

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ *IN SITU* СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ ПАРА КАК СТАТИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА. ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЙ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ Ga—I

© 2015 А. Ю. Завражнов<sup>1</sup>, А. В. Косяков<sup>1</sup>, А. В. Сергеева<sup>2</sup>, С. С. Березин<sup>1</sup>, К. К. Черненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия  
e-mail: ALZAVR08@rambler.ru

<sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бул. Пийна Б. И., 9, 683006 Петропавловск-Камчатский, Россия  
e-mail: valraf2009@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.06.2015 г.

**Аннотация.** Целью настоящей работы являлся поиск информативного и простого в подготовке эксперимента статического тензиметрического метода, позволяющего количественно определять равновесные величины парциальных давлений и состав пара при относительно низких давлениях ( $10^1$ — $10^4$  Па). В качестве тестового объекта была выбрана система Ga—I, в которой показывалась возможность проведения такого рода исследований, а полученные результаты сравнивались с литературными данными.

В качестве основы такого метода было предложено *in situ* сканирование электронных спектров поглощения пара при различных температурах для получения количественной информации о составе пара. Для решения этой задачи использовали установку на базе монохроматора МДР-41, совмещенную с цилиндрической печью. В экспериментах в эту печь помещалась оптическая кварцевая кювета, содержащая исследуемые вещества. Описываемая установка позволяла сканировать абсорбционные спектры при температурах от 300 до 800 °С в диапазоне длин волн 200—800 нм с шагом 0.01 нм и предельным разрешаемым спектральным интервалом 0.02 нм.

В ходе выполнения работы разработана и реализована методика спектрофотометрического исследования состава пара в различных равновесиях в широком температурном диапазоне (110—800 °С), которая не уступает по точности манометрическим методикам. Данная методика обладает рядом дополнительных возможностей, позволяя раздельно определять парциальные давления для конкретных молекулярных форм, находящихся в паре. Кроме того, показано, что спектрофотометрическим способом можно исследовать равновесия, в которых количества молекулярных форм в паре не меняются при смещении этих равновесий, а также системы, в которых величины парциальных давлений паров исследуемых форм достаточно малы (< 10—100 Па).

**Ключевые слова:** тензиметрические методы, спектрофотометрические исследования, гетерогенные равновесия, паровая фаза, абсорбция, иодиды галлия.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования равновесий с участием пара являются источником важной термодинамической информации не только о молекулярных формах самой паровой фазы, но и о равновесных с ней конденсированных фазах. Для последних, кроме того, измерение давления и состава пара может давать информацию об областях существования

этих фаз. Методы, которые позволяют непосредственно определять величины давления паров или рассчитывать их по другим измеренным величинам, называют *тензиметрическими*. Как известно, при исследованиях равновесий наиболее надежными являются статические тензиметрические методы, реализуемые только в закрытых системах и позволяющие сколь угодно приближаться к равновесным состояниям [1]. Для высокотемператур-

ных исследований наиболее надежным и информативным признан такой вариант статической тензиметрии, который опирается на использование мембранных нуль-манометров [1]. Однако этот вариант обладает недостатками: требует больших трудозатрат на этапе подготовки эксперимента и не позволяет надежно определить состав пара при наличии в нем более чем двух молекулярных форм. Более того, если интересующее равновесие оказывается таким, что смещение его положения не изменяет количество вещества в паре, то манометрический вариант тензиметрии оказывается неприемлемым\*.

Целью настоящей работы является разработка более информативного и более простого при постановке эксперимента метода, позволяющего количественно определять состав пара, и апробирование этого метода. В качестве альтернативы манометрическому варианту нами рассматривается спектрофотометрический способ измерения концентрации и давления, основанный на получении подробных спектров поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах равновесного пара при температурах до 800 °С. Заметим, что высокотемпературные *in situ* спектрофотометрические исследования уже внедрялись на рубеже 60—70-х гг. прошлого века [1, с. 60—67], но заметного распространения такие методики не получили. В последнее время, однако, можно говорить о возрождении интереса к такому варианту тензиметрии [2, 3]. В настоящей работе удалось устранить некоторые недостатки прежних спектрофотометрических методик, связанные с недостаточным разрешением спектров и с засветкой фотоприемника тепловым излучением от горячей кюветы.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

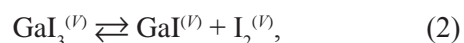
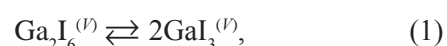
При выполнении высокотемпературных оптических экспериментов исследуемый пар находится в запаянной оптической кювете, которая была помещена в нагревательное устройство (печь). Для сканирования спектров использовался монохроматор МДР-41, позволяющий разнести печь и оптические узлы на достаточное расстояние, а также минимизировать искажения спектров тепловым излучением, т. к. выделение монохроматического

излучения в данном приборе происходит уже после прохождения кюветы излучением от источника.

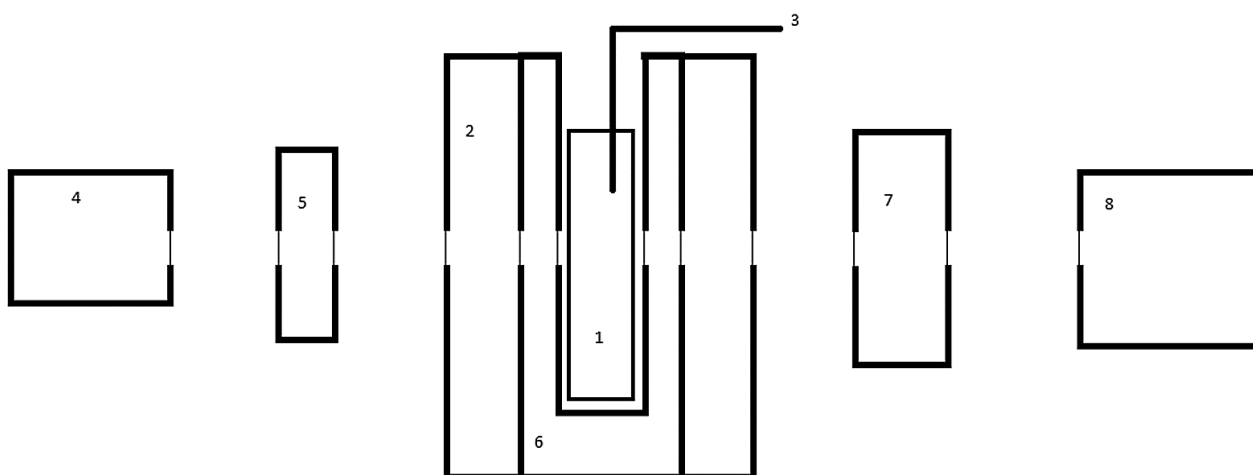
Блок-схема установки изображена на рис. 1. Нагревателем кюветы служила вертикальная цилиндрическая печь с двумя находящимися друг напротив друга сквозными отверстиями (10 × 5 мм) для прохождения светового луча. Для уменьшения температурного градиента в кювете используется цилиндрический стальной блок, который имеет вертикальный канал (12 × 12 × 50 мм) для введения и фиксации кюветы, а также перпендикулярное этому каналу сквозное отверстие для прохождения света. Для проведения эксперимента блок с заключенной в нем кюветой помещается в печь таким образом, чтобы отверстия в блоке и печи совпадали, при этом световой поток от источника к фотоприемнику должен проходить через кювету, которая одновременно является реактором. Эта кювета изготавливается из открытой с одного из торцов стандартной фотометрической кюветы из кварцевого стекла (производство фирмы Hellma, поперечные внутренние размеры 10.00 × 10.00 мм). К открытому торцу кюветы приваривается кварцевая трубка-переходник, через которую вводили исследуемые вещества и которую после вакуумирования перепаявали. При нагревании в такой системе устанавливается равновесие с участием исследуемого пара. Измерение температуры и управление температурным режимом печи проводили при помощи терморегулятора ТРМ-100, соединенного с хромель-алюмелевыми термопарами и с блоком управления симисторами [4]. Описываемая установка позволяет сканировать абсорбционные спектры при температурах от 300 до 800 °С в диапазоне длин волн 200—800 нм с шагом от 0.01 нм и предельным разрешаемым спектральным интервалом 0.02 нм.

В качестве пробной системы для анализа возможностей высокотемпературной спектрофотометрии была выбрана система Ga—I.

Известно [5—9], что в паровой фазе этой системы присутствуют молекулы GaI<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>I<sub>6</sub>, а при высоких температурах — также молекулы GaI, I<sub>2</sub> и атомы иода, которые появляются за счет термической диссоциации трииодида галлия и молекулярного иода:



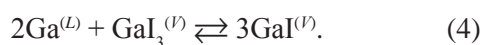
\* Иначе говоря, речь идет о таких равновесиях, для которых сумма стехиометрических коэффициентов при веществах, находящихся только в паре, оказывается одинаковой для левой и правой частей стехиометрического уравнения.



**Рис. 1.** Установка для высокотемпературных спектрофотометрических исследований пара:

1 — кювета; 2 — печь; 3 — термопары; 4 — источник излучения; 5 — конденсор; 6 — цилиндрический блок из нержавеющей стали; 7 — монокроматор; 8 — детектор. Части 4, 5, 7, 8 входят в состав монокроматора МДР-41

При введении ненасыщенного относительно иодидов галлия пара в контакт с жидким галлием также реализуется гетерогенное равновесие (4) [8, 10—12]:



В этих уравнениях символ  $V$  отвечает пару,  $L$  — жидкой фазе.

Для достижения поставленной в работе цели последовательно изучали:

1. Равновесие твердого трииодида галлия с паром, а также изменение характера равновесия при полной сублимации кристаллического  $\text{GaI}_3$ , т. е. при переходе насыщенного пара в ненасыщенный (*первый этап*);

2. Гетерогенное равновесие (4) — взаимодействие ненасыщенного относительно иодидов галлия пара с металлическим галлием (*второй этап*);

3. Гомогенное равновесие (1)—(3) в ненасыщенном паре, получаемом при полном испарении заданного количества трииодида галлия (*третий этап*).

Выполнение первого этапа было необходимо для того, чтобы найти связь между показателем поглощения  $k_{\text{GaI}_3}(\lambda)$  на характеристической для  $\text{GaI}_2$  длине волны  $\lambda$  и молярной концентрацией  $C_{\text{GaI}_3}$  этой молекулярной формы в паре. Градуировочная зависимость  $k_{\text{GaI}_3} = f(C_{\text{GaI}_3})$  открывала возможность, исходя из спектральных данных, находить величины парциальных давлений трииодида галлия в дальнейшем при исследованиях любых равновесий с участием этой молекулярной формы.

Кроме того, для экспериментов, в которых в качестве стартового вещества использовался только  $\text{GaI}_3$ , расчет концентрации по величине  $k_{\text{GaI}_3}$  позволял уточнять количество исходного трииодида, если удавалось определить точку смены характера равновесия. (Для всех экспериментов также определялось общее количество находящегося в кювете связанного и свободного иода; соответствующая методика описана в Приложении 2.)

Начальные работы второго этапа были направлены на установление связи между  $k$  и  $C$  уже для пара моноиодида галлия  $\text{GaI}$ . Наконец, для второго и третьего этапов самостоятельные цели состояли в нахождении температурных зависимостей констант равновесий (4) и (2) соответственно.

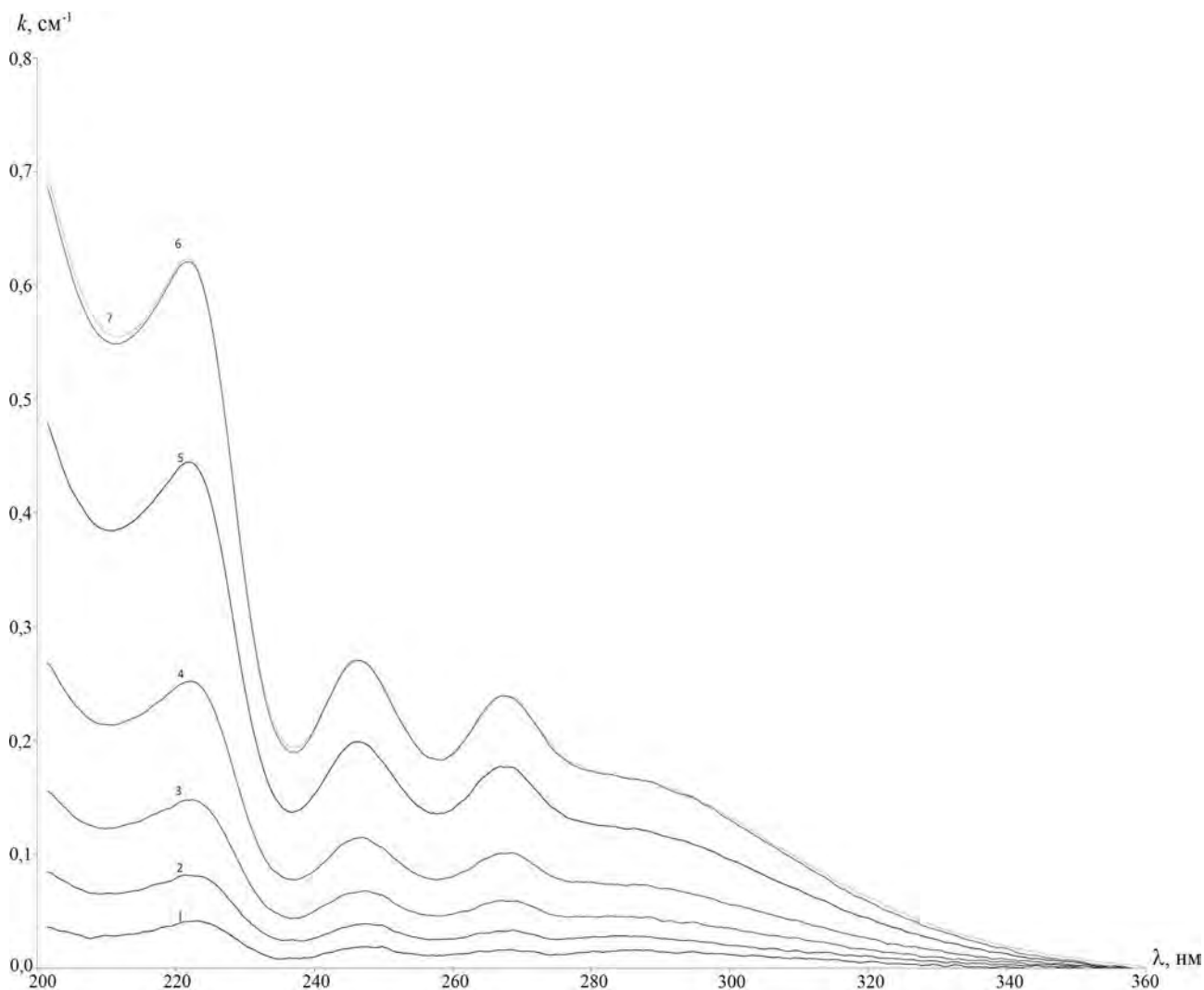
Уже предварительные исследования показали, что высокое светопоглощение паров иодидов галлия делает возможным получение качественных спектров только при очень малой концентрации исходного трииодида и, следовательно, при очень малых количествах этого вещества, вводимых в кювету. При объеме кюветы 2—3 мл это количество не должно превышать  $10^{-7}$  —  $10^{-6}$  моль ( $10^{-5}$  —  $10^{-4}$  г). Такие сверхмалые количества не могут быть взяты с достаточной точностью даже при помощи современных аналитических весов. По этой причине для количественного переноса  $\text{GaI}_3$  в кювету нами была разработана методика, описанная в Приложении 1. Это микроколичество  $\text{GaI}_3$  уточнялось после проведения отдельных экспериментов (Приложение 2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Первый этап. Исследование насыщенного пара над твердым триодидом галлия и перехода насыщенного пара в ненасыщенный.** Как уже отмечалось, качественные спектры исследуемых паров получаются лишь в случае весьма низких концентраций (не больше 0.05—0.10 моль/м<sup>3</sup>). Для насыщенного пара GaI<sub>3</sub> такие условия реализуются только при относительно низких температурах — до 210 °С, когда конденсированной фазе отвечает твердый, но не жидкий триодид галлия (тройная точка имеет, по данным [5—7], температуру 212 °С и давление 2.27 кПа).

На рис. 2 приведены спектры поглощения паров триодида галлия при различных температурах, полученные в эксперименте со сменой характера равновесия, когда при некоторой температуре на-

сыщенный пар переходит в ненасыщенный. На этом рисунке видно, что такая смена характера равновесия проявляется на спектрах очень четко. В насыщенном паре поглощение резко возрастает с увеличением температуры. При переходе к ненасыщенному пару (для условий эксперимента отраженного на рис. 2, это происходит при  $t > 160$  °С) варьирование температуры гораздо меньше изменяет вид спектров. Изменение температуры в пределах 10—20 °С влияет на спектр практически незаметно. На спектрах как насыщенных, так и ненасыщенных паров, получаемых при испарении триодида галлия, четко проявляются три широкие полосы поглощения с максимумами вблизи 220, 245 и 265 нм (рис. 2). Согласно [10], первый максимум принадлежит молекулярной форме GaI<sub>3</sub>, два последних — димеру Ga<sub>2</sub>I<sub>6</sub>.



**Рис. 2.** Спектры насыщенного и ненасыщенного пара GaI<sub>3</sub> при исходной концентрации триодида галлия 0.028 моль/м<sup>3</sup> и различных температурах:

1 — 128°; 2 — 137°; 3 — 147°; 4 — 156°; 5 — 166°; 6 — 184°; 7 — 194 °С

Напомним, что основная задача данного этапа состояла в установлении градуировочной зависимости для формы  $\text{GaI}_3$  в паре. Зависимость показателя поглощения на любой длине волны от концентрации, в соответствии с законом Бера, должна быть пропорциональной:

$$C = q(\lambda)k(\lambda, C), \quad (5)$$

где  $q = 1/\varepsilon$  — величина, обратная молярному коэффициенту экстинкции. В то же время концентрацию  $\text{GaI}_3$  в насыщенном паре можно найти, исходя из давления пара  $p(T)$  над твердым триодидом:

$$C = \frac{p(T)}{RT}, \quad \lg \frac{p(T)}{p_0} = -\frac{A}{T} + B.$$

Параметры уравнения  $p(T)$  приведены в работе [9]:  $A = 5020 \text{ K}$ ;  $B = 8.70$ ;  $p_0$  — реперное давление, совпадающее с атмосферным. Считали, что доля димера  $\text{Ga}_2\text{I}_6$  мала по сравнению с доминирующей формой  $\text{GaI}_3$  (хотя экстинкция  $\text{Ga}_2\text{I}_6$  при этом может быть большой).

Результаты определения зависимости  $k_{\text{GaI}_3}(\lambda, C)$  для максимума полосы  $\lambda = 220 \text{ нм}$  представлены на рис. 3. На этом рисунке действительно видна прямо пропорциональная зависимость, причем значение  $q$  для данной длины волны составляет  $(4.28 \pm 0.06) \times 10^{-4} \text{ моль/м}^2$ . Подчеркнем, что использование полученной величины экстинкции для любого пара, содержащего данную молекулярную форму, возможно при соблюдении следующих условий:

$C_{\text{GaI}_3}$ , моль/м<sup>3</sup>

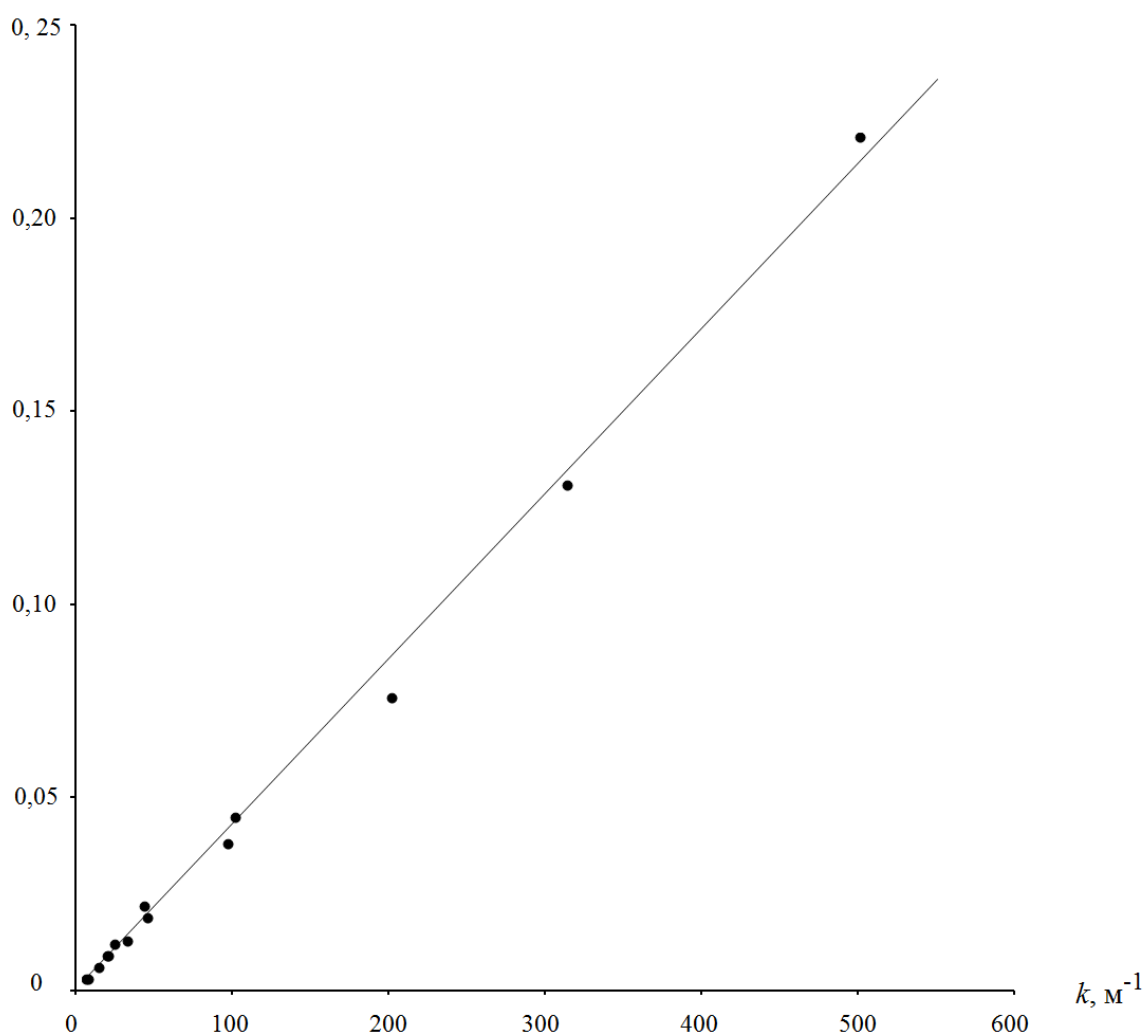


Рис. 3. Зависимость показателя поглощения триодида галлия при длине волны 220 нм от концентрации этой молекулярной формы в паре

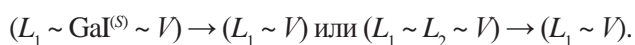


а) пренебрежимо малого влияния температуры на интенсивность и форму полосы поглощения;

б) отсутствия характеристических полос поглощения других компонентов пара рядом с данной полосой. При  $t < 400$  °С заметное влияние температуры на экстинкцию триодида галлия при 220 нм не наблюдается, о чем свидетельствует выполнение закона Бера. В противном случае представленная на рис. 3 зависимость была бы нелинейна. При больших температурах вид спектра пара триодида галлия меняется, и четкий пик при длине волны, близкой 220 нм, превращается в плечо. Это вызывает необходимость разложения спектральной кривой на гауссовы составляющие. Такое разложение более подробно обсуждается ниже при описании результатов третьего этапа работ.

К сожалению, в настоящей работе не удалось определить принадлежность какой-то определенной молекулярной форме полос с максимумами при длинах волн, близких к 245 и 265 нм, которые в [10] без какой-либо аргументации отнесены к молекулярной форме  $\text{Ga}_2\text{I}_6$ . В дальнейшей работе для температур, больших 400 °С содержание димера  $\text{Ga}_2\text{I}_6$  в паре считали пренебрежимо малым (на основании данных [6, 9]).

**Второй этап. Исследование гетерогенного равновесия металлического галлия с паром иодидов галлия (ненасыщенном относительно иодидов).** По данным [11] в системе Ga—I реализуются три твердые промежуточные фазы  $\text{GaI}$ ,  $\text{GaI}_2$  и  $\text{GaI}_3$ , причем моноиодид распадается по синтетической реакции на две несмешивающиеся жидкости (рис. 4). В настоящей работе нас интересовал тот случай, когда при увеличении температуры происходила бы следующая смена равновесий при исчерпании одной из фаз:



Здесь  $L_1$  — жидкая фаза со стороны галлия. В результате в контакте с паровой фазой оставалась бы единственная конденсированная (жидкая) фаза на основе металлического галлия. С учетом данных [8], мы полагали растворимость иода в жидком металлическом галлии пренебрежимо малой.\* Для достижения равновесия  $L_1 \sim V$  требовалось, чтобы количества (концентрации) иодидов в экспериментах были бы очень малы, как и в экспериментах первого этапа.

\* Несоответствие этого допущения диаграмме рис. 4, возможно, связано с неточным определением и изображением бинадальной и субсинтетической кривых.

Равновесия, достигаемые при взаимодействии избытка металлического галлия с ненасыщенными парами иодидов, были исследованы в нескольких спектрофотометрических экспериментах, различающихся по концентрации исходного иода (в расчете на  $\text{GaI}_3$ ). Типичный спектр поглощения представлен на рис. 5. Из этих рисунков видно, что при относительно низких температурах (< 300—350 °С) на этом спектре присутствуют те же самые полосы, что и в случае ненасыщенного пара, получаемого испарением триодида галлия (рис. 2). Таким образом, с учетом рис. 4 попутно можно сделать вывод об инконгруэнтном испарении твердого моноиодида галлия. Последний имеет характер диспропорционирования: в результате образуется пар  $\text{GaI}_3$  и почти чистый металлический галлий.

На рис. 5а четко видна смена равновесия, когда выше некоторой температуры иодиды галлия полностью переходят в пар, и трехфазное равновесие  $L_1 \sim \text{GaI}^{(S)} \sim V$  (кривые 1, 2) сменяется контактом двух фаз  $L_1 \sim V$  (все прочие кривые). Если в трехфазном равновесии увеличение температуры резко и почти равномерно увеличивало поглощение во всем спектральном диапазоне, то при полном испарении конденсированного иодида дальнейшее нагревание приводило к очень плавному изменению формы спектральной кривой. Это изменение выражалось в том, что полосы с максимумами вблизи 220, 245 и 265 нм медленно уменьшались с ростом температуры. С другой стороны, при увеличении температуры появлялась мощная широкая полоса с максимумом при длине волны около 310 нм (рис. 5а) и группа четких и узких полос в диапазоне 386—398 нм (рис. 5б). Согласно данным [8], эти полосы обусловлены появлением в паре моноиодида  $\text{GaI}^{**}$ .

Напомним, что первоочередная задача второго этапа состояла в построении градуировочной зависимости показателя поглощения для моноиодида галлия. В данном случае, однако, использовали не только показатель поглощения на определенной длине волны, но и площадь под полосой поглощения (или часть этой площади). Интегрируя уравнение Бера по спектральному интервалу  $(\lambda_1, \lambda_2)$ , имеем:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda, C) d\lambda = C \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon(\lambda) d\lambda.$$

\*\* По-видимому, присутствием  $\text{GaI}$  обусловлена также сильная коротковолновая полоса, максимум поглощения которой лежит вне возможностей использованной установки, при  $\lambda < 200$  нм. В настоящей работе характеристики этой полосы не определялись.

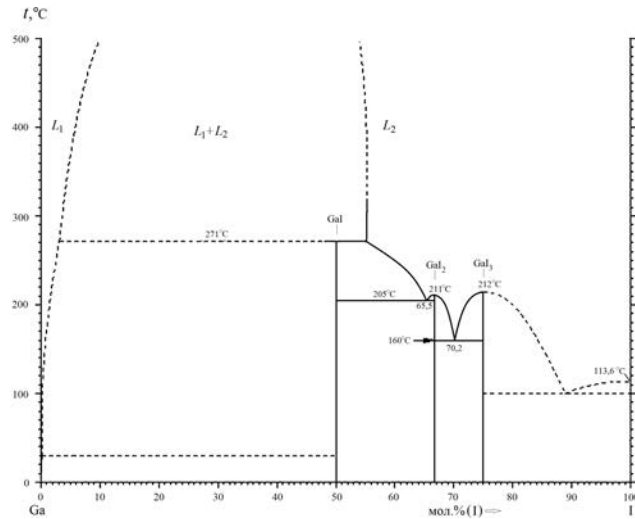
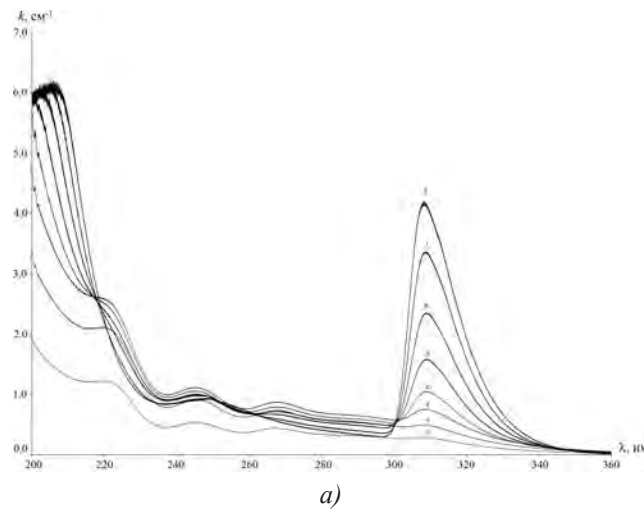
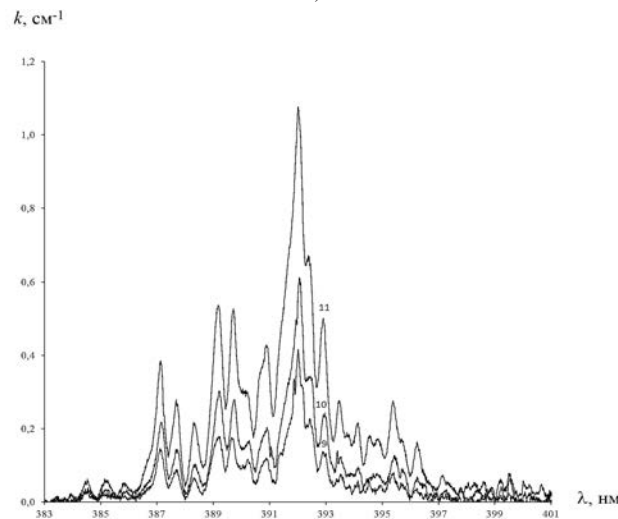


Рис. 4. *T-x*-сечение диаграммы состояний системы Ga—I при давлении 1 атм [11, с. 15]



а)



б)

Рис. 5. Спектры поглощения пара системы Ga—I в равновесии с металлическим галлием при исходной концентрации трииодида галлия 0.091 моль/м<sup>3</sup> и температурах: 1 — 354°; 2 — 374°; 3 — 413°; 4 — 450°; 5 — 487°; 6, 9 — 534°; 7, 10 — 563°; 8, 11 — 669 °С. Спектры 1, 2 соответствуют трехфазному равновесию  $L_1 \sim L_2 \sim V$ , прочие — двухфазному равновесию  $L_1 \sim V$

Таким образом, зависимость площади

$$S(\lambda_1, \lambda_2; C) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda, C) d\lambda$$

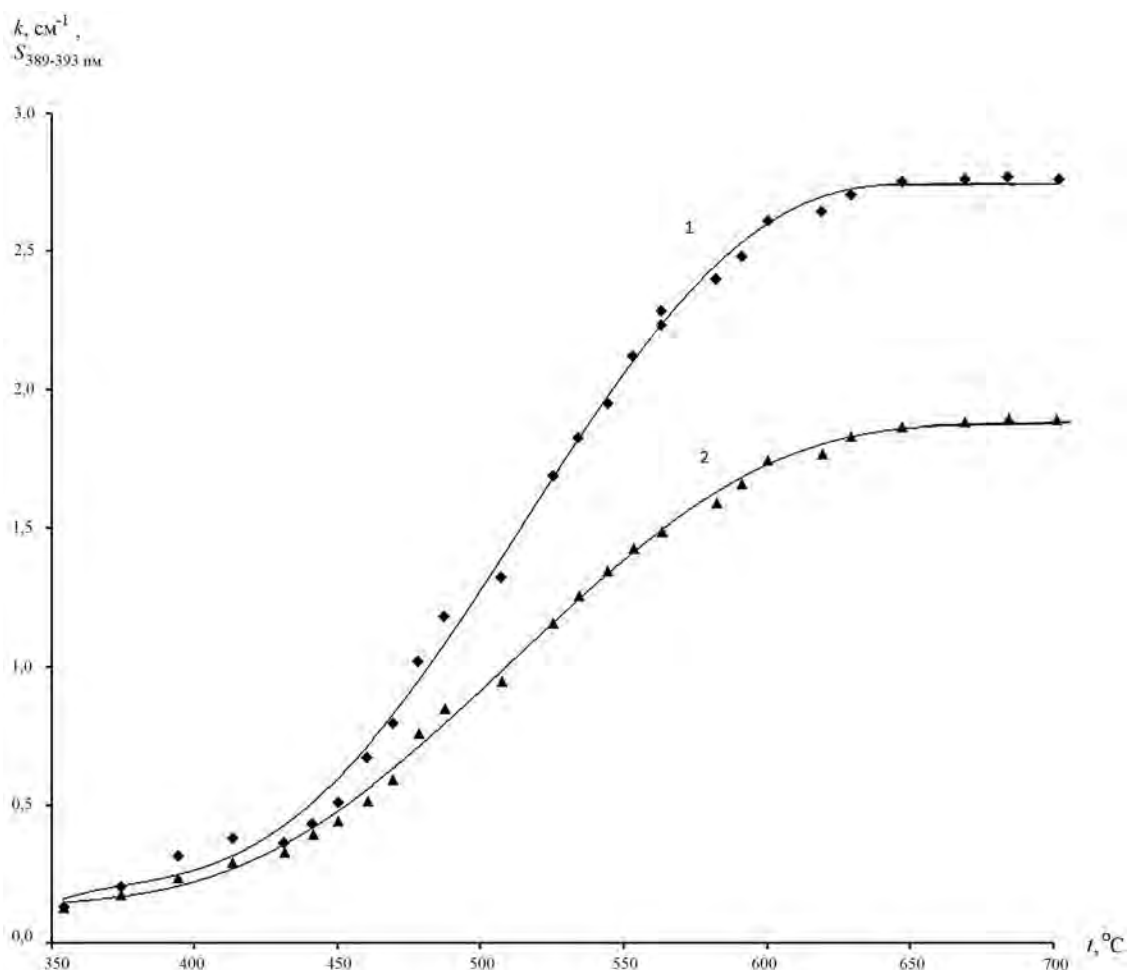
от концентрации компонента, с которым связана эта полоса, должна оставаться линейной:

$$C = \frac{Q(\lambda_1, \lambda_2) S(\lambda_1, \lambda_2; C)}{q}, \text{ где } \frac{1}{Q} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon(\lambda) d\lambda. \quad (6)$$

Величина  $Q$ , зависящая (для данного компонента) только от интервала интегрирования, играет ту же роль, что и величина  $q$  в уравнении (5).

Решение поставленной задачи начинали с того, что увеличением температуры добивались практически полного смещения равновесия (4) вправо, что приводило к доминированию молекул GaI в паре. Действительно, в случае достаточно разреженного иодидного пара (начальная концентрация трииодида  $< 0.1$  моль/м<sup>3</sup>) на высокотемпера-

турных ( $t > 600$  °C) спектрах показатели поглощения и площади пиков, обусловленные присутствием GaI, практически перестают увеличиваться при росте температуры (рис. 6). При этом полоса, относимая к форме GaI<sub>3</sub> (220 нм), исчезает. Все это указывает на почти полное смещение равновесия (4) вправо в этих условиях. Тогда, с учетом известного объема кюветы и количества введенного в кювету иода (в форме иодидов), становится возможным определить предельную (максимально возможную) концентрацию  $C_{\text{GaI}}$  и далее, пользуясь уравнениями (5) или (6), рассчитать коэффициенты  $q(\lambda)$  и  $Q(\lambda_1, \lambda_2)$ . Величины этих коэффициентов, полученные при статистической обработке экспериментальных данных, сведены в таблицу 1. Анализ влияния температуры на величины  $q$  и  $Q$  для полос GaI привел к выводу о том, что это влияние можно считать малым.



**Рис. 6.** Температурная зависимость показателя поглощения моноиодида галлия при длине волны 308 нм (1) и площади под группой пиков в интервале длин волн 389—393 нм (2) при исходной концентрации трииодида галлия 0.091 моль/м<sup>3</sup>



**Таблица 1.** Коэффициенты  $q(\lambda)$  и  $Q(\lambda_1, \lambda_2)$  в уравнениях (5), (6) для иодидов галлия в паре

Молекулярная форма	$q$ , моль/м <sup>2</sup>	$\lambda$ , нм	$Q$ , моль/м <sup>3</sup>	$\lambda_1, \lambda_2$ , нм	Примечание
GaI	—	—	$1.44 \cdot 10^{-3}$	389, 393	без обработки
GaI	$5.8 \cdot 10^{-4}$ *)	308, 316.5			разложение на гауссианы
GaI	—	—	$4.5 \cdot 10^{-5}$	300, 330	вычитание фона
GaI <sub>3</sub>	$4.3 \cdot 10^{-4}$	220	—	—	разложение на гауссианы
GaI <sub>3</sub>	$4.2 \cdot 10^{-4}$	220	—	—	без обработки

**Примечание.** \*) Использовано среднее гармоническое значение коэффициентов  $q(\lambda)$  при указанных длинах волн.

Предварительные оценки с использованием результатов работ [5], [8] и [10] позволили сделать предположение (подтвердившееся на третьем этапе работ), что в диапазонах задаваемых в экспериментах температур и концентраций гомогенное равновесие (2) дает гораздо меньший вклад в образование моноиодида галлия по сравнению с гетерогенным равновесием (4). Кроме того, согласно [9], при достаточно высоких температурах ( $t > 400$  °C) доля димера  $Ga_2I_6$  в паре должна быть пренебрежимо мала. Тогда при анализе гетерогенного равновесия металлического галлия с парами иодидов можно ограничиться только стехиометрической связью (4) и считать пар состоящим из молекул GaI<sub>3</sub> и GaI. При таких допущениях из спектральных данных может быть рассчитана температурная зависимость константы равновесия (4):

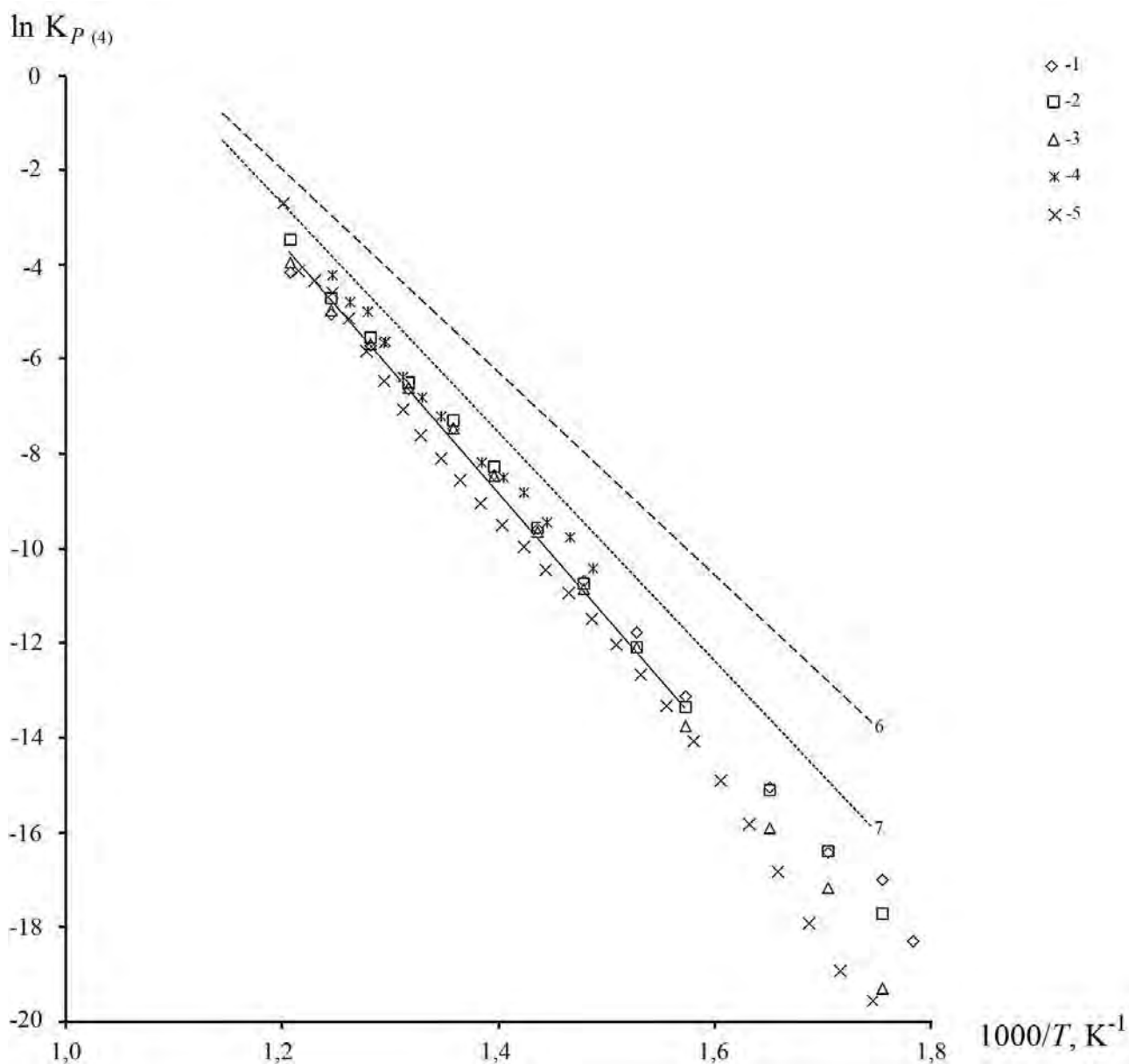
$$K_{p(4)} = p_{GaI}^3 / p_{GaI_3} \quad (7)$$

Величины парциального давления GaI рассчитывали по характеристикам ( $k$  и  $S$ ) для широкой полосы с  $\lambda_{max} \approx 310$  нм и для группы полос, с длинами волн от 386 до 398 нм. Для расчета парциального давления другой молекулярной формы — трииодида галлия, — применяли два подхода: с независимым расчетом  $p_{GaI_3}$  исходя из спектров поглощения и с привлечением спектральных данных только для определения более надежной величины  $p_{GaI}$ . Величину  $p_{GaI_3}$  в последнем случае находили при использовании уравнения материального баланса по иоду с учетом известного количества иода, введенного в кювету в виде иодидов галлия.

Результаты таких вычислений позволили найти температурную зависимость константы (7) гетеро-

генного равновесия (4). На рис. 7 и в таблице 2 приведены такие данные в сопоставлении с результатами [8] и [12]. Видна хорошая корреляция большей части экспериментальных данных между собой, а также согласованность этих данных с результатами [12] и, особенно, [8].

**Третий этап. Исследование гомогенного равновесия в ненасыщенных парах при полном испарении образца трииодида галлия.** На рис. 8 представлены высокотемпературные спектры ненасыщенных паров, которые образуются при полном испарении трииодида галлия. Часть полос на этих спектрах уже наблюдалась в насыщенном паре трииодида галлия (~ 220, 245, 265 нм). Интенсивности этих полос медленно уменьшаются с ростом температуры. При самых высоких температурах в спектре появляются также пики GaI (широкая полоса с максимумом ~ 310 нм и группа полос в интервале длин волн 386—398 нм). Моноиодид галлия появляется в данных условиях за счет гомогенного равновесия (2). Согласно этому же равновесию, наряду с моноиодидом галлия должна была появиться полоса (в видимой области), характерная для молекулярного иода. Однако специфической для иода абсорбции зафиксировано не было, что может быть обусловлено относительно слабым поглощением этой молекулярной формы (особенно при высоких температурах [1]), а также заметной диссоциацией молекулярного иода на атомы в разреженных парах. При этом атомарный иод не дает характерных полос в рабочей спектральной области (кроме самого коротковолнового края, для которого корректная обработка данных невозможна).



**Рис. 7.** Температурная зависимость константы  $K_{p(4)}$  гетерогенного равновесия (4), полученная при исходных концентрациях триодида галлия:

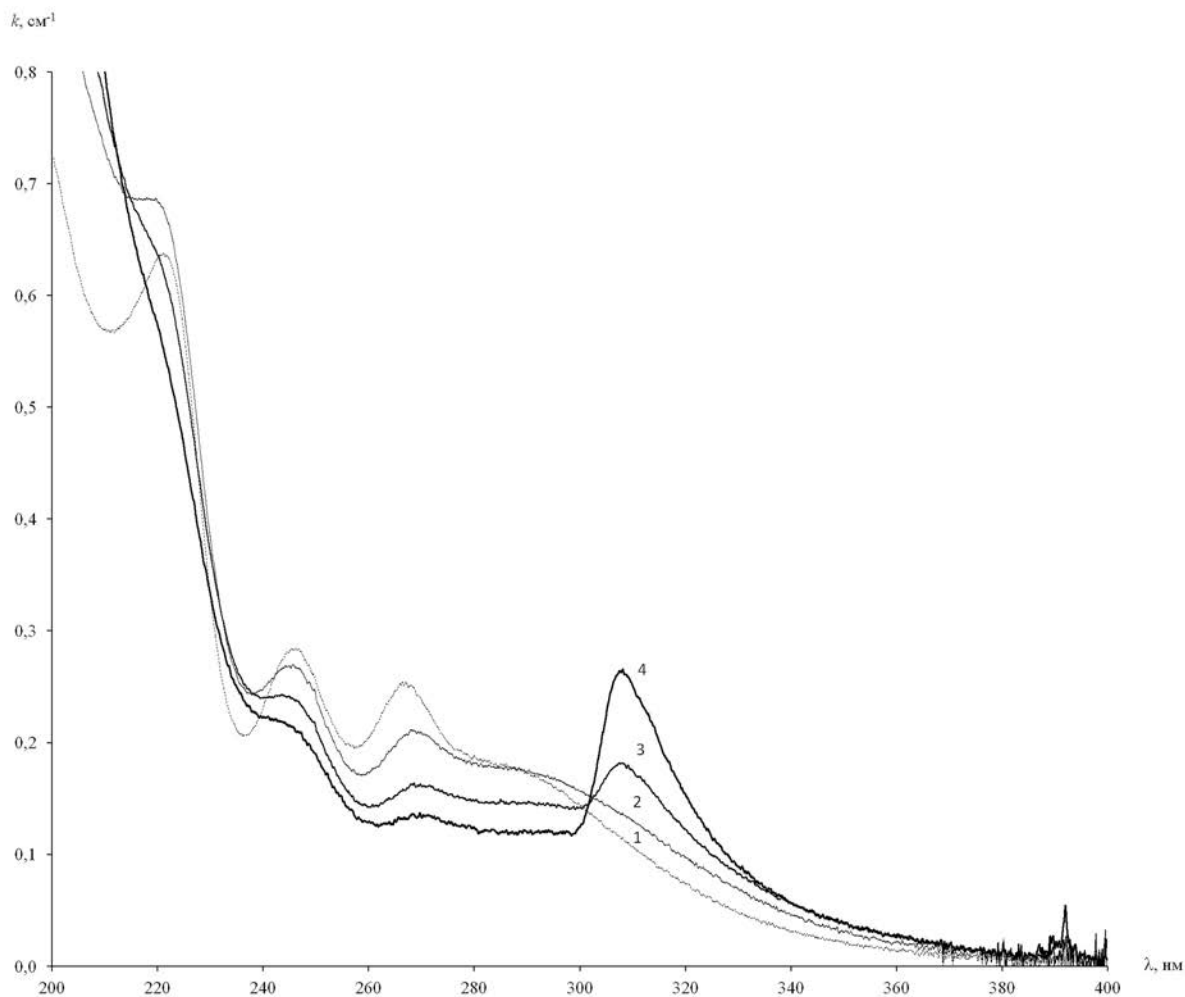
1, 2, 6 — 0.064; 3 — 0.091; 4 — 0.328; 5 — 0.021 моль/м<sup>3</sup>. Линии 6 и 7 — расчет по данным работ [12] и [8] соответственно

Тем не менее, допуская, что в паре в заметных количествах присутствуют только молекулы  $\text{GaI}_3$ ,  $\text{GaI}$ ,  $\text{I}_2$  и  $\text{I}$ , а полосы их поглощения не смещаются при изменении температуры, из полученных данных можно рассчитать величину константы гомогенного равновесия (2) и ее температурную зависимость. Так же, как и при расчете константы гетерогенного равновесия (см. предыдущий этап), для определения величин парциальных давлений использовали два независимых способа. В первом из них как  $p_{\text{Gal}}$ , так

и  $p_{\text{Gal}_3}$  находили непосредственно с использованием оптических данных для моно- и триодида галлия, во втором — использовали такие данные только для расчета  $p_{\text{Gal}}$ , а величины  $p_{\text{Gal}_3}$  находили, исходя из материального баланса по иоду. Полученные коэффициенты  $q(\lambda)$  и  $Q(\lambda_1, \lambda_2)$  даны в табл. 1. Во всех случаях парциальные давления обеих форм иода ( $\text{I}_2$  и  $\text{I}$ ) определяли расчетным способом исходя из материального баланса и известной из [13] константы равновесия (3).

**Таблица 2.** Параметры температурной зависимости константы равновесия (4)

Тип точек на рис. 7	Исходная концентрация триодида галлия, моль/м <sup>3</sup>	Величины, определяемые из оптических данных	A, К	B
1	0.064	$P_{\text{Gal}}$	$26251 \pm 605$	$27.93 \pm 0,84$
2	0.064	$P_{\text{Gal}} \cdot P_{\text{Gal}_3}$		
3	0.091	$P_{\text{Gal}}$		
4	0.328	$P_{\text{Gal}}$		
5	0.021	$P_{\text{Gal}}$		
6	0.064	$P_{\text{Gal}} \cdot P_{\text{Gal}_3}$		
[5]			24177	26.319
[9]			21440	23.75

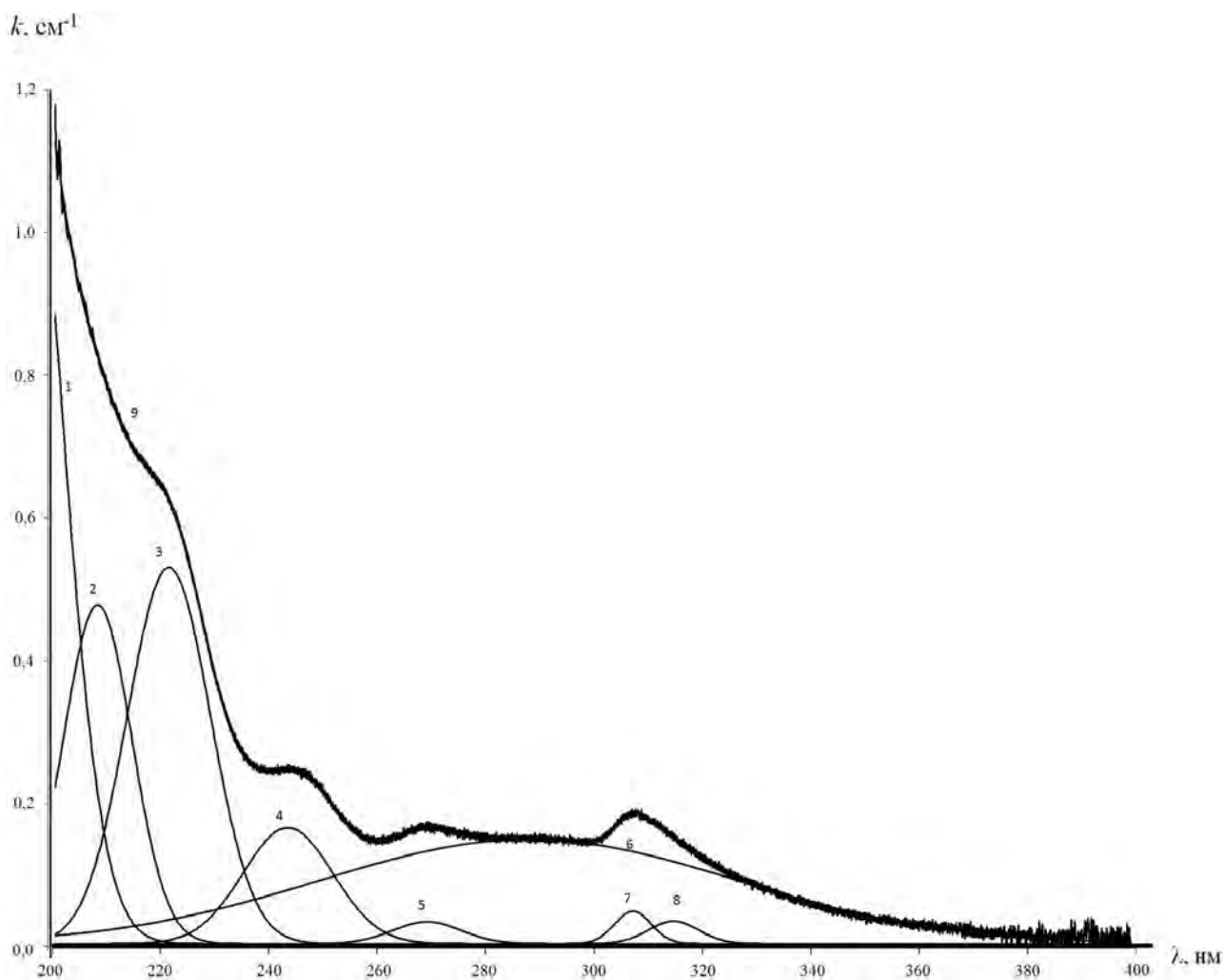


**Рис. 8.** Спектры поглощения ненасыщенного пара  $\text{GaI}_3$  при исходной концентрации триодида галлия 0.027 моль/м<sup>3</sup> и температурах:

1 — 210°, 2 — 440°, 3 — 615°, 4 — 700 °С

Заметим, что при определении  $p_{\text{GaI}}$  так и  $p_{\text{GaI}_3}$  непосредственно из экспериментальных данных, нахождение коэффициентов  $q$  и  $Q$  для каждой характеристической полосы поглощения является непростой задачей. Сложность возникает вследствие наложения друг на друга полос, отвечающих разным молекулярным формам (кроме отдельно стоящей группы полос при длинах волн 386—398 нм). По этой причине проводилось разложение спектральной кривой (отрезок 200—380 нм) на гауссовы составляющие при помощи программы *OriginPro* 8.5. Типичные результаты разложения спектра на составляющие гауссианы показаны на рис. 9. Из этого рисунка видно, что кроме упомянутых явных полос в спектре имеются еще три скрытых пика поглощения: с максимумами вблизи 193 и 205 нм, а также очень широкий пик с макси-

мумом, приходящимся на интервал 280—290 нм. Первые два пика проявлялись только при высоких температурах (выше 500 °С) и, с учетом данных [10], были связаны нами с появлением при высоких температурах заметных количеств GaI. Третий пик обнаруживался во всем исследованном температурном интервале (120—800 °С). С учетом того, что величина показателя поглощения для максимума этого пика менялась пропорционально той же величине для выделенной полосы GaI<sub>3</sub> при  $\lambda \approx 222$  нм, мы предполагали, что обсуждаемый пик обусловлен молекулами триодида галлия. Доказательное отнесение полос с максимумами при длинах волн 193, 205, 245, 265 и 285 нм определенным молекулярным формам при гауссовом разложении спектра является темой отдельного исследования, в настоящей работе эти полосы не использовались.



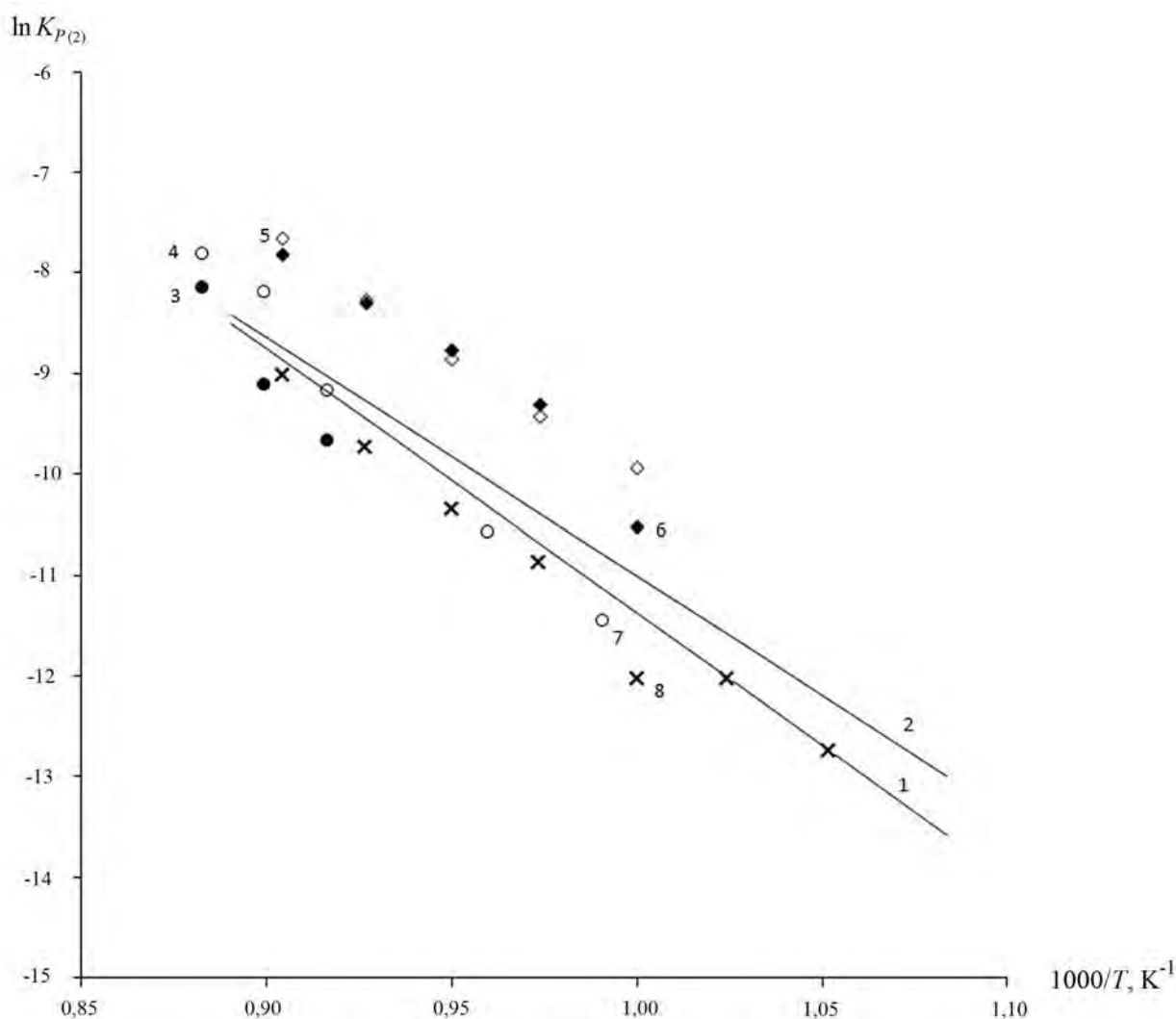
**Рис. 9.** Разложение спектра поглощения ненасыщенного пара триодида галлия на гауссовы составляющие с максимумами:

1 — 193 (GaI?); 2 — 205 (GaI?); 3 — 221 (GaI<sub>3</sub>); 4 — 246; 5 — 265, 6 — 290; 7 — 308; 8 — 316 нм; 9 — исходный спектр

Кроме того, было установлено, что асимметричная полоса, проявляющаяся при  $t > 500$  °С при длинах волн около 310 нм является составным пиком и адекватно разлагается на составляющие с максимумами вблизи 308 и 316 нм. Отношение интенсивностей этих полос практически не меняется с температурой и является постоянным в экспериментах с различной концентрацией исходного триодида галлия. Все это указывает на принадлежность этих двух близких полос одной и той же молекулярной форме — моноидиду GaI. По вели-

чинам парциальных давлений, определенных в ходе описанных выше процедур, были вычислены значения константы  $K_p$  для равновесия (2) и установлена ее температурная зависимость.

Эта зависимость представлена на рис. 10 в арениусовых координатах. Из этого рисунка видно, что результаты, полученные при использовании разных способов, не сильно отличаются друг от друга и близки, особенно по наклону, к зависимости, полученной в [10].



**Рис. 10.** Температурная зависимость константы  $K_{p(2)}$  гомогенного равновесия (2), полученная при исходных концентрациях триодида галлия:

3, 4 — 0.021 моль/м³, 5, 6 — 0.064 моль/м³, 7, 8 — 0.328 моль/м³. Прямые 1 и 2 — данные работ [5] и [10]

Данные, полученные на втором и третьем этапах, позволяют вычислить равновесный состав пара в экспериментах:

— с ненасыщенным паром, образованным при испарении  $\text{GaI}_3$ ,

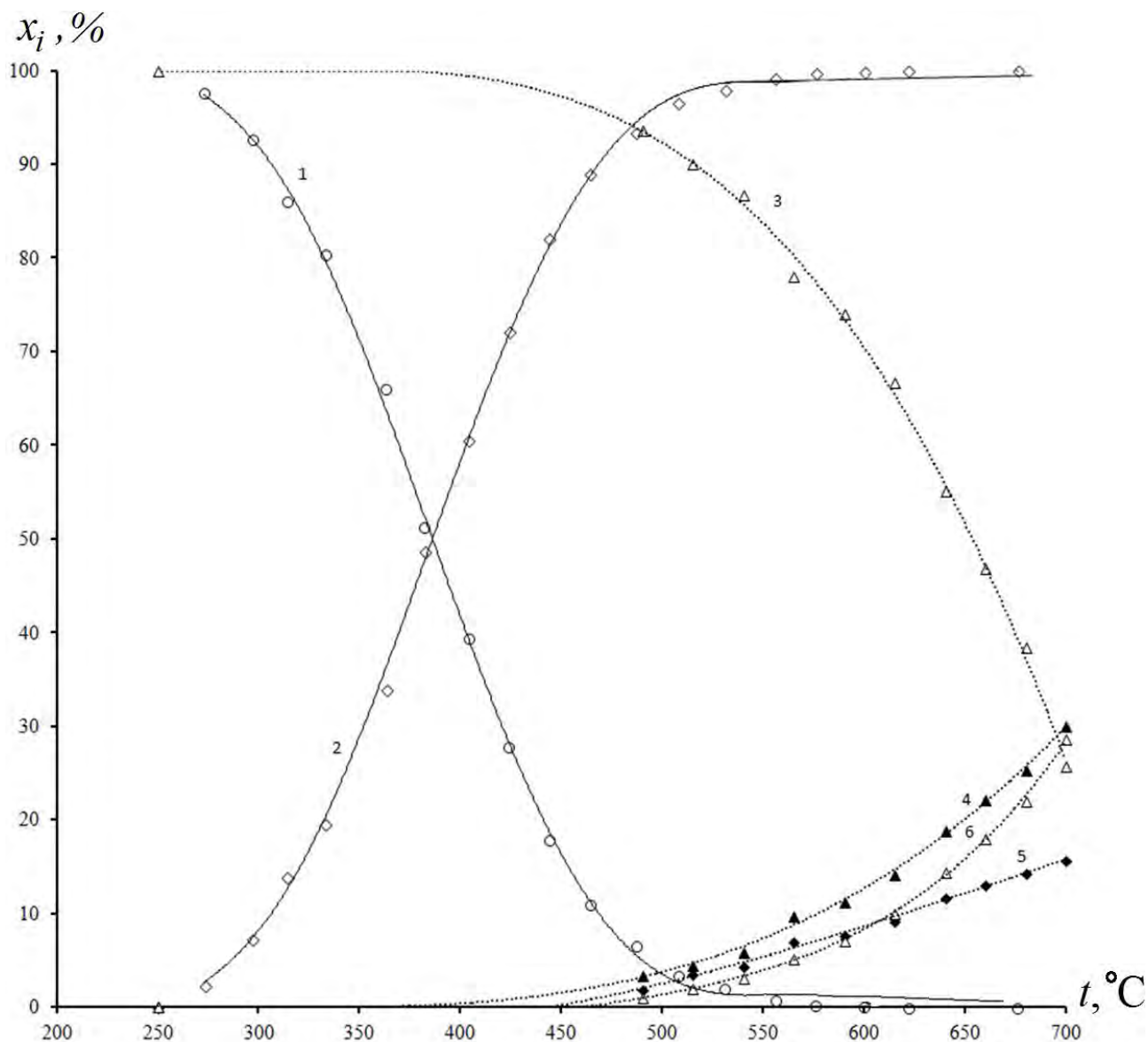
— с гетерогенным равновесием  $L_1 \sim V$ .

Результаты такого расчета, выполненного для близких концентраций введенного в кювету иода (в форме  $\text{GaI}_3$ ), представлены на рис. 11. Из этого рисунка следует, что при одинаковых температурах



гетерогенная система, содержащая металлический галлий в равновесии с паром иодидов галлия (равновесие 4) характеризуется принципиально бóльшим

содержанием моноиодида в паре по сравнению с гомогенной системой, получаемой при полном испарении трииодида галлия (ненасыщенный пар).



**Рис. 11.** Состав пара в равновесии  $L_1 \sim V$  (1 — молярная доля  $\text{GaI}_3$ , 2 — молярная доля  $\text{GaI}$ ) и в равновесном ненасыщенном паре трииодида галлия при исходной концентрации  $\text{GaI}_3$  0.05 моль/м<sup>3</sup> (3 —  $\text{GaI}_3$ , 4 —  $\text{GaI}$ , 5 —  $\text{I}_2$ , 6 —  $\text{I}$ )

В заключение заметим, что полученные данные по температурным зависимостям констант равновесия (2) и (4) коррелируют с результатами работ [5] и [10]. Относительные погрешности в определении коэффициентов  $A$ , в уравнениях вида

$$\ln K_p = -A/T + B$$

(а значит, и погрешности в определении величин энтальпий реакций 2 и 4) не превышает 8—10 % от измеряемой величины.

Таким образом, можно сделать вывод о достижении цели работы: разработана и реализована методика спектрофотометрического исследования состава пара в различных равновесиях в широком температурном диапазоне (110—800 °C), которая не уступает по точности манометрическим методикам. Данная методика обладает рядом дополнительных возможностей, позволяя разделять парциальные давления для конкретных молекулярных форм, находящихся в паре. Кроме

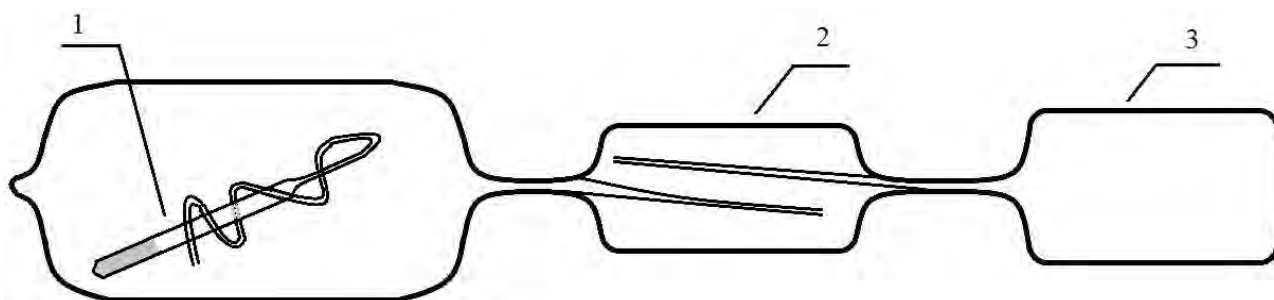
того, таким способом можно исследовать равновесия, в которых количества молекулярных форм в паре не меняются при смещении этих равновесий, а также системы, в которых величины парциальных давлений паров исследуемых форм достаточно малы ( $< 10\text{—}100$  Па).

Кроме апробированной методики, в настоящей работе получены количественные результаты по некоторым равновесиям, реализующимся в системе Ga—I. Эти данные могут быть использованы в следующих работах по исследованию различных конденсированных фаз в пределах их областей гомогенности.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Методика переноса микроколичеств  $\text{GaI}_3$  в кювету**

Вначале осуществляли синтез заметных количеств (массой около 1 г) трииодида галлия из навесок простых веществ, взятых в стехиометрических соотношениях. Этот синтез вели в запаянной маленькой ампулке (рис. 12), снабженной навитым на нее капилляром по методике, описанной в [14].

Далее вскрывали капилляр и ампулку с  $\text{GaI}_3$  вносили в правую часть изображенной на рис. 12 кварцевой конструкции, включающей в себя рабочую кварцевую кювету. После этого конструкцию вакуумировали, отплавляли и помещали в муфельную печь при фиксированной температуре (от 140 до 220 °С). Этой температурой задавалось такое значение давления насыщенных паров и такая концентрация  $\text{GaI}_3$  в паре, при которой собирались проводить исследование спектра. Далее всю конструкцию вынимали из печи и охлаждали при комнатной температуре. Полагали, что количество вещества в кювете при этом не менялось. Исключить перенос вещества при охлаждении должна была центральная часть конструкции с расположенными друг навстречу другу открытыми капиллярами (2 на рис. 12). Последние должны затруднить перенос вещества между различными секциями ампулы в условиях, когда в какой-то части конструкции начиналась конденсация вещества и, как следствие, перенос вещества из одной части конструкции в другую.



**Рис. 12.** Целная кварцевая конструкция для переноса микроколичеств трииодида галлия в фотометрическую кювету:

1 — малая ампулка с завитым капилляром, содержащая кристаллический  $\text{GaI}_3$ ; 2 — средняя часть, включающая впаянные друг навстречу другу открытые капилляры; 3 — оптическая кювета

**ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Методика уточнения находящегося в кювете общего количества иода**

Данная методика применялась по завершении каждого спектрофотометрического эксперимента.

Верхняя часть кюветы срезалась, и в образовавшееся отверстие вводился 3 % (масс.) раствор пероксида водорода, подкисленный разбавленной серной кислотой. При этом находящийся в кювете конденсат иодидов галлия количественно окислялся до молекулярного иода. Последний экстрагировали из водной фазы, добавляя известный объем толуола. Объем составлял около 2 мл и уточнялся при взвешивании кюветы (весы ВЛМ-200) до и по-

сле введения толуола. С учетом большой величины коэффициента распределения иода между толуолом и закисленными водными растворами (около 100 при  $\text{pH} = 0$  [15]) в данной работе пользовались приближением о полной экстракции галогена в органическую фазу. Полученный толуоловый раствор переносили в стандартную кварцевую фотометрическую кювету (10.00 × 10.00 мм) и снимали спектр поглощения в интервале длин волн 200—800 нм (спектрофотометр СФ-2000).

Для градуировочной зависимости спектры поглощения получали для серии толуоловых растворов с известными концентрациями иода. Соответствующие результаты представлены на рис. 13

и рис. 14. Из данных рис. 13 видно, что поглощение раствора иода в толуоле характеризуется двумя полосами: одна из них лежит в УФ, другая — в видимой области спектра. Первая полоса является настолько мощной, что для растворов даже умеренных концентраций проходящий свет поглощается практически полностью, если длина волны близка максимуму поглощения (~ 305 нм). В результате корректное определение абсорбционных характеристик вблизи максимума поглощения оказалось невозможным. Вторая полоса поглощения находится в видимой области спектра (~ 495 нм) и является, напротив, слабой. Определение концентрации вещества по абсорбции для максимума поглощения этой полосы тоже сопряжено с боль-

шой погрешностью, уже по причине слабого поглощения. Однако заметная протяженность этой полосы делает возможным установление связи между концентрацией растворенного вещества и площадью под спектральной кривой в координатах  $k=f(\lambda)$ . Для получения такой зависимости использовали площадь в интервале длин волн 440—560 нм. Аналогичным образом использовали и участок площади под спектральной кривой и для второй, более коротковолновой и более мощной полосы. Здесь для определения площади был выбран интервал длин волн 340—380 нм, для которого абсорбция не являлась чрезмерно высокой даже для концентрированных растворов.

$k, \text{ см}^{-1}$

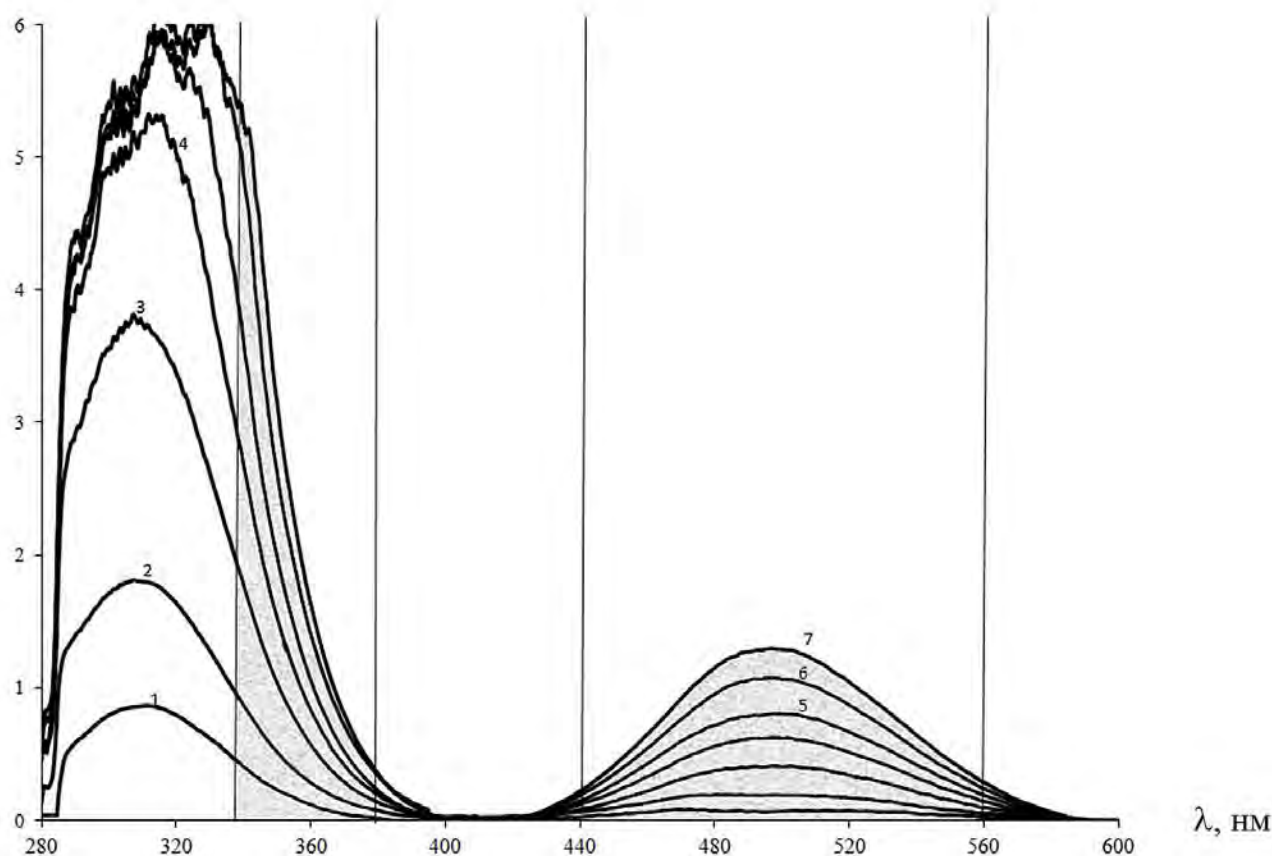


Рис. 13. Спектры поглощения растворов иода в толуоле концентраций:

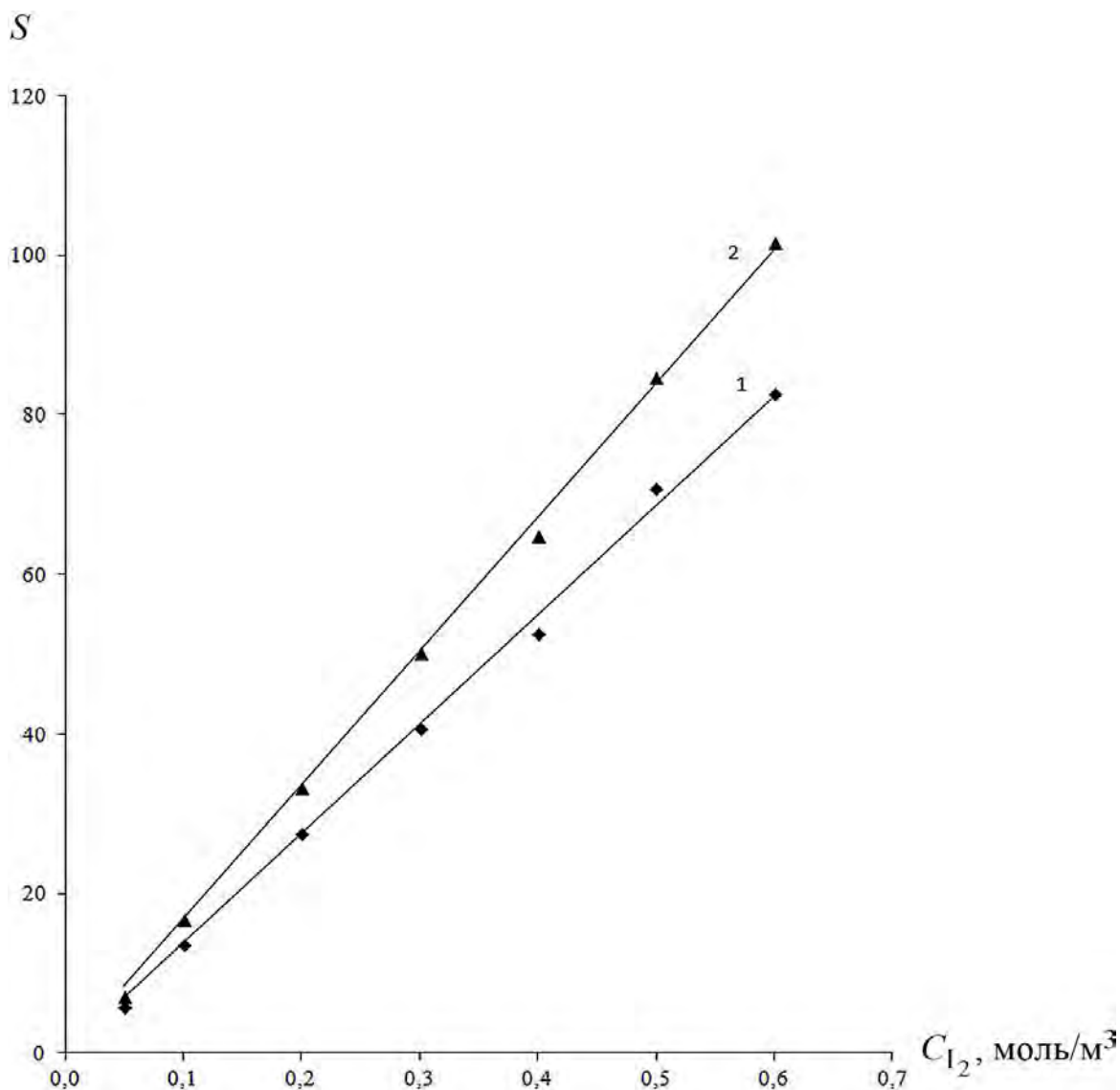
1 — 0.05; 2 — 0.10; 3 — 0.20; 4 — 0.30; 5 — 0.40; 6 — 0.50; 7 — 0.60 моль/м<sup>3</sup>. Площади, использованные для градуировки (6), выделены заливкой

Выполненная в соответствии с уравнением (2) аппроксимация данных, позволила получить следующие величины коэффициента  $Q(\lambda_1, \lambda_2)$ :

$$Q(340, 380 \text{ нм}) = (7.28 \pm 0.07) \times 10^{-3} \text{ моль/м}^3,$$

$$Q(440, 560 \text{ нм}) = (5.96 \pm 0.04) \times 10^{-3} \text{ моль/м}^3.$$

Эти величины использовались в настоящей работе для определения содержания общего иода в кювете в конкретных экспериментах.



**Рис. 14.** Зависимости между концентрацией растворенного в толуоле иода и площадями под спектральными кривыми в диапазонах длин волн:  
1 — 340—380; 2 — 440—560 нм

Авторы выражают благодарность коллективу ОКБ «Спектр» (г. Санкт-Петербург) за помощь в изготовлении установки МДР-41 в соответствии нашими требованиями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 13-03-01013а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суворов А. В. *Термодинамическая химия парообразного состояния*. Ленинград, Химия, 1970, 208 с.
2. Gregory N. W. // *J. Chem. Eng. Data*. 1995, vol. 40, № 4, pp. 963—967.
3. Thompson D. C., Xu Gen-Xing // *Can. J. Phys.*, 2011, vol. 60, № 10, pp. 1496—1501.
4. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Аноров П. В. и др. // *Журн. Неорг. Материалы*, 2006, т. 42, № 12, с. 1420—1424.
5. Кулюкин В. Н., Петров Е. С. // *Изв. Сиб. Отд. АН СССР*, 1970, сер. хим. н., № 7, вып. 3, с. 69—76.
6. Fischer W., Juebermann O. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1936, vol. 227, pp. 227—236.
7. Brunetti B., Piacente V. and Scardala P. // *J. Chem. Eng. Data*, 2010, vol. 55, pp. 98—102.
8. Kuniya Y., Chino T. // *Denki Kagaku (Technical Paper, Tokyo, Japan)*, 1972, vol. 40, № 12, pp. 858—864.
9. Файнер Н. И., Румянцев Ю. М. // *Изв Сиб. Отд. АН СССР*, 1977, № 14, сер. хим. н., вып. 6, с. 83—84.
10. Kuniya Y., Tanizawa Y., Hosaka M. // *Denki Kagaku (Technical Paper, Tokyo, Japan)*, 1973, vol. 41, № 2, pp. 108—111.

11. Zhao J. C. *Methods for Phase diagram determination*. Elsevier, 1997, 486 p.
12. Завражнов А. Ю., Турчен Д. Н., Гончаров Е. Г. и др. // *Журн. неорг. химии*, 1998, т. 43, № 8, с. 1376—1380.
13. Никольский Б. П., *Справочник химика, Т. 3 (изд. 2-е), Химическое равновесие и кинетика, свойства рас-* *творов, электродные процессы*. Москва, изд. Химия, 1965, 1008 с.
14. Завражнов А. Ю. // *Журн. неорг. химии*, 2003, т. 48, № 10, с. 1722—1736.
15. Raghunadha R. R. and Amares Chatt // *Analyst*, 1993, vol. 10, no. 118, pp. 1247—1251.

## HIGH-TEMPERATURE *IN SITU* VAPOR SPECTROPHOTOMETRY AS A STATIC VARIANT OF TENSIMETRIC METHOD EQUILIBRIA IN THE Ga—I SYSTEM

© 2015 A. Yu. Zavrazhnov<sup>1</sup>, A. V. Kosyakov<sup>1</sup>, A. V. Sergeeva<sup>2</sup>, S. S. Berezin<sup>1</sup>, K. K. Chernenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia

e-mail: ALZAVR08@rambler.ru

<sup>2</sup>Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of Russia Academy of Science, Piip Av. 9, 683006 Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

e-mail: valraf2009@yandex.ru

Received 30.06.2015

**Abstract.** The purpose of this work was to find an informative and experimentally easy to prepare static vapor-pressure method allowing quantitative determination of equilibrium values of partial pressures and vapor composition at relatively low pressures ( $10^1$ — $10^4$  Pa). We demonstrate the principal possibility of such kind of studies on the example of the Ga-I system and compare the results with the literature data.

As the basis of this method we chose *in situ* scanning of electron absorption spectra of the vapor at different temperatures in order to get the quantitative information about the vapor composition.

For this we used a mounting made of the monochromator MDR-41 and a cylindrical furnace. In our experiments we placed an optical quartz cuvette with the test substances into the furnace. The mounting allowed us to scan the absorption spectra at temperatures from 300 to 800 °C for the wavelength range of 200—800 nm with a step of 0.01 nm and a limiting spectral resolution interval of 0.02 nm. In the light of our goal, we consequently studied: **1)** equilibria in the saturated vapor over gallium triiodide; **2)** reversible interaction of the vapor unsaturated with respect to the gallium iodides with metallic gallium



**3)** equilibria related to the decomposition of  $\text{GaI}_3$  to iodine and a lowest gallium iodide.

In all the experiments gallium triiodide — as a source of iodine — was injected into the cuvette in microamounts  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  mol ( $10^{-6}$ — $10^{-4}$  g) according to a specially developed method. The amount of injected iodine was clarified after the experiment with the use of an additional study where all the iodine was firstly oxidized to the elementary state and then extracted with toluene, what made possible to perform the quantitative spectrometrical analysis of the iodine in the obtained solution.

For relatively low-temperature ( $110 < t < 500$  °C) spectra we could clearly see three wide bands with maxima at the wavelengths around 220, 245 and 265 nm, both for saturated and unsaturated vapors of gallium triiodide. Here the first band corresponds to the molecular form of  $\text{GaI}_3$ .

Given that at low pressures the vapor consists almost only of the monomer molecules and the temperature dependence of the saturated  $\text{GaI}_3$ -vapor pressure is known, when studying the equilibrium  $S_{\text{GaI}_3} \rightleftharpoons V_{\text{GaI}_3}$ , it becomes possible to find the absorption characteristics for the molecular form  $\text{GaI}_3$  and demonstrate the absence of any significant temperature effect on these characteristics (at least, at  $t \leq 400$  °C)

Investigating the heterogeneous equilibrium (I) even at relatively low temperatures (200 °C), we could also see another wide band ( $\lambda_{\text{max}} \approx 310$  nm) at the absorption spectra, except the above-mentioned bands, and some groups of narrow bands in the range of 386—398 nm. The detection of these long-wave bands can be related to the appearance of gallium monoiodide in the vapor.



The intensity of the long-wave bands increased with the increase of temperature, reached maximum at temperatures of 500—700 °C and further remained more or less stable. On the contrary, the intensities of short-wave bands — including the characteristic band of GaI<sub>3</sub> with  $\lambda_{\max} \approx 220$  nm — decreased with the increase of temperature until their disappearing. This fact led us to the conclusion that the equilibrium (I) was totally shifted to the right and, under these conditions, GaI<sub>3</sub> quantitatively turned to GaI. That gave us the possibility to determine the absorption characteristics of GaI and calculate the value of equilibrium constant (I) and its temperature dependence.

The bands specific for gallium monoiodide were also noticeable for unsaturated vapors obtained with the total evaporation of GaI<sub>3</sub> at high temperatures. However, comparing to the heterogeneous equilibrium (I) with metallic gallium, this spectral change happens at much higher temperatures. The appearance of GaI in this case can be explained by the decomposition of gallium triiodide to gallium monoiodide and elementary iodine.



Considering the following approximations: a) the presence of only GaI<sub>3</sub>, GaI, I<sub>2</sub> and I molecules in the vapor; b) the invariability of the shape and intensity of the light-absorption bands with the changes of temperature; c) the ideality of gas — and using the literature data for the equilibrium (III), we calculated the temperature dependence of the equilibrium constant (II).

Our results on the temperature dependence of equilibrium constants (I) and (II) agree well with the data from published works. The relative error of the coefficients A in the equations like

$$\ln K_p = -A/T + B$$

(and, consequently, the errors in enthalpy values for reactions I and II) does not exceed 8—10 % of the measured value.

Thus, we have developed and implemented a method of spectrophotometric study of the vapor composition in different equilibria in a wide temperature range (110—800 °C) which is as sensitive as manometric methods. Our method has a number of additional advantages allowing a separate determination of partial pressures for specific molecular forms present in the vapor. Moreover, with the use of the spectrophotometric method, one can investigate equilibria in which the number of molecular forms remains the same when the equilibria get shifted, and the systems where the vapor partial pressure values are significantly low (< 10—100 Pa).

**Keywords:** vapor-pressure methods, spectrophotometry, heterogeneous equilibrium, vapor phase, absorption, gallium iodides.

*This work has been accomplished with the financial support of RFBR, project 13-03-1013a.*

#### REFERENCES

1. Suvorov A. *Termodinamicheskaya khimiya parobraznogo sostoyaniya* [Thermodynamic Chemical Vapor State]. Leningrad, Chemistry Publ., 1970, p. 208.
2. Gregory N. W. *J. Chem. Eng. Data*, 1995, vol. 40, no. 4, pp. 963—967. DOI: 10.1021/je00020a051
3. Thompson D. C., Xu Gen-Xing. *Can. J. Phys.*, 2011, vol. 60, no. 10, pp. 1496—1501. DOI: 10.1139/p82—201
4. Zavrazhnov A., Naumov A., et al. *Inorganic Materials* [Russia], 2006, vol. 42, no. 12, pp. 1294—1298. DOI: 10.1134/S0020168506120028
5. Kulyukin V., Petrov E. *Bull. Sib. Dep. Akad. Sci USSR*, 1970, no. 7, Chem. Sec., Iss. 3, pp. 69—76.
6. Fischer W., Juebermann O. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1936, vol. 227, pp. 227—236.
7. Brunetti B., Piacente V. and Scardala P. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, vol. 55, pp. 98—102. DOI: 10.1021/je900276q
8. Kuniya Y., Chino T. *Denki Kagaku (Technical Paper, Tokyo, Japan)*, 1972, vol. 40, no. 12, pp. 858—864.
9. Fainer N., Rumyantsev Y. *Bull. Sib. Dep. Akad. Sci USSR*, 1977, no. 14, Chem. Sci Sec, Iss. 6, pp. 83—84.
10. Kuniya Y., Tanizawa Y., Hosaka M. *Denki Kagaku (Technical Paper, Tokyo, Japan)*, 1973, vol. 41, no. 2, pp. 108—111.
11. Zhao J. C. *Methods for Phase diagram determination*. Elsevier Publ., 1997, 486 p.
12. Zavrazhnov A., Turchen D., et. al. *Inorganic Materials* [Russia], 1998, vol. 43, no 8, pp. 1376—1380.
13. Nikolsky B. *Chemist Handbook, V.3 (Iss. 2), Chemical Equilibrium and Kinetics, Solution Properties, Electrode Processes*. Moscow, Chemistry Publ., 1965, 1008 p.
14. Zavrazhnov A. *Inorganic Materials* [Russia], 2003, vol. 48, no. 10, pp. 1722—1736.
15. Raghunadha R. R. and Amares Chatt. *Analyst*, 1993, vol. 10, no. 118, pp. 1247—1251. DOI: 10.1039/AN931801247

*Завражнов Александр Юрьевич* — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(915) 431126, e-mail: ALZAVR08@rambler.ru

*Косяков Андрей Викторович* — к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(915) 5414596, e-mail: lavchukb@mail.ru

*Сергеева Анастасия Валерьевна* — к. х. н., старший научный сотрудник, Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский; тел.: +7(900) 4430841, e-mail: valraf2009@yandex.ru

*Березин Сергей Сергеевич* — ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(951) 5441533, e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

*Черненко Кирилл Константинович* — студент III курса химического факультета Воронежского государственного университета; тел. +7(905) 0538433, e-mail: aresenka@gmail.com

*Zavrzhnov Alexander Yu.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(915) 431126 e-mail: ALZAVR08@rambler.ru

*Kosyakov Andrew V.* — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(915) 5414596, e-mail: lavchukb@mail.ru

*Sergeeva Anastasia V.* — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of Russia Academy of Science; ph.: +7(900) 4430841, e-mail: valraf2009@yandex.ru

*Berezin Sergey S.* — Assistant Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(951) 5441533, e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

*Chernenko Cyril K.* — 3<sup>rd</sup> year Student at Faculty of Chemistry, Voronezh State University; e-mail: aresenka@gmail.com