 5\text{--}10$  мм рт. ст.). Это позволяет реже приводить нуль-манометр в нулевое положение и избежать связанных с этим нежелательных вибраций и износа механизмов системы управления давлением. А главное, это

позволяет улавливать небольшие относительные изменения давления и точно обнаруживать начало изменений или незначительные эффекты. К примеру, в зависимости от чувствительности конкретного нуль-манометра, автоматическим методом можно обнаружить относительное изменение давления вплоть до 0.05 мм рт. ст. даже при небольшом изменении температуры в 1°C или на небольшом временном отрезке в 10 с. Это обеспечивается хорошим разрешением аналого-цифрового преобразователя и высокой частотой опроса датчиков.

Основные достоинства и преимущества автоматизированного статического тензиметрического метода с мембранным нуль-манометром по сравнению с традиционным ручным методом:

– все результаты автоматически записываются в файл без участия экспериментатора; система обеспечивает частоту опроса вплоть до 3 раз в секунду, что позволяет обеспечить непрерывное наблюдение за происходящим в реакционной камере;

– после начала эксперимента система не требует контроля оператора; система сама поддерживает необходимое компенсационное давление и выдерживает заданный температурный режим, длительность проведения опыта практически ничем не ограничена;

– предварительная калибровка теплового дрейфа нуль-манометра, связанная с тепловым расширением стекла, позволяет провести учет теплового дрейфа в каждом опыте;

– калибровка околонулевых отклонений подвижного штока позволяет обнаруживать небольшие относительные изменения давления в реакционной камере вплоть до 0.05 мм рт. ст. на коротких отрезках времени и температурных диапазонах (10 с или 1°C);

– расположение ключевых электронных компонентов в термостатируемой камере позволяет избежать нежелательного влияния изменения температуры в помещении на проведение измерений.

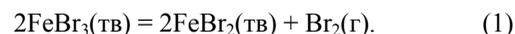
Ограничения созданной установки заключаются в том, что используемые нами термометры сопротивления, хотя и обеспечивают надежные показания во всем диапазоне от –200 до 300°C, могут выйти из строя при температуре выше 300°C из-за термического разрушения используемых

изоляционных материалов. Магнит AlNiCo изменяет напряженность создаваемого магнитного поля в зависимости от своей температуры. Обычно это изменение пренебрежимо мало, но при значительных колебаниях температуры в помещении, либо при малой чувствительности нуль-манометра, смещения нулевого положения нуль-манометра могут составить 0.2 мм рт. ст./град.

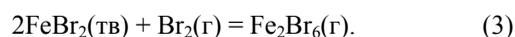
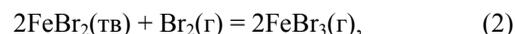
Несмотря на указанные ограничения, можно считать, что в настоящее время задача автоматизации тензиметрических измерений в диапазоне температур от –180 до 300°C и давлений от 1 до 760 мм рт. ст. успешно решена.

Рассмотрим далее типовые примеры использования статического метода для решения проблем неорганической химии.

**2. Примеры использования статического метода.** Представления о термическом поведении неорганических соединений исторически базируются на тензиметрических исследованиях. В газовой фазе тригалогенидов алюминия существенную роль играют димерные формы. Галогениды железа(III) подобны тригалогенидам алюминия, но связи в них менее прочные, и происходящие при нагревании процессы носят более сложный характер. Они подробно исследованы с использованием статического метода в работах [38–40]. Основной процесс, протекающий при нагревании твердого трибромиды железа, – его гетерогенная диссоциация на дибромид и свободный бром (1).



Реакция (1) исследована при температурах 65–140°C [39]; давление брома достигало 1 атм при 139°C. Трибромид переходит в газовую фазу легче, чем дибромид. Поэтому было предпринято изучение равновесия (2) в интервале температур 200–400°C методом потока в атмосфере брома [38].



Обработка полученных экспериментальных данных и дополнительное исследование системы статическим методом с кварцевым нуль-манометром в интервале температур от 100 до 750°C показали, что равновесие (3) правильнее интерпретировать с участием димерной формы трибромиды железа. Были установлены температурные области и термодинамические характеристики протекающих процессов.

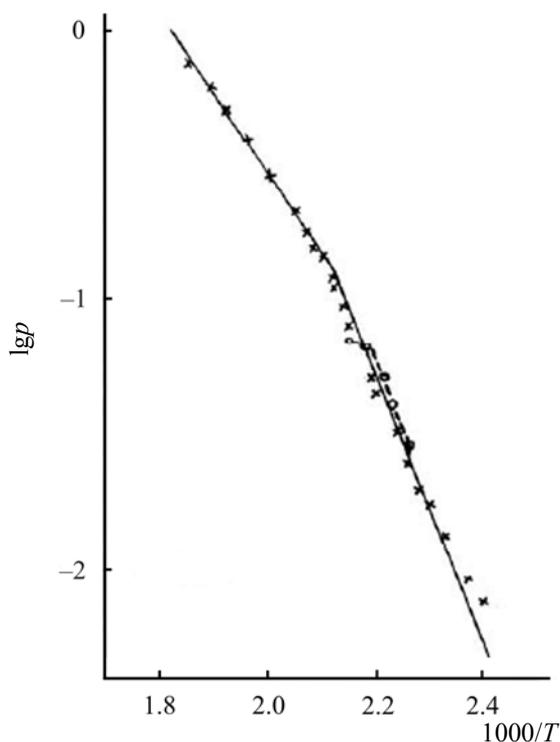


Рис. 7. Зависимость давления насыщенного пара  $\text{MoCl}_5$  в хлоре (x) и без хлора (o) от температуры [77].

Развитие атомной энергетики в 1950-е годы привело к резкому увеличению интереса к химии галогенидов как перспективных соединений для разделения изотопов. Продолжалось исследование термического поведения галогенидов индия [41–44], таллия [45–47], германия [48, 49], олова [50–53], фосфора [54], мышьяка [55–58], ниобия [59, 60], иттрия [61], скандия [61], молибдена [62], платины [63], рения [64], меди [64, 65]. Исследования карбониллов и металлоорганических соединений статическим методом обобщены в монографиях А.К. Баева [66, 67], а проводившиеся в Душанбе с использованием статического метода работы по определению термодинамических характеристик гидридных соединений – в работах [68–72]. Под руководством Р.Б. Добротина было выполнено исследование окислов и кислородсодержащих кислот селена и теллура, которое позволило определить их термодинамические характеристики и провести сравнительную характеристику энергетики и характера связи в кислородных соединениях серы, селена и теллура [73, 74].

В 1960-е годы Гиредмет внедрял в промышленность методы хлорной металлургии редких

металлов. Одна из проблем, которая решалась кафедрой неорганической химии Ленинградского государственного университета совместно с Гиредметом, заключалась в создании эффективной технологии разделения хлоридов редкоземельных элементов. При решении этой проблемы были впервые получены и детально исследованы газообразные комплексные соединения трихлоридов редкоземельных элементов и многие низшие галогениды этих элементов [75–77]. Системы с галогенидами редкоземельных элементов труднолетучи, и, как правило, давление пара в них измеряли другими методами – точек кипения, эффузионным. В случае же галогенидов алюминия [78, 79], железа [78], хрома [80], олова [81, 82], висмута [83], золота [84] статический метод успешно применялся для определения зависимостей давления пара от температуры, необходимых для определения условий проведения разгонки и ректификации галогенидов.

В качестве примера рассмотрим совокупность процессов в плеяде хлоридов молибдена. Поскольку гексахлорид молибдена, в отличие от достаточно устойчивого гексахлорида вольфрама, термическая диссоциация которого проходит при температурах выше  $300^\circ\text{C}$ , получить хлорированием пентахлорида молибдена не удастся, тензиметрические исследования плеяды хлоридов молибдена были начаты с изучения поведения  $\text{MoCl}_5$ . Давление насыщенного пара  $\text{MoCl}_5$ , измеренное над чистым пентахлоридом и в атмосфере хлора, представлено на рис. 7 [31, 77, 85].

Независимо от давления хлора, давление насыщенного пара  $\text{MoCl}_5$  имеет одни и те же значения при одинаковых температурах, а данные для давления пара  $\text{MoCl}_5$  в отсутствие хлора несколько превышают их. Это связано с малой устойчивостью пентахлорида по отношению к диссоциации с отщеплением хлора, которая интенсифицируется при освещении. Различие термодинамических характеристик сублимации пентахлорида, определенных методом потока и статическим методом, привело авторов [31, 77, 85] к предположению о возможности образования незначительных количеств гексахлорида молибдена (или его ассоциата с пентахлоридом) и установлению в избытке хлора равновесия диссоциации твердого гексахлорида на пентахлорид и хлор. Расчет состава насыщенного пара пентахлорида молибдена (т. пл.  $194^\circ\text{C}$  [86]) в избытке хлора с учетом образования газообразного

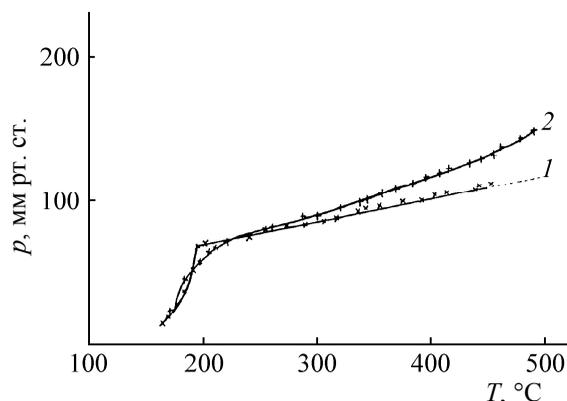
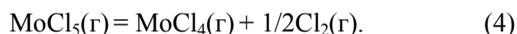


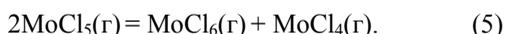
Рис. 8. Зависимость давления  $\text{MoCl}_5$  в хлоре (1) и без хлора (2) [77].

гексахлорида при температурах 170 и 266°C приведен в таблице.

В области ненасыщенного пара опыты проводили как в атмосфере хлора, так и без него (рис. 8). Давление ненасыщенного пара отклоняется в сторону завышения от линии газового расширения, тогда как в атмосфере хлора имеет место практическое совпадение, что авторы объясняют протеканием диссоциации (4).

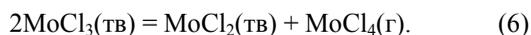


Обработка данных по ненасыщенному пару дала возможность определить характеристики диспропорционирования (5) и оценить состав пара с учетом указанных равновесий (см. таблицу).



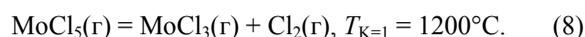
Количество гексахлорида молибдена в ненасыщенном паре мало и уменьшается с ростом температуры, а вот доля тетрахлорида в паре нарастает с увеличением температуры.

Гетерогенные равновесия с участием низших хлоридов молибдена исследовались методом газового насыщения. В интервале температур 480–600°C охарактеризовано равновесие (6) диспропорционирования трихлорида молибдена [ $\Delta H_T^\circ = 117 \pm 4$  кДж/моль,  $\Delta S_T^\circ = 96 \pm 8$  Дж/(моль·К)]. Полученные результаты позволили достаточно полно описать свойства хлоридов молибдена.



Давление хлора над твердым  $\text{MoCl}_6$  (или продуктом присоединения  $\text{MoCl}_6$  к  $\text{MoCl}_5$ ) при комнатной температуре составляет около 50 мм рт. ст., и сложность синтеза гексахлорида имеет, по-видимому, кинетические ограничения. Пентахлорид молибдена  $\text{MoCl}_5$  – малоустойчивое

соединение как в конденсированном, так и в парообразном состоянии. При комнатной температуре давление пара над твердым пентахлоридом молибдена составляет 0.01–0.02 мм рт. ст., а вблизи температуры плавления – около 30 мм рт. ст. Сопоставление температур газофазной диссоциации (7), (8) свидетельствует о малом удельном весе второй ступени диссоциации  $\text{MoCl}_5$  в парах.



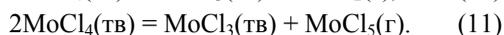
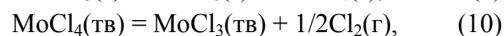
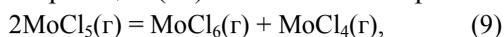
Принципиально возможное диспропорционирование (9) развивается в ненасыщенном паре лишь в незначительной степени. Давление пара  $\text{MoCl}_4$ ,

Состав насыщенного пара над хлоридами молибдена (рассчитан из совокупности термодинамических характеристик процессов)

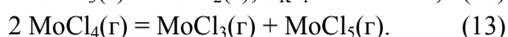
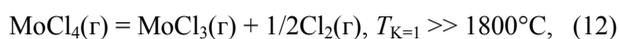
Соединение	Компоненты пара	Парциальное давление, мм рт. ст.	
		170°C	266°C
$\text{MoCl}_5(\text{тв, ж})$	$\text{MoCl}_6$	2	40
	$\text{MoCl}_5$	19	569
	$\text{Cl}_2$	655	795
$\text{MoCl}_5(\text{г})^a$		272°C	489°C
	$\text{MoCl}_6$	3.6	0.3
	$\text{MoCl}_5$	68.8	34.4
	$\text{MoCl}_4$	9.9	77.8
$\text{MoCl}_4(\text{ж})$		340°C	
	$\text{MoCl}_4$	760	
	$\text{MoCl}_5$	1	
$\text{MoCl}_3(\text{тв})$		800°C	
	$\text{Cl}_2$	$10^{-2}$	
	$\text{MoCl}_5$	0.03	
$\text{MoCl}_2(\text{тв})$		850°C	1000°C
	$\text{MoCl}_5$	$7 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-2}$
	$\text{MoCl}_4$	14	158
	$\text{MoCl}_3$	6	72

<sup>a</sup> Ненасыщенный пар.

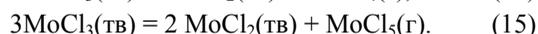
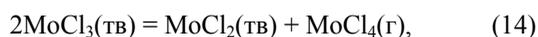
равное 1 атм, достигается при 340°C. Давление диссоциации при этой температуре за счет реакции (10) равно  $10^{-2}$  мм рт. ст., а давление диспропорционирования за счет реакции (11) составляет 1 мм рт. ст.



Это означает, что в насыщенном паре тетрахлорида молибдена основной формой является газообразный тетрахлорид; как хлор, так и  $\text{MoCl}_5$  в паре должны практически отсутствовать. В ненасыщенном паре  $\text{MoCl}_4$  устойчив как в отношении диссоциации (12), так и в отношении диспропорционирования (13). Таким образом, в газовой фазе в широком диапазоне температур наиболее термически устойчива форма  $\text{MoCl}_4(\text{r})$ .



В отличие от  $\text{MoCl}_4$  и  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_3$  труднолетуч, но легко диспропорционирует в твердом состоянии. Давление насыщенного пара  $\text{MoCl}_3$ , равное 1 атм, можно было бы ожидать около 900°C, однако этого не наблюдается из-за протекания при более низких температурах реакции (14). Протекание реакции (15) невозможно из-за малой устойчивости пентахлорида молибдена.



Вычисленные значения парциальных давлений  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_4$  и  $\text{MoCl}_5$  при 800°C приведены в таблице, из которой следует, что основной компонент пара при диспропорционировании твердого  $\text{MoCl}_3$  – газообразный  $\text{MoCl}_4$ .

Дихлорид молибдена устойчив только в твердом состоянии. Приведенные в таблице для 850 и 1000°C парциальные давления  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_4$  и  $\text{MoCl}_3$  показывают, что основные компоненты пара при диспропорционировании твердого  $\text{MoCl}_2$  – это  $\text{MoCl}_4$  и в несколько меньшей степени  $\text{MoCl}_3$ . Эти особенности в поведении дихлорида молибдена связаны с его кластерной природой –  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$  [87].

*Комплексные соединения в парах.* Решение задач химической технологии требует разностороннего знания термодинамических характеристик веществ, дает основание для термодинамического моделирования протекающих процессов, позволяет выработать оптимальный путь проведения синтеза новых соединений и материалов с заданными свой-

ствами. Поэтому при решении проблем очистки и ректификации хлоридов, при получении особо чистых веществ методами газозофазного транспорта так необходимы надежные термодинамические сведения. Но здесь нужны данные не только о поведении чистых галогенидов, но и комплексов на их основе. И в этой области статический метод широко использовался как в нашей лаборатории, так и коллегами других научных центров.

Системы с галогенидами щелочных металлов часто используются при разгонке хлоридов, получаемых методами хлорной металлургии. В них, как показали тензиметрические исследования, важную роль могут играть газообразные комплексные соединения. Именно они оказались причиной потери нужных дорогостоящих редкоземельных элементов [3, 77].

Очень интересные с точки зрения неорганической химии газообразные комплексы  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4$  обнаружены в системах моногалогенид–тригалогенид элемента 13 группы:  $\text{GaCl}-\text{GaCl}_3$ ,  $\text{TlCl}-\text{InCl}_3$ ,  $\text{InCl}-\text{InCl}_3$  [88–90]. В системах с пентахлоридом фосфора [91–94] комплексы с хлоридами титана, железа, элементов 13 группы стабилизированы в конденсированном состоянии, и их диссоциация в ряде случаев начинается при температурах, превышающих критические температуры компонентов. Эта особенность позволяет удерживать хлор в конденсированном состоянии вплоть до начала заметной термической диссоциации комплекса.

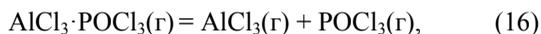
В 1970-е годы в лаборатории высокотемпературной химии Ленинградского государственного университета начались исследования поведения молекулярных комплексов галогенидов элементов 13–15 групп с оксохлоридом фосфора [91, 95–97] и аммиаком [95]. Позднее были исследованы комплексы с N- и O-органическими донорными молекулами [98–105]. Эти работы широко представлены в обзоре [5].

Исследование донорно-акцепторных взаимодействий позволило подойти к экспериментальному определению энергии донорно-акцепторной связи. В качестве примера рассмотрим систему  $\text{AlCl}_3-\text{POCl}_3$ .

*Гомогенная газозофазная диссоциация  $\text{AlCl}_3\cdot\text{POCl}_3$ .* Согласно результатам рентгеноструктурного [106], термографического [107] и масс-спектрометрического [108] анализа, комплекс  $\text{AlCl}_3\cdot\text{POCl}_3$  устойчив как в конденсированной, так и в газовой фазах. Термодинамическое исследование проводили

статическим методом с мембранным нульманометром [109, 110]. Измеряли давление пара как над чистым комплексом  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  (рис. 9, опыт 1), так и в избытке  $\text{POCl}_3$  (рис. 9, опыт 2). Точки *a* и *б* на кривых 1 и 2 отвечают выходу в ненасыщенный пар. Рассчитанная в этих точках по уравнению Менделеева–Клапейрона средняя молекулярная масса пара ( $275 \pm 11$  Да) близка к величине молекулярной массы  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  (287 Да), что указывает на малую степень его диссоциации в парах и согласуется с результатами масс-спектрометрического исследования [108].

Для определения характера процесса, протекающего в газовой фазе, следует рассмотреть результаты, полученные в области ненасыщенного пара. Рассмотрим сначала результаты опыта 1, полученные для чистого комплекса. Как видно из рис. 9, в области ненасыщенного пара измеряемое давление гораздо выше рассчитанного по прямой газового расширения  $1'$ , что указывает на развитие в системе процесса, идущего с увеличением числа газовых молей и, соответственно, на диссоциацию комплекса по уравнению (16).



$$K_p = \frac{p(\text{AlCl}_3) \cdot p(\text{POCl}_3)}{p_k}$$

Поскольку при температурах опытов трихлорид алюминия в значительной степени димеризован, то расчет состава пара проводили решением системы уравнений (17).

$$\left\{ \begin{array}{l} p = p_k + p(\text{POCl}_3) + p(\text{AlCl}_3) + p(\text{Al}_2\text{Cl}_6) \\ p(\text{POCl}_3) = p(\text{AlCl}_3) + 2p(\text{Al}_2\text{Cl}_6) \\ K_{\text{дим}} = \frac{p^2(\text{AlCl}_3)}{p(\text{Al}_2\text{Cl}_6)}, \\ p_k^* = p_k + p(\text{POCl}_3). \end{array} \right. \quad (17)$$

Здесь  $p$  – общее давление;  $p_k$ ,  $p(\text{POCl}_3)$ ,  $p(\text{AlCl}_3)$ ,  $p(\text{Al}_2\text{Cl}_6)$  – парциальные давления  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  соответственно;  $p_k^*$  – гипотетическое давление идеального пара недиссоциированного  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ .

Поскольку ошибка в определении массы комплекса была велика, то рассчитать точное значение  $p_k^*$  оказалось невозможно. Поэтому в первом приближении считали, что в первой точке ненасыщенного пара  $p_k^*$  равно общему давлению и находили истинные значения  $K_p$  методом

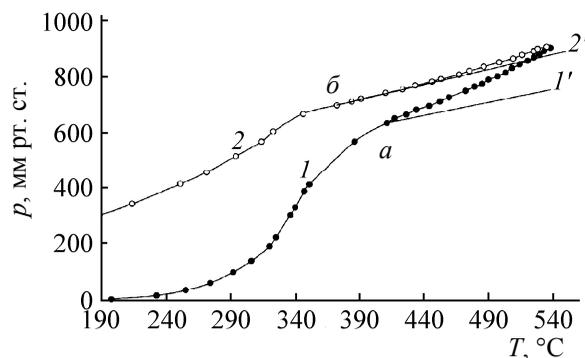


Рис. 9. Зависимость давления пара от температуры в системе  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ . 1 – над чистым комплексом  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ ; 2 – в избытке  $\text{POCl}_3$ ; 1', 2' – прямые газового расширения. Точки *a* и *б* – выход в ненасыщенный пар.

последовательных приближений [5, 110]. Следует отметить, что степень диссоциации комплекса в этих условиях составляет менее 10%.

Во втором опыте измеряли давление пара в избытке  $\text{POCl}_3$  (рис. 9, кривая 2), подавляющего диссоциацию комплекса  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  (первые точки давления ненасыщенного пара лежат на линии изохоры 2'). Так как в этом опыте соотношение  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{POCl}_3$  не является стехиометрическим, то расчет состава пара проводили решением системы уравнений (18).

$$\left\{ \begin{array}{l} p = p_k + p(\text{POCl}_3) + p(\text{AlCl}_3) + p(\text{Al}_2\text{Cl}_6), \\ p^*(\text{POCl}_3) = p_k + p(\text{POCl}_3), \\ p^*(\text{AlCl}_3) = p_k + p(\text{AlCl}_3) + 2p(\text{Al}_2\text{Cl}_6), \\ K_{\text{дим}} = \frac{p^2(\text{AlCl}_3)}{p(\text{Al}_2\text{Cl}_6)}. \end{array} \right. \quad (18)$$

Здесь  $p^*(\text{POCl}_3)$  и  $p^*(\text{AlCl}_3)$  – брутто-давление  $\text{POCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$  соответственно.

Результаты расчета константы диссоциации  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  по данным второго опыта хорошо согласуются с результатами опыта 1. Уравнение прямой по данным всех опытов имеет вид:  $\lg K_p = - (6210 \pm 123)/T + (9.56 \pm 0.2)$ , откуда в области 630–818 К получены значения энтальпии и энтропии газофазной диссоциации (16) комплекса  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ :  $\Delta H_T^\circ = 118.8 \pm 3.3$  кДж/моль;  $\Delta S_T^\circ = 128.0 \pm 5.4$  Дж/(моль·К). Таким образом, если пренебречь структурными искажениями фрагментов при комплексообразовании, энергия донорно-акцепторной связи  $\text{Al} \leftarrow \text{O}$  в комплексе  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  составляет  $\approx 119$  кДж/моль.

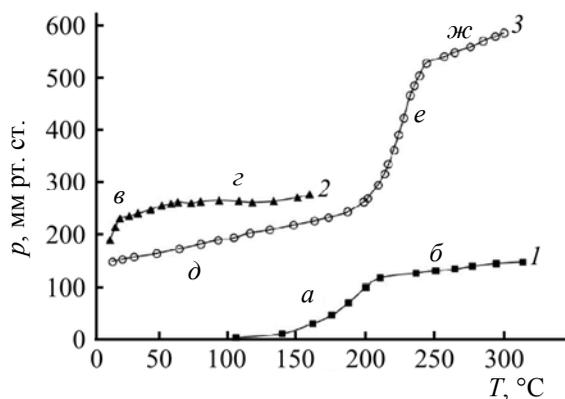


Рис. 10. Зависимость давления пара от температуры в системе  $\text{SiCl}_4\text{-bipy}$ . 1 – чистый бипиридин, 2 – взаимодействие компонентов, 3 – давление над комплексом  $\text{SiCl}_4\text{-bipy}$  в избытке  $\text{SiCl}_4$ . Обозначения а–ж см. в тексте.

#### Гетерогенная диссоциация комплекса $\text{SiCl}_4\text{-bipy}$ .

В некоторых случаях комплексы стабильны в конденсированной фазе, но при переходе в пар претерпевают диссоциацию на компоненты. В качестве примера рассмотрим систему  $\text{SiCl}_4\text{-bipy}$ . Тетрахлорид кремния образует с 2,2'-бипиридином (bipy) комплекс состава 1:1 [111, 112], термическое поведение которого имеет ряд особенностей, делающих систему  $\text{SiCl}_4\text{-bipy}$  уникальной. Для изучения возможности перехода комплекса в пар использовали статический метод с мембранным нуль-манометром [113].

Кривые зависимости давления пара от температуры изображены на рис. 10. Первоначально в прибор вводили навеску бипиридина, зависимость давления пара от температуры для которого представлена кривой 1 (участок а относится к области насыщенного, б – к области ненасыщенного пара). Далее в измерительный прибор через специальный клапан вводили тетрахлорид кремния, взятый в избытке, и нагревали до  $160^\circ\text{C}$  (рис. 10, кривая 2). Начальные точки кривой 2 соответствуют давлению насыщенного пара тетрахлорида кремния, а участок в отвечает полному переходу  $\text{SiCl}_4$  в газовую фазу. Вычисленное на участке в количество тетрахлорида  $n(\text{SiCl}_4) = (4.53 \pm 0.01) \times 10^{-4}$  моль хорошо согласуется с определенным из введенной навески  $(4.46 \pm 0.06) \times 10^{-4}$  моль. Это свидетельствует о том, что непосредственно после введения  $\text{SiCl}_4$  в мембранную камеру взаимодействия компонентов не происходит. Оно начинается только после плавления 2,2'-бипиридина (т. пл.

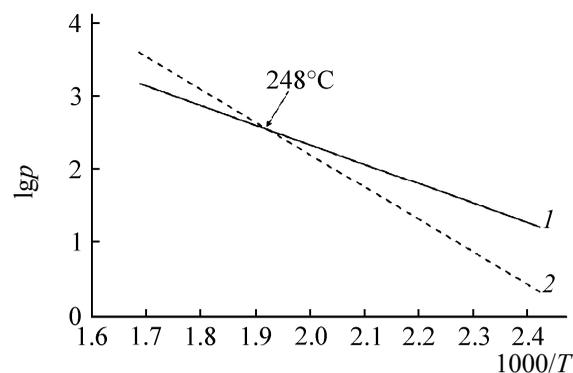


Рис. 11. Зависимость давления пара от температуры для чистого бипиридина (1) и бипиридина, образующегося при диссоциации комплекса  $\text{SiCl}_4\text{-bipy}$  (2).

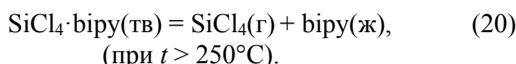
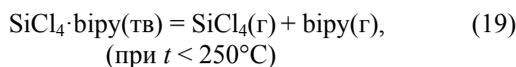
$69.9^\circ\text{C}$  [114]), о чем свидетельствует снижение давления начиная с точки з (рис. 10).

Кривая 3 представляет воспроизводимые данные, полученные в результате многократных прогревов системы. Участок д на этой кривой отвечает давлению ненасыщенного пара непрореагировавшего (избыточного по отношению к стехиометрии комплекса) тетрахлорида кремния. Участок е кривой 3 соответствует области насыщенного пара над комплексом, а высокотемпературный участок жс отвечает ненасыщенному пару, т. е. полному переходу всех веществ в газовую фазу. Определенное на участке жс количество пара составляет  $(6.00 \pm 0.05) \times 10^{-4}$  моль, что в пределах погрешности согласуется с суммарным количеством нереагирующих компонентов  $(5.91 \pm 0.09) \times 10^{-4}$  моль. Таким образом, тензиметрические исследования свидетельствуют о том, что при переходе в газовую фазу комплекс  $\text{SiCl}_4\text{-bipy}$  полностью диссоциирует на компоненты.

Сопоставление давления пара над комплексом  $\text{SiCl}_4\text{-bipy}$  и чистого 2,2'-бипиридина [115] показывает, что давление диссоциации аддукта  $\text{SiCl}_4\text{-bipy}$  гораздо выше, чем давление насыщенного пара 2,2'-бипиридина. Это может привести к тому, что при повышенных температурах давление 2,2'-бипиридина, образующегося при диссоциации комплекса  $\text{SiCl}_4\text{-bipy}$  ( $p_{\text{bipy}}^{\text{дисс}}$ ), будет больше давления его насыщенного пара ( $p_{\text{bipy}}^{\circ}$ ). Действительно, как видно из рис. 11, выше  $248^\circ\text{C}$   $p_{\text{bipy}}^{\text{дисс}}$  превышает  $p_{\text{bipy}}^{\circ}$ . Это должно приводить к образованию в системе самостоятельной фазы жидкого 2,2'-бипиридина и к частичному растворению комплекса в нем.

Появление жидкой фазы было подтверждено термографическими исследованиями.

Таким образом, диссоциация кристаллического комплекса может протекать по уравнениям (19), (20).



Из тензиметрических измерений на основании данных для насыщенного пара (участок *e* на рис. 10), можно определить парциальные давления компонентов пара, константы равновесия ( $K_p$ ) и термодинамические характеристики реакции (19). Опыт проводили в избытке тетрахлорида кремния, поэтому расчет  $K_p$  осуществляли на основе системы уравнений (21) по формуле (22), где  $a$  представляет собой  $p/T$  избыточного  $\text{SiCl}_4$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} p = p(\text{SiCl}_4) + p_{\text{bipy}}, \\ p(\text{SiCl}_4) = p^{\text{изб}}(\text{SiCl}_4) + p^{\text{к}}(\text{SiCl}_4), \\ p^{\text{к}}(\text{SiCl}_4) = p_{\text{bipy}}, \\ p^{\text{изб}}(\text{SiCl}_4) = aT, \end{array} \right. \quad (21)$$

$$K_p = p(\text{SiCl}_4) \cdot p_{\text{bipy}} = \frac{p^2 - (aT)^2}{4}. \quad (22)$$

Результаты обработки полученных экспериментальных данных методом наименьших квадратов привели к следующему уравнению температурной зависимости константы равновесия:  $\lg K = -(8913 \pm 348)/T + (22.2 \pm 0.8)$ , откуда в интервале температур  $200\text{--}240^\circ\text{C}$  получены значения энтальпии и энтропии диссоциации комплекса  $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$  по уравнению (19):  $\Delta H_T^\circ = 170 \pm 7$  кДж/моль,  $\Delta S_T^\circ = 315 \pm 15$  Дж/(моль·К). Следует отметить, что полученные термодинамические характеристики практически совпадают с характеристиками аналогичной диссоциации комплекса  $\text{GeCl}_4 \cdot \text{bipy}$ :  $\Delta H_T^\circ = 171 \pm 7$  кДж/моль,  $\Delta S_T^\circ = 307 \pm 15$  Дж/(моль·К) [116].

**Кинетика термического разложения.** Кроме равновесных процессов, статический метод также может быть использован для исследования кинетики реакций, сопровождающихся изменением числа газовых молей в системе. Например, статический тензиметрический метод использовали при исследовании кинетики термического разложения трибромборазина [117], боразина [118] и амидоборана кальция [37].

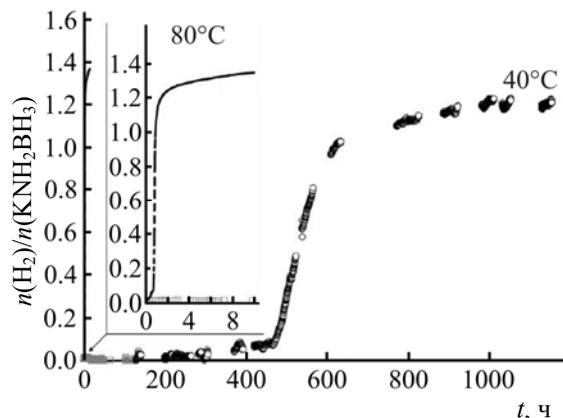


Рис. 12. Зависимость отношения количества выделившегося водорода к количеству  $\text{KNH}_2\text{BH}_3$  от времени при  $20^\circ\text{C}$  (серые квадраты),  $40^\circ\text{C}$  (черные кружки) и  $80^\circ\text{C}$  (черные точки).

В качестве примера рассмотрим термическое разложение амидоборана калия. Синтез  $\text{KNH}_2\text{BH}_3$  проводили при взаимодействии металлического калия и амминборана в среде ТГФ по методике, аналогичной используемой для синтеза амидоборанов рубидия и цезия [119]. Твердофазный спектр ЯМР образца на ядрах  $^{11}\text{B}$  содержит синглет при  $-20.0$  м. д. (97%), что соответствует амидоборану калия [120], и синглет при  $-38.0$  м. д., который отвечает боргидриду калия (3%) [121]. Масс-спектрометрическое исследование летучих продуктов разложения на масс-спектрометре ThermoScientific ISQ с прямым вводом пробы в температурном интервале  $50\text{--}350^\circ\text{C}$  не выявило следов ТГФ в образце, что весьма существенно для интерпретации результатов тензиметрических измерений.

Термическую устойчивость амидоборана калия исследовали статическим тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром с использованием автоматической тензиметрической установки второго поколения [37]. Эксперименты проводили при термостатировании образца в течение длительного времени. Предполагается, что единственный летучий продукт термического разложения  $\text{KNH}_2\text{BH}_3$  — это молекулярный водород. Отношение количества водорода в системе к количеству введенного амидоборана калия (с учетом примеси боргидрида калия) характеризует полноту термического разложения. Было проведено два эксперимента при различных температурах.

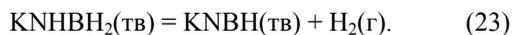
В первом эксперименте образец амидоборана калия массой  $7.85 \pm 0.05$  мг поместили во

внутренний объем тензиметра ( $23.9 \pm 0.1$  мл) в перчаточном боксе InertLab 2GB в атмосфере высокочистого аргона (уровень кислорода и воды не превышает 0.1 м.д.). Затем внутренний объем вакуумировали и запаивали. Выдерживание образца  $\text{KNH}_2\text{BH}_3$  при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) в течение недели не привело к увеличению количества газа в системе (рис. 12). После этого систему нагрели и выдерживали при  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ . Через две недели наблюдали резкое увеличение количества газа в системе.

Второй эксперимент проводили аналогично, поместив  $14.89 \pm 0.07$  мг амидоборана калия во внутренний объем тензиметра ( $30.3 \pm 0.1$  мл). Температура термостатирования  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ . В этом случае уже через 40 мин наблюдали резкое увеличение количества газа в системе (рис. 12).

Результаты проведенных экспериментов показывают, что термическому разложению амидоборана калия предшествует индукционный период, который уменьшается с 14 сут при  $40^\circ\text{C}$  до 40 мин при  $80^\circ\text{C}$ . S-образный характер кривой зависимости  $n(\text{H}_2)/n(\text{KNH}_2\text{BH}_3)$  от времени указывает на протекание последовательного или автокаталитического процесса. По окончании опытов состав конденсированной фазы отвечает формуле  $\text{KNBH}_{2.58 \pm 0.03}$  при  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  и  $\text{KNBH}_{2.28 \pm 0.03}$  при  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Отметим, что скорость выделения первого моля водорода по реакции (22) также существенно увеличивается при повышении температуры. Дальнейшее увеличение  $n(\text{H}_2)/n(\text{KNH}_2\text{BH}_3)$  протекает с существенно меньшей скоростью, что, вызвано более медленной второй стадией (23) выделения водорода.



Таким образом, с помощью автоматизированного статического тензиметрического метода с мембранным нуль-манометром установлен индукционный период при термическом разложении амидоборана калия при умеренных температурах.

Разработанный 60 лет назад статический тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром – мощный инструмент для исследования различных типов химических превращений неорганических и комплексных соединений с участием газовой фазы в широком интервале температур. Автоматизация метода

позволяет существенно расширить области его использования.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работы по исследованию термической устойчивости амидоборана калия выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00151) с использованием оборудования Ресурсного центра «Магнитно-резонансные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Менделеев Д.И. Об упругости газов. СПб: Типография А.М. Котонина, 1875. 262 с.
2. Менделеев Д.И. Сочинения. Газы. Л.; М.: Редакция химической литературы, 1939. Т. 6. 692 с.
3. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
4. Севастьянова Т.Н., Суворов А.В. Физические методы исследования неорганических соединений. СПб: СПбГУ, 2005. С. 115.
5. Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Timoshkin A.Y. // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 254. P. 2031. doi 10.1016/j.ccr.2010.04.001
6. Русанов А.И. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 193; Rusanov A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. P. 173. doi 10.1134/S1070363207020028
7. Fischer W., Rahlis O., Benze B. // Z. anorg. allg. Chem. 1932. Bd 205. S. 1. doi 10.1002/zaac.19322050102
8. Fischer W., Jübermann O. // Z. anorg. allg. Chem. 1936. Bd 227. S. 227. doi 10.1002/zaac.19362270303
9. Щукарев С.А., Оранская М.А., Толмачева Т.А., Яхкин А.К. // ЖНХ. 1956. Т. 1. № 1. С. 30.
10. Щукарев С.А., Толмачева Т.А., Цинциус В.М. // ЖНХ. 1962. Т. 7. № 7. С. 1505.
11. Щукарев С.А., Толмачева Т.А., Оранская М.А., Украинцева Э.А. // ЖНХ. 1956. Т. 1. № 8. С. 1697.
12. Новиков Г.И., Галицкий Н.В. // ЖНХ. 1965. Т. 10. № 3. С. 576.
13. Щукарев С.А., Новиков Г.И., Василькова И.В., Суворов А.В., Андреева Н.В., Шарутин Б.Н., Баев А.К. // ЖНХ. 1960. Т. 5. № 8. С. 1650.
14. Щукарев С.А., Новиков Г.И. // ЖНХ. 1956. Т. 1. № 1. С. 357.
15. Щукарев С.А., Новиков Г.И., Суворов А.В., Баев А.К. // ЖНХ. 1958. Т. 3. № 12. С. 2630.

16. Шукарев С.А., Новиков Г.И., Коковин Г.А. // ЖНХ. 1959. Т. 4. № 10. С. 2185.
17. Андреева Н.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1959. 12 с.
18. Шукарев С.А., Новиков Г.И., Андреева Н.В. // Вестн. ЛГУ. Сер. Физика-Химия. 1959. № 4. С. 120.
19. Шукарев С.А., Оранская М.А., Цинциус В.М. // ЖНХ. 1956. Т. 1. № 5. С. 881.
20. Шукарев С.А., Оранская М.А., Толмачева Т.А., Ваничева Л.Л. // ЖНХ. 1958. Т. 3. № 7. С. 1478.
21. Шукарев С.А., Колбин Н.И., Рябов А.Н. // ЖНХ. 1958. Т. 3. № 8. С. 1721.
22. Шукарев С.А., Колбин Н.И., Рябов А.Н. // ЖНХ. 1959. Т. 4. № 7. С. 1692.
23. Шукарев С.А., Колбин Н.И., Рябов А.Н. // ЖНХ. 1960. Т. 5. № 8. С. 1900.
24. Шукарев С.А., Колбин Н.И., Рябов А.Н. // ЖНХ. 1961. Т. 6. № 5. С. 1013.
25. Шукарев С.А., Толмачева Т.А., Полухина Ю.Л. // ЖНХ. 1964. Т. 9. № 11. С. 2507.
26. Шукарев С.А., Толмачева Т.А., Оранская М.А., Командровская Л.В. // ЖНХ. 1956. Т. 1. № 1. С. 8.
27. Шукарев С.А., Оранская М.А., Шемякина Т.С. // ЖНХ. 1956. Т. 1. № 1. С. 17.
28. Курбанов А.Р., Суворов А.В., Шукарев С.А., Новиков Г.И. // ЖНХ. 1964. Т. 9. № 3. С. 520.
29. Шукарев С.А., Курбанов А.Р. // Вестн. ЛГУ. Сер. Физика-Химия. 1962. № 10. Вып. 2. С. 144.
30. Новиков Г.И., Суворов А.В. // Зав. лаб. 1959. № 6. С. 750.
31. Суворов А.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1961. 20 с.
32. Титов В.А., Коковин Г.А. // Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 98.
33. Титов В.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск, 1994. 48 с.
34. Поляченко Л.Д., Дудчик Г.П., Поляченко О.Г. // ЖФХ. 1976. Т. 50. № 2. С. 387.
35. Поляченко Л.Д., Назаров К., Поляченко О.Г. // ЖФХ. 1976. Т. 50. № 8. С. 2120.
36. Popovic R.S., Flanagan J.A., Besse P.A. // Sensors and Actuators (A). 1996. Vol. 56. P. 39. doi 10.1016/0924-4247(96)01285-X
37. Дойников Д.А., Казаков И.В., Краснова И.С., Тимошкин А.Ю. // ЖФХ. 2017. Т. 91. С. 1429; Doiņikov D.A., Kazakov I.V., Krasnova I.S., Timoshkin A.Y. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. P. 1603. doi 10.1134/S0036024417080088
38. Gregory N.V., MacLaren R.O. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. P. 110. doi 10.1021/j150524a005
39. Gregory N.W., Trackrey B.A. // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. P. 3176. doi 10.1021/ja01163a102
40. MacLaren R.O., Gregory N.W. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. P. 184. doi 10.1021/j150524a022
41. Комишлова О.Н., Новиков Г.И., Поляченко О.Г. // ЖФХ. 1969. Т. 43. № 11. С. 2979.
42. Фадеев В.Н., Федоров П.Н. // ЖНХ. 1969. Т. 9. № 2. С. 381.
43. Заидова Г.А., Гаджиев С.М., Кулиев А.А. // ЖФХ. 1974. Т. 48. № 4. С. 1057.
44. Титов В.А., Чусова Т.П., Коковин Г.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987. № 1. С. 75.
45. Поляченко О.Г., Комишлова О.Н. // ЖФХ. 1971. Т. 45. № 5. С. 1298.
46. Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д. // ЖФХ. 1971. Т. 45. № 7. С. 1793.
47. Поляченко Л.Д., Поляченко О.Г. // ЖФХ. 1973. Т. 47. № 5. С. 1332.
48. Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Титов В.А. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 6. С. 967.
49. Зеленина Л.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2001. 21 с.
50. Титов В.А., Жамская Н.Н., Титов А.А., Коковин Г.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 1. С. 10.
51. Жамская Н.Н., Титов В.А., Коковин Г.А., Попов А.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 1. С. 21.
52. Жамская Н.Н., Титов В.А., Коковин Г.А. // ЖФХ. 1977. Т. 51. № 4. С. 1007.
53. Жамская Н.Н., Титов В.А., Титов А.А., Коковин Г.А. // ЖФХ. 1977. Т. 51. № 5. С. 1277.
54. Поляченко Л.Д., Поляченко О.Г. // ЖФХ. 1973. Т. 47. № 2. С. 498.
55. Чусова Т.П., Коваленко Н.Л., Горш Л.Э., Титов В.А., Чернявский Л.И., Коковин Г.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 3. С. 35.
56. Бахышов Р.Г., Кулиев А.А., Гаджиев С.М. // Ученые записки АГУ. Сер. хим. наук. 1972. № 4. С. 61.
57. Гаджиев С.М., Сулейманов Д.М., Кулиев А.А., Бахышов Р.Г. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1972. Т. 8. № 1. С. 62.
58. Бахышов Р.Г., Гаджиев С.М., Сулейманов Д.М., Кулиев А.А. // Ученые записки АГУ. Сер. хим. наук. 1971. № 3. С. 68.
59. Golubenko A.N., Sysoev S.V., Stenin Yu.G., Titov A.A. // Electrochem. Soc. Proc. 1997. Vol. 97–25. P. 1596.
60. Сысоев С.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1999. 22 с.
61. Дудчик Г.П., Поляченко О.Г., Новиков Г.И. // ЖФХ. 1971. Т. 45. № 3. С. 728.
62. Галицкий Н.В., Завадовская В.Н. // ЖФХ. 1978. Т. 52. № 2. С. 537.
63. Засорина З.И., Коковин Г.А., Земсков С.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1976. № 2. С. 121.
64. Поляченко Л.Д., Назаров К., Поляченко О.Г. // ЖФХ. 1977. Т. 51. № 2. С. 540.
65. Кузьменко А.Л., Новиков Г.И. // ЖФХ. Т. 51. № 2. С. 530.

66. *Baev A.K.* Specific Intermolecular Interactions of Organic Compounds. New York: Springer, 2012. 451 p. doi 10.1007/978-3-642-21622-0
67. *Baev A.K.* Specific Intermolecular Interactions of Nitrogenated and Bioorganic Compounds. New York: Springer, 2014. 603 p. doi 10.1007/978-3-642-37472-2
68. *Исоев Д.Т.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Душанбе, 2000. 21 с.
69. *Мирсаидов У.М.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 1985. 47 с.
70. *Бадалов А.М.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1983. 17 с.
71. *Бадалов А.М.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Ташкент, 1992. 47 с.
72. *Гафуров Б.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Душанбе, 2016. 48 с.
73. *Добротин Р.Б., Суворов А.В., Гаджиев С.М.* // Проблемы современной химии координационных соединений. 1968. № 2. С. 23.
74. *Добротин Р.Б.* // Проблемы современной химии координационных соединений». 1966. № 1. С. 78.
75. *Новиков Г.И., Поляченко О.Г.* // Усп. хим. 1964. Т. 33. № 6. С. 732.
76. *Новиков Г.И., Гагрюченков Ф.И.* // Усп. хим. 1967. Т. 36. С. 399.
77. *Новиков Г.И.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л., 1965. 38 с.
78. *Галицкий Н.В.* // ЖНХ. 1968. Т. 13. № 11. С. 3120.
79. *Котова Е.С., Кузьменко А.Л., Новиков Г.И.* // ЖФХ. 1972. Т. 46. № 10. С. 2960.
80. *Галицкий Н.В., Минина К.П., Борисовская Г.М.* // ЖНХ. 1967. Т. 12. № 10. С. 2626.
81. *Карпенко Н.В., Севастьянова Т.Н.* // Проблемы современной химии координационных соединений. 1970. № 3. С. 48.
82. *Карпенко Н.В., Севастьянова Т.Н.* // Проблемы современной химии координационных соединений. 1974. № 4. С. 177.
83. *Карпенко Н.В., Стрелков С.А.* // Вестн. ЛГУ. Сер. Физика-Химия. 1974. № 4. С. 78.
84. *Горбачев В.М., Шестаков В.А., Засорина З.И.* // Изв. СО АН СССР. 1973. № 2. С. 145.
85. *Щукарев С.А., Суворов А.В.* // Вестн. ЛГУ. Сер. Физика-Химия. 1961. № 4. Вып. 1. С. 87.
86. *Debray H.* // Compt. Rend. 1868. Vol. 208. P. 1721.
87. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. М.: Мир. 1979. 499 с.
88. *Буряя И.Т., Поляченко О.Г., Новиков Г.И.* // ЖФХ. 1974. Т. 48. № 6. С. 1609.
89. *Поляченко О.Г., Комишлова О.Н.* // ЖФХ. 1971. Т. 45. № 7. С. 1877.
90. *Поляченко О.Г., Комишлова О.Н.* // ЖФХ. 1972. Т. 46. № 11. С. 2960.
91. *Шубаев В.Л.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1971. 20 с.
92. *Севастьянова Т.Н., Суворов А.В.* // ЖНХ. 1976. Т. 21. № 10. С. 2762.
93. *Севастьянова Т.Н., Тарасова А.Ш., Суворов А.В.* // ЖНХ. 1979. Т. 24. № 9. С. 2322.
94. *ПлUTOва О.В., Севастьянова Т.Н., Суворов А.В.* // ЖНХ. 1976. Т. 21. № 5. С. 1305.
95. *Суворов А.В., Кржижановская Е.К., Кондратьев Ю.В.* // Проблемы современной химии координационных соединений. 1970. № 3. С. 57.
96. *Суворов А.В.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л., 1977. 32 с.
97. *Герман А.М., Суворов А.В.* // Проблемы современной химии координационных соединений. 1978. № 6. С. 93.
98. *Герман А.М., Григорьев А.А., Кондратьев Ю.В., Суворов А.В.* // Проблемы современной химии координационных соединений. 1992. № 10. С. 81.
99. *Григорьев А.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1987. 16 с.
100. *Тимошкин А.Ю., Григорьев А.А., Суворов А.В.* // ЖОХ. 1995. Т. 65. № 10. С. 1634.
101. *Тимошкин А.Ю., Суворов А.В., Мишарев А.Д.* // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 12. С. 1980; *Timoshkin A.Yu., Suvorov A.V., Misharev A.D.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 12. P. 1874. doi 10.1023/A:1023442708021
102. *Litvinenko A.S., Timoshkin A.Y., Schaefer H.F.* // Polyhedron. 2006. Vol. 25. N 12. P. 2465. doi 10.1016/j.poly.2006.03.001
103. *Тимошкин А.Ю., Березовская Е.А., Суворов А.В., Мишарев А.Д.* // ЖОХ. 2005. Т. 75. № 8. С. 1239; *Timoshkin A.Yu., Berезovskaya E.A., Suvorov A.V., Misharev A.D.* // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. N 8. P. 1173. doi 10.1007/s11176-005-0391-y
104. *Löbl J., Timoshkin A.Y., Trinh C., Necas M., Roesky H.W., Pinkas J.* // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. N 14. P. 5678. doi 10.1021/ic700488p
105. *Doinikov D.A., Kollhammerova I., Löbl J., Necas M., Timoshkin A.Y., Pinkas J.* // J. Organomet. Chem. 2016. Vol. 809. P. 38. doi 10.1016/j.jorganchem.2016.02.039
106. *Войтович Б.А., Барабанова А.С., Новицкая Г.Н.* // Укр. хим. ж. 1697. Т. 33. С. 367.
107. *Барабанова А.С., Войтович Б.А.* // ЖНХ. 1964. Т. 9. С. 2698.
108. *Шубаев В.Л., Суворов А.В., Семенов Г.А.* // ЖНХ. 1970. Т. 15. С. 939.
109. *Шубаев В.Л.* Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1971. 254 с.
110. *Суворов А.В., Шубаев В.Л.* // ЖНХ. 1971. Т. 16. С. 318.
111. *Beattie I.R., Leigh C.J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol 23. P. 55. doi 10.1016/0022-1902(61)80084-5

112. Schnell E., Wersin G. // *Monatsh. Chem.* 1961. Vol. 92. P. 1055. doi 10.1007/BF00924772
113. Давыдова Е.И., Севастьянова Т.Н., Суворов А.В., Кириченко Д.А. // *Вестн. СПбГУ.* 2004. Сер. 4. № 1. № 4. С. 33.
114. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л: Химия, 1963. Т. 1. 1070 с.
115. Севастьянова Т.Н. // *Вестн. СПбГУ.* 1994. Сер. 4. № 2 (№ 11). С. 86.
116. Севастьянова Т.Н., Коробкина Е.В., Суворов А.В. // *ЖНХ.* 1988. Т. 33. № 11. С. 2900.
117. Казаков И.В., Тимошкин А.Ю. // *ЖНХ.* 2012. Т. 57. № 4. С. 621; Kazakov I.V., Timoshkin A.Yu. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57. P. 557. doi 10.1134/S0036023612040110
118. Завгородний А.С., Тимошкин А.Ю. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. № 12. С. 1955. doi 10.1134/S0044460X1812; Zavgorodnii A.S., Timoshkin A.Y. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 12. P. 2476. doi 10.1134/S1070363218120046
119. Kazakov I.V., Butlak A.V., Shelyganov P.A., Suslonov V.V., Timoshkin A.Y. // *Polyhedron.* 2017. Vol. 127. P. 186. doi 10.1016/j.poly.2017.01.062
120. Shimoda K., Doi K., Nakagawa T., Zhan Y., Miyaoka H., Ichikawa T., Tansho M., Shimizu T., Burrell A.K., Kojima Y. // *J. Phys. Chem.* 2012. Vol. 116. P. 5957. doi 10.1021/jp212351f
121. Ravnsbæk D.B., Sørensen L.H., Filinchuk Y., Reed D., Book D., Jakobsen H.J., Besenbacher F., Skibsted J., Jensen T.R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 2010. P. 1608. doi 10.1002/ejic.201000119

## A Study of Inorganic and Coordination Compounds Using the Static Tensimetric Method from Mendeleev to the Present Day

E. I. Davydova, D. A. Doynikov, I. V. Kazakov, I. S. Krasnova, T. N. Sevastyanova, A. V. Suvorov, and A. Yu. Timoshkin\*

*St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia*

*\*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru*

Received March 7, 2019; revised March 7, 2019; accepted March 12, 2019

The review presents the evolution of the static tensimetric method from Mendeleev to the present day. A description is given of a new-generation automatic strain gauge. The specific examples show the use of the static method with a membrane null-manometer to the study of various processes involving inorganic and coordination compounds: homogeneous gas-phase equilibria, heterogeneous condensed phase–vapor equilibria, and decomposition kinetics of amidoboranes.

**Keywords:** tensimetry, vapor pressure, thermal decomposition, inorganic halides, molecular complexes, amidoboranes