

УДК 536.7 : 546.883'131

А. Р. КУРБАНОВ, А. В. СУВОРОВ, С. А. ШУКАРЕВ,
Г. И. НОВИКОВ

К ВОПРОСУ О ТЕРМОДИНАМИКЕ ХЛОРИДОВ ТАНТАЛА

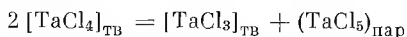
Изучение плеяд бинарных соединений многовалентных элементов представляет большой интерес, так как позволяет не только глубже понять взаимную связь большого числа процессов, одновременно протекающих в сложных системах, но и подойти к решению вопроса о связи свойств (летучести и др.) соединений и простых веществ, образующих плеяду. Кроме того, имея данные для соединений в парообразном состоянии, можно подойти к вопросу об изменении энергии и характера связи при переходе от одного члена плеяды к другому.

С этой точки зрения, интерес представляют результаты исследований галогенидов таких элементов переменной валентности, как молибден [1], вольфрам [1], ванадий [2,3], ниобий [4], тантал [6—13] и титан [5].

В настоящей работе делается попытка обобщить данные по термодинамике хлоридов тантала.

В работе [6] приводятся результаты калориметрического изучения взаимодействия $TaCl_5$ с плавиковой кислотой. В результате комбинации большого числа реакций авторами вычислена энтальпия образования пентахлорида тантала, равная — 205,0 ккал/моль.

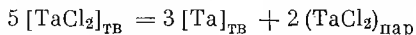
В работе [7] предложено значение энтальпии образования $TaCl_4$, равное — 168,8 ккал/моль. В этой же работе, исходя из значения ΔH^0 образования $TaCl_5$ и $TaCl_4$, а также ориентировочных опытов по термическому разложению твердого тетрахлорида тантала [8] по схеме:



оценена энтальпия образования $TaCl_3$, равная — 130 ккал/моль. В работе [9] приведено значение ΔH^0 образования пентахлорида тантала, полученное на основании изучения взаимодействия $TaCl_5$ с водой и равное — 206,0 ккал/моль. (Близкая по значению величина была получена и другими авторами [10]).

В работе [11] на основании изучения взаимодействия $TaCl_4$ с 0,03% водным раствором перекиси водорода, вычислена энтальпия образования тетрахлорида тантала, равная — 172,6 ккал/моль. Там же на основании изучения реакций взаимодействия $TaCl_5$, $TaCl_4$ и $TaCl_3$ с 5*N* раствором калиевой щелочи в присутствии брома и, используя комбинацию уравнений нескольких реакций, авторами вычислено значение энтальпии образования трихлорида тантала, равное — 138,8 ккал/моль.

В работе [12] приведены результаты калориметрического изучения реакции горения $TaCl_2$ в атмосфере кислорода и предлагается значение ΔH^0 образования дихлорида тантала, равное — 93 ккал/моль. В той же работе приводятся результаты изучения процесса диспропорционирования дихлорида тантала методом газового насыщения по схеме:

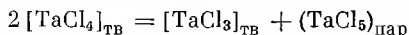


Для этого процесса авторами предложены следующие термодинамические характеристики:

$$\Delta H_T^0 = 113,4 \pm 3 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_T^0 = 103,6 \pm 3 \text{ эн. ед}$$

Результаты изучения процессов диспропорционирования твердого $TaCl_4$ по схеме:

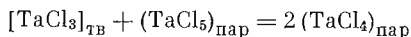


в интервале температур 240—300° С, а также термодинамические характеристики:

$$\Delta H_T^0 = 27,0 \pm 2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_T^0 = 48,3 \pm 2 \text{ эн. ед.}$$

приведены в работе [13].

Авторами показано, что в ненасыщенном по TaCl_4 паре возможна обратная реакция, идущая с образованием парообразного TaCl_4 по схеме:



По экспериментальным данным вычислены следующие термодинамические характеристики этого процесса

$$\Delta H_T^0 = 33,4 \pm 2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_T^0 = 32,3 \pm 2 \text{ эн. ед.}$$

Изучение диспропорционирования TaCl_4 с участием парообразного и твердого тетрахлорида тантала позволило рассчитать термодинамические характеристики сублимации его:

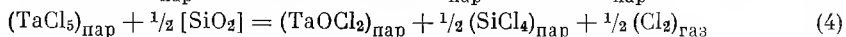
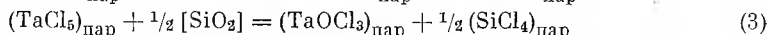
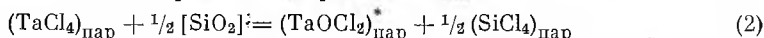
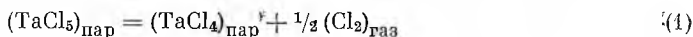
$$\Delta H_{\text{сублимации}}^0 = 30,2 \pm 2 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{\text{сублимации}}^0 = 40,3 \pm 2 \text{ эн. ед.}$$

В той же работе авторы, используя статистический метод с мембранным нуль-манометром, изучили процессы сублимации и испарения TaCl_5 и предложили приведенные в табл. 1 термодинамические характеристики этих процессов.

При изучении ненасыщенного пара пентахлорида тантала до 730° С замечено положительное отклонение давления пара от наклонной прямой термического расширения. Это отклонение может быть обусловлено только каким-то процессом в паре, идущим с увеличением числа газовых молей.

В качестве таких процессов можно было бы предположить следующие:



Специальные опыты, проведенные авторами, с введением в мембрану хлора с последующим изучением давления ненасыщенного пара TaCl_5 в атмосфере хлора, показали, что в этом случае значения давления пара в широком интервале температур полностью совпадают с прямой линейного расширения. Таким образом, было доказано, что отклонение ненасыщенного пара TaCl_5 от линии газового расширения связано с процессом, идущим с образованием хлора. Следовательно, возможными процессами в системе могут быть (1) и (4), идущие с увеличением числа молей за счет газообразного хлора.

Авторы делают предположение о возможности диссоциации пентахлорида тантала и вычисляют термодинамические характеристики этого процесса. Однако уверенности в том, что в системе имеет место именно диссоциация, а не взаимодействие TaCl_5 с кварцем по схеме (4) — нет.

Поэтому результаты исследования нельзя использовать для расчета термодинамических характеристик хлоридов тантала и, следовательно, необходимы дополнительные экспериментальные данные, восполняющие этот недостаток.

Такие дополнительные данные может, в частности, дать изучение термической устойчивости трихлорида тантала TaCl_3 , в связи с чем нами и было предпринято исследование этого соединения.

Известно, что трихлорид тантала при нагревании выше 340° диспропорционирует на $[\text{TaCl}_2]_{\text{ТВ}}$ и парообразный пентахлорид. Это было показано еще Руффом и Томасом [15], а Ван-Аркель [16] использовал термическое разложение трихлорида для синтеза дихлорида тантала.

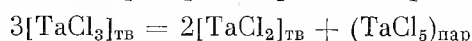
* На возможность существования парообразного (TaOCl_2) указывается в [14]. Если принять, что в мембранной камере фактически имеет место равновесие (4), то вычисленные по этой схеме термодинамические характеристики равны следующим величинам:

$$\Delta H_T^0 = 32 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_T^0 = 24 \text{ эн. ед.}$$

Т а б л и ц а 1
Термодинамические характеристики
фазовых переходов TaCl_5

Процессы	ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔS_T^0 , эн. ед.
Сублимация	22,7±1	45,2±1
Испарение ($t=235^\circ$)	14,9±1	29,4±1
Плавление ($t=216^\circ$)	8±2	16±2

Поскольку процесс диспропорционирования трихлорида тантала



развивается при сравнительно низких температурах, мы применили для изучения этого равновесия метод с мембранным нуль-манометром [17].

Так как в литературе есть указание на то, что низшие хлориды тантала при температуре выше 400° могут взаимодействовать со стеклянными стенками прибора [14] и образовывать оксихлориды тантала, при изучении реакции диспропорционирования трихлорид тантала внутри мембранной камеры помещался в платиновом стаканчике, который изолировал продукт от стеклянных стенок. Чтобы избежать взаимодействия пара TaCl_5 с материалом стенок, верхняя граница температурного интервала опытов не превышала 430° .

В процессе работы было замечено, что равновесие диспропорционирования устанавливается очень медленно во времени (при каждой температуре опыта в среднем за 80 час.).

Осмотр прибора после опыта показал, что на внутренней поверхности мембранной камеры осаждаются белые кристаллы TaCl_5 , что явилось подтверждением правильности приведенной выше схемы процесса.

Результаты измерения давления пара TaCl_5 , образующегося при диспропорционировании трихлорида тантала, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Давление пара TaCl_5 при диспропорционировании трихлорида тантала

$t, ^\circ\text{C}$	p_{TaCl_5} мм рт. ст.	$\frac{1000}{T}$ °K	$\lg p_{\text{TaCl}_5}$ (усредненн. значения, атм)	$t, ^\circ\text{C}$	p_{TaCl_5} мм рт. ст.	$\frac{1000}{T}$ °K	$\lg p_{\text{TaCl}_5}$ (усредненн. значения, атм)
377	33,4	1,538	-1,357	398	97,5	1,490	-0,892
390	67,5	1,507	-1,052	406	159,0	1,472	-0,679
403	121,5	1,480	-0,770	395	95,3	1,497	-0,902
407	146,3	1,470	-0,716	400	124,9	1,486	-0,784
413	247,5	1,458	-0,483	427,5	383	1,431	-0,299

Приведенные в таблице значения $\lg p$, рассчитанные способом наименьших квадратов по экспериментальным данным, удовлетворяют уравнению:

$$\lg p = 12,815 - \frac{91728}{T}$$

Вычисленные на основании этого уравнения термодинамические характеристики приведенного выше процесса диспропорционирования TaCl_3 имеют следующие значения:

$$\Delta H_T^0 = 41,9 \pm 2 \text{ ккал/моль}, \Delta S_T^0 = 58,6 \pm 2 \text{ эн. ед.}$$

Таким образом, в результате изучения термической устойчивости хлоридов тантала мы имеем термодинамические характеристики процессов испарения и диспропорционирования этих соединений, приведенные в табл. 3.

Значения ΔH_T^0 и ΔS_T^0 в приведенных интервалах температур были вычислены по данным тензиметрических исследований, усредненных по методу наименьших квадратов. Оценка погрешностей произведена по отклонению полученных величин от рассчитанных средних значений. Представленные выше данные позволяют вычислить термодинамические характеристики образования хлоридов тантала из простых тел.

Приведенные в табл. 3 уравнения (4), (5) и (6) — учитывают лишь различие в агрегатном состоянии TaCl_5 и TaCl_4 .

Поскольку в первых трех уравнениях число неизвестных равно 4, для совместного решения этой системы уравнений необходимы некоторые дополнительные данные. В качестве таковых мы использовали калориметрически определенное значение ΔH^0 образования дихлорида тантала

Таблица 3

Равновесие	Интервал температур, °С	ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔS_T^0 , эн. ед.
$5 [\text{TaCl}_2]_{\text{ТВ}} = 3 [\text{Ta}]_{\text{ТВ}} + 2 (\text{TaCl}_5)_{\text{ПАР}}$	660—736	$113,4 \pm 3$	$103,6 \pm 3$
$3 [\text{TaCl}_3]_{\text{ТВ}} = 2 [\text{TaCl}_2]_{\text{ТВ}} + (\text{TaCl}_5)_{\text{ПАР}}$	377—427	$41,9 \pm 2$	$58,6 \pm 2$
$2 [\text{TaCl}_4]_{\text{ТВ}} = [\text{TaCl}_3]_{\text{ТВ}} + (\text{TaCl}_5)_{\text{ПАР}}$	244—298	$27,0 \pm 2$	$48,3 \pm 2$
$[\text{TaCl}_3]_{\text{ТВ}} + (\text{TaCl}_5)_{\text{ПАР}} = 2 (\text{TaCl}_4)_{\text{ПАР}}$	334—452	$33,4 \pm 2$	$32,3 \pm 2$
$[\text{TaCl}_5]_{\text{ТВ}} = (\text{TaCl}_5)_{\text{ПАР}}$	150—216	$22,7 \pm 1$	$45,2 \pm 1$
$\{\text{TaCl}_5\}_{\text{ТВ}} = (\text{TaCl}_5)_{\text{ПАР}}$	216—257	$14,9 \pm 1$	$29,4 \pm 1$

[12], равное -93 ккал/моль, и значение энтропии образования $\Delta S^0 = 31$ эн.ед., оцененное Брюэром [18].

Значения энтальпий образования хлоридов тантала из простых тел были вычислены нами путем решения системы уравнений:

$$\begin{aligned} 5\Delta H_{[\text{TaCl}_2]}^0 + \Delta H_1 &= 2\Delta H_{(\text{TaCl}_5)}^0 \\ 3\Delta H_{[\text{TaCl}_3]}^0 + \Delta H_2 &= 2\Delta H_{[\text{TaCl}_2]}^0 + \Delta H_{(\text{TaCl}_5)}^0 \\ 2\Delta H_{[\text{TaCl}_4]}^0 + \Delta H_3 &= \Delta H_{[\text{TaCl}_3]}^0 + \Delta H_{(\text{TaCl}_5)}^0 \\ \Delta H_{[\text{TaCl}_5]}^0 &= -93 \text{ ккал/моль} \end{aligned}$$

Совместным решением точно такой же системы, но относительно величин ΔS , были вычислены значения энтропий образования этих соединений. Рассчитанные таким образом величины ΔH^0 и ΔS^0 образования, а также известные литературные calorиметрические данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Соединение	Состояние	ΔH_T^0 обр. из простых тел (ккал/моль)		ΔS_T^0 обр. из простых тел (эн. ед.)
		калориметрические данные (25°)	вычисленные из системы уравнений для ср. температуры 380°	
TaCl ₅	тв.	$206,0 \pm 1$	$198,5 \pm 5$	$71,2 \pm 4$
	пар	—	$175,8 \pm 5$	$25,7 \pm 4$
	тв.	$172,6 \pm 1$	$168,7 \pm 5$	$61,4 \pm 4$
TaCl ₄	пар	—	$138,5 \pm 5$	$21,1 \pm 4$
TaCl ₃	тв.	$138,8 \pm 7$	$134,6 \pm 4$	$48,8 \pm 3$
TaCl ₂	тв.	93 ± 4	93 ± 4	31

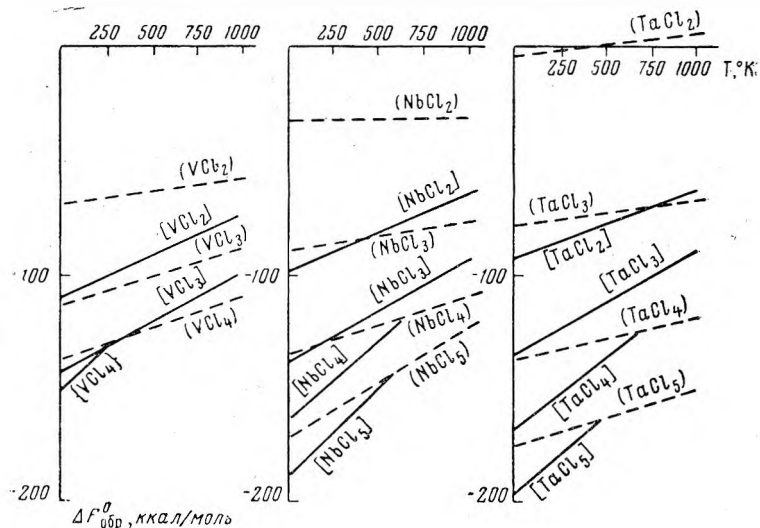
Из таблицы видно, что вычисленные нами значения ΔH^0 образования хлоридов тантала несколько меньше соответствующих calorиметрически определенных величин, что связано не только с возможными экспериментальными ошибками, но и с различием в температурных условиях. Поскольку первые относятся в среднем к 380°, а вторые — к 25°, такая разница может считаться вполне естественной.

При вычислении приведенных в табл. 4 значений ΔH_T^0 и ΔS_T^0 была учтена возможность образования примеси $(\text{TaCl}_4)_{\text{ПАР}}$ при диспропорционировании $[\text{TaCl}_2]_{\text{ТВ}}$ и $[\text{TaCl}_3]_{\text{ТВ}}$.

Полученные термодинамические характеристики хлоридов тантала позволили нам рассчитать энергию кристаллических решеток твердых хлоридов тантала и суммарную энергию образования их из свободных атомов в парообразном состоянии, значения которых представлены в табл. 5.

Знание суммарной энергии связей, значения которых для парообразных $TaCl_3$ и $TaCl_2$ были оценены методом графической интерполяции, позволило получить термодинамические характеристики процессов сублимации всех хлоридов тантала, приведенные в табл. 6.

Из сравнения термодинамических характеристик процессов сублимации видно, что $TaCl_5$ имеет наименьшее значение ΔH^0 сублимации и наибольшее значение ΔS^0 , что и определяет ему самую высокую летучесть



Зависимость $\Delta F^0_{обр}$ от температуры для хлоридов подгруппы ванадия

в пленде. Сублимация же низших хлоридов тантала должна наблюдаться лишь при высоких температурах. В действительности только легколетучий $TaCl_5$ сублимирует и испаряется без заметного разложения, тогда как для остальных хлоридов при температурах значительно более низких, чем температура заметной сублимации, начинают развиваться другие

Таблица 5

Соединение	Состояние	$\Delta H^0_{обр.}$ из св. ат. (ккал/моль)	$\Delta S^0_{обр.}$ из св. ат. (эн. ед.)	Соединение	Состояние	$\Delta H^0_{обр.}$ из св. ат. (ккал/моль)	$\Delta S^0_{обр.}$ из св. ат. (эн. ед.)
$TaCl_5$	тв.	528	167	$TaCl_3$	тв.	407	119
	пар	506	122		пар	(350)	(82)
$TaCl_4$	тв.	470	145	$TaCl_2$	тв.	337	89
	пар	440	105		пар	(245)	(55)

Таблица 6

Соединение	Сублимация			Соединение	Сублимация		
	ΔH^0_T , ккал/моль	ΔS^0_T , эн. ед.	t, °С при $\Delta F^0=0$		ΔH^0_T , ккал/моль	ΔS^0_T , эн. ед.	t, °С при $\Delta F^0=0$
$TaCl_5$	22,7	45,2	230	$TaCl_2$	(92)	(34)	2400
$TaCl_4$	30,2	40,3	480	Ta (мет)	186,5 [19]	31,9 [19]	5600
$TaCl_3$	(57)	(37)	1300				

процессы, а именно, диспропорционирование, которые и были нами подробно изучены.

Полученные термодинамические характеристики хлоридов тантала позволили сопоставить их с соответствующими характеристиками аналогов тантала V и Nb. На рисунке представлена зависимость ΔF_{T}^0 образования от температуры для хлоридов подгруппы ванадия. Для хлоридов ниобия мы использовали данные Шефера [4], а для хлоридов ванадия — данные из работ С. А. Щукарева с сотрудниками [2, 3]. Как видно из графика, значения свободных энергий образования хлоридов ванадия сравнительно мало отличаются друг от друга, причем с повышением температуры наблюдается еще большее сближение линий. При переходе к ниобию и танталу разница в значениях свободных энергий образования различных форм все более увеличивается, следствием чего и является возрастающая устойчивость высших форм к процессам ступенчатой диссоциации. Действительно, у ванадия даже VCl_4 неустойчив в твердом состоянии, NbCl_5 хотя и существует, но в паре, по-видимому, сравнительно легко диссоциирует (Шефер), а TaCl_5 устойчив не только в твердом состоянии, но и в паре, вплоть до высоких температур (800°).

Увеличение разности в $\Delta F_{\text{обр}}^0$ низших и высших форм при переходе от ванадия к танталу, а также некоторое уменьшение величин свободной энергии дихлоридов в ряду V—Ta, приводит к развитию процессов диспропорционирования. Действительно, если VCl_2 может сублимировать без разложения, то для NbCl_2 , а тем более для TaCl_2 сублимация не характерна и эти соединения относительно легко диспропорционируют, образуя металл и высший газообразный хлорид.

Таким образом, увеличение разницы в значениях ΔF^0 образования при переходе от ванадия к танталу и увеличение абсолютной устойчивости высших хлоридов в этом ряду приводят к увеличению числа различных типов превращений (диссоциация хлоридов ванадия, диссоциация и диспропорционирование хлоридов ниобия и диспропорционирование хлоридов тантала).

Литература

1. С. А. Щукарев, Г. И. Новиков, И. В. Василькова, А. В. Суворов, Н. В. Андреева, Б. Н. Шарупин, А. К. Баев. Ж. неорганической химии, 5, 1650 (1960).
2. С. А. Щукарев, М. А. Оранская, Т. А. Толмачева, Ю. С. Ильинский. Ж. неорганической химии, 5, 8 (1960).
3. М. А. Оранская, Ю. С. Лебедев, И. Л. Перфилова. Ж. неорганической химии, 6, 259 (1961).
4. H. Schäfer, F. Kahlenberg. Z. anorg. Chem., 305, 291 (1960).
5. A. Dawid, F. Molton. J. Chem. Phys., 25, 531 (1956).
6. H. Schäfer, F. Kahlenberg. Z. anorg. Chem., 194, 242 (1958).
7. H. Schäfer, F. Kahlenberg. Z. anorg. Chem., 305, 178 (1960).
8. H. Schäfer, L. Grau. Z. anorg. Chem., 275, 198 (1964).
9. С. А. Щукарев, Е. К. Смирнова, И. В. Василькова, Л. И. Лаппо. Вестн. ЛГУ, № 16, вып. 3, 313 (1960).
10. P. Gross, C. Neuman, D. L. Levi, G. L. Wilson. Transact. Faraday Soc., 56, 318 (1960).
11. С. А. Щукарев, А. Р. Курбанов. Изв. отд. геохим. и техн. наук, АН Тадж. ССР, № 1 (7), 56 (1962).
12. С. А. Щукарев, Е. К. Смирнова, А. Р. Курбанов. Докл. АН Тадж. ССР, т. 5, № 4, 14 (1962).
13. С. А. Щукарев, А. Р. Курбанов. Вестн. ЛГУ, № 10, вып. 2, 144 (1962).
14. H. Schäfer, E. Sibbing, R. Gerken. Z. anorg. Chem., 307, 163 (1961).
15. O. Ruff, F. Thomas. Ber., 55, 1466 (1922).
16. A. E. van Arkel, L. I. Gerych, W. J. M. iys. U. Spitzbergen, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3858 (1954).
17. Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Заводск. лаборатория № 9, 750 (1959).
18. L. Brewer. The Chemistry and Metallurgy of Miscelan materials, 1950, New-York.
19. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, Москва, 1961.

Поступила в редакцию
26 декабря 1962 г.