

С. А. ЩУКАРЕВ, Г. И. НОВИКОВ, А. В. СУВОРОВ,
А. К. БАЕВ

ОПТИЧЕСКОЕ И ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРОПРОИЗВОДНЫХ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ВОЛЬФРАМА

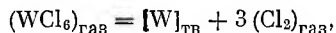
Несмотря на то, что галогениды вольфрама, в частности его хлориды и оксихлориды, представляют большой практический интерес, в настоящее время в литературе имеются весьма немногочисленные данные как по способам получения, так и по термодинамическим характеристикам и самим соединениям и процессам, протекающим при их нагревании. Одной из причин трудности работы в этой области химии является легкая гидролизуемость и окисляемость указанных выше веществ. Достаточно сказать, что многие методы исследования, в которых изучаемое вещество нагревается в атмосфере инертного газа, неприменимы, так как даже после тщательной очистки инертного газа следы водяного пара и кислорода приводят к частичному разложению исходного вещества и искажению полученных данных.

В настоящей работе изучались некоторые равновесия хлоропроизводных шестивалентного вольфрама, принадлежащих ряду WO_3 — WO_2Cl_2 — WCl_4 — WCl_6 .

Свойства трехоксида вольфрама подробно описаны в ряде монографий [1,2].

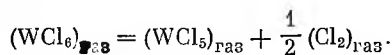
Значительно меньше изучены хлоропроизводные шестивалентного вольфрама. Из литературы известно, что WCl_6 существует в двух модификациях — α и β — с температурой перехода 226° [3]. Рядом авторов [3—7, 9] измерена упругость насыщенного пара WCl_6 и найдены некоторые термодинамические характеристики некоторых фазовых превращений, приведенные в табл. 1.

Данные имеются также и для процесса, происходящего в парах WCl_6 . В монографии Брюэра [8] содержатся данные, позволяющие судить о ступенчатой диссоциации хлоридов вольфрама, однако отсутствуют указания на экспериментальный характер их происхождения. Прямое определение влияния теплоты разложения газообразного WCl_6 на простые тела было сделано Верноном [9], который изучил при высоких температурах равновесие



разлагая исходный продукт при различных температурах на раскаленной проволоке. Однако его опыты были поставлены недостаточно тщательно, и истинное равновесие не достигалось.

Характер диссоциации WCl_6 был установлен Роско [4], Бломстренд [6], Дебре [5]. Ими показано, что при многократной перегонке шестихлористого вольфрама в инертном газе в твердой фазе накапливается WCl_5 , а в газовой — хлор. Из этого следует, что разложение WCl_6 в парах в основном протекает по схеме:



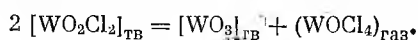
Плотность пара WCl_6 была исследована Дебре [5] и Роско [6], но данные последнего более надежны. Роско получил значения 190,9 при 357° и 168,8 при 444° вместо теоретического 198,5. Близкое совпадение экспериментальных величин с теоретической указывает на отсутствие димеризации WCl_6 , а уменьшение плотности с ростом температуры можно объяснить все более развивающимся процессом диссоциации, термодинамические характеристики которого могут быть вычислены из полученных Роско данных (табл. 1).

Тетраоксихлорид вольфрама WCl_4 изучался Рейндерсом и Лимптом [10], Д. Н. Тарасенковым и А. В. Командиным [11], С. А. Щукаревым и Г. И. Новиковым [7]. Все

они ограничиваются областью насыщенного пара. Наиболее надежным следует признать данные [7] и [10], полученные статическим мембранным методом. Авторы измерили упругость насыщенного пара $WOCl_4$, нашли его температуры плавления и кипения, а также вычислили ΔH и ΔS испарения (табл. 1).

Данных о термическом разложении $WOCl_4$ нами в литературе не найдено.

Диоксихлорид вольфрама WO_2Cl_2 изучен также недостаточно. Имеется указание, что температура плавления его лежит выше 260° [4,5]. Исследуя упругость насыщенного пара WO_2Cl_2 , Роско [4] установил, что он диспропорционирует по схеме:



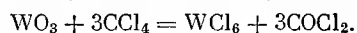
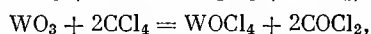
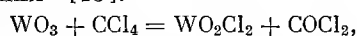
Д. Н. Тарасенков и А. В. Командин [11], подтвердив такую схему процесса, показали, что эта система равновесна, но прямой процесс идет значительно быстрее обратного. Приводимые в этой работе некоторые термодинамические характеристики процесса диспропорционирования нельзя считать сколько-нибудь надежными из-за недостаточной тщательности в постановке опыта.

Таблица 1

Реакция	Литература	$\Delta F = \Delta H - \Delta S \cdot T$
$[WO_3]_{ТВ} = (WO_3)_{ГАЗ}$	Бюро стандартов США	$\Delta F = 112000 - 81 \cdot T$
$4[WO_3]_{ТВ} + [W_4O_{11}]_{ТВ} + \frac{1}{2}(O_2)_{ГАЗ}$	Ван-Лимпт [15]	$\Delta H = 61400$
$[WCl_6]_{\alpha} = (WCl_6)_{ГАЗ}$	Вернон [9] Бруэр [8] Кетелаар [3]	$\Delta F = 23800 - 39,0 \cdot T$ $\Delta F = 26900 - 47,0 \cdot T$ $\Delta F = 20900 - 35,9 \cdot T$
$[WCl_6]_{\beta} = (WCl_6)_{ГАЗ}$	Щукарев, Новиков [7] Кетелаар [3]	$\Delta F = 15100 - 24,9 \cdot T$ $\Delta F = 17600 - 29,2 \cdot T$
$\{WCl_6\}_{\text{ж}} = (WCl_6)_{ГАЗ}$	Щукарев, Новиков [7] Кетелаар [3]	$\Delta F = 12600 - 20,4 \cdot T$ $\Delta F = 15200 - 25,0 \cdot T$
$\langle WCl_6 \rangle_{ГАЗ} = (WCl_5)_{ГАЗ} + \frac{1}{2}(Cl)_{ГАЗ}$	Бруэр [8] Роско [4]	$\Delta F = 12000 - 18,0 \cdot T$ $\Delta F = 25100 - 32,3 \cdot T$
$\{WOCl_4\}_{ТВ} = (WOCl_4)_{ГАЗ}$	Рейндерс, Лимпт [10] Щукарев, Новиков [7]	$\Delta H = 18280$ $\Delta F = 18900 - 38 \cdot T$
$\{WOCl_4\}_{\text{ж}} = (WOCl_4)_{ГАЗ}$	Рейндерс, Лимпт [10] Щукарев, Новиков [7]	$\Delta H = 16840$ $\Delta F = 16200 - 32,6 \cdot T$

Для определения парциального состава продуктов термического разложения паров WCl_6 , $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 был применен разрабатываемый нами оптико-тензиметрический метод [12]. В работе использовался монохроматор УМ-2 со стеклянной оптикой в режиме спектрофотометра. Источником света служила 50-ваттная лампа накаливания, питаемая переменным током от феррорезонансного стабилизатора. В качестве приемника использовался селеновый фотоэлемент с зеркальным гальванометром ГЗС-47 чувствительностью 10^{-9} а/мм·м. Ширина входной и выходной щелей равнялась 0,2 мм; ход лучей перекрещивающийся. Оптическая кювета и мембранная камера изготовлялись из стекла ЗС-5. Измерение оптической плотности производилось в случае WCl_6 в выпукловогнутых кюветах толщиной 0,3—1,4 см, в случае $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 — в сферических кюветах диаметром 3—4 см. Для лучшего термостатирования системы в печи помещался алюминиевый блок с небольшими прорезями для прохождения светового потока. Перепад температур внутри блока не превышал $2-3^\circ$. Давление измерялось ртутным манометром с точностью ± 2 мм рт. ст.; температура — хромелькопелевой термопарой с точностью $\pm 2^\circ$.

Получение исходных продуктов осуществлялось по схемам последовательного хлорирования [13]:



В зависимости от температуры опыта и соотношения компонентов процесс идет более или менее глубоко. Синтез оксихлоридов проводился в стеклянных запаянных ампулах под давлением 3—4 атм.

WO_2Cl_2 получается при соотношении WO_3 и CCl_4 1 : 1 и температуре 310—330°. WCl_4 получается при том же соотношении, но при температуре выше 350°, или при соотношении WO_3 и CCl_4 1 : 2 и температуре 310—330°. WCl_6 получался в стальной оцинкованной бомбе при температурах 290—300° и давлении 80—100 атм.

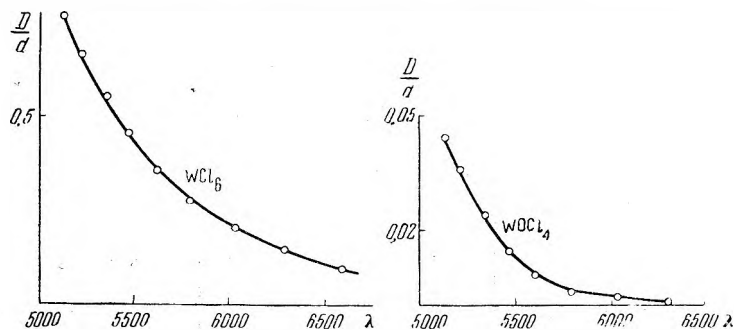


Рис. 1. Спектры поглощения WCl_6 и $WOCl_4$

Химический анализ подобных соединений представляет большие трудности, так как при лалчии, например, 5% $WOCl_4$ в WCl_6 , количество кислорода будет составлять лишь 0,25% от общего веса, а отношение $\frac{Cl}{W}$ будет равно 5,9. Поэтому, хотя нами и проводился химический анализ [14], однако основное внимание уделялось методу оценки чистоты продуктов по отклонению от табличных значений температур плавления и кипения.

Таблица 2

Навеска, г	Найдено W, г	Найдено Cl, г	Найдено O по разности, г	Отношение $\frac{Cl}{W}$	Среднее
WCl_6					
0,1766	0,0817	0,0945	—	5,98	6,01
0,1139	0,0526	0,0611	—	6,01	
0,0653	0,0302	0,0350	—	6,01	
0,2000	0,0926	0,1069	—	6,02	
$WOCl_4$					
0,1168	0,0632	0,0489	0,0047	4,01	4,02
0,1153	0,0629	0,0484	0,0040	3,98	
0,1510	0,0816	0,0614	0,0080	3,90	
0,0931	0,0502	0,0404	0,0025	4,16	
WO_2Cl_2					
0,0819	0,0528	0,0194	0,0097	1,90	2,01
0,0618	0,0438	0,0155	0,0088	1,84	
0,0787	0,0524	0,0211	0,0052	2,09	
0,0618	0,0391	0,0168	0,0059	2,21	

$T_{пл.}$ данные Роско 275°
наши данные 279°
 $T_{кип.}$ данные Роско 346,7°
наши данные 352°

$T_{пл.}$ данные Роско 210,4°
наши данные 205°
 $T_{кип.}$ данные Роско 227°
наши данные 231°

В табл. 2 приведены данные химического анализа и сопоставлены с табличными полученные нами данные по температурам плавления и кипения. Из таблицы видно, что чистота продуктов была вполне удовлетворительна.

Первым этапом нашей работы явилось определение спектров поглощения WCl_6 и $WOCl_4$ в интервале 4000—8000 Å (рис. 1).

В ранее опубликованном сообщении [12] нами было показано, что в видимой области спектра на краях полос поглощения, т. е. в области максимального пропускания, изменение коэффициента поглощения с температурой может быть выражено простой зависимостью:

$$K_{\nu, T} = \kappa_{\nu} \cdot T.$$

Поскольку спектры паров WCl_6 и $WOCl_4$, приведенные на рис. 1, представляют собой широкие полосы поглощения, можно предположить, что указанное соотношение будет иметь силу в достаточно широком интервале длин волн. Для подтверждения этого нами были вычислены по данным оптико-тензиметрического исследования системы $WCl_6 - WCl_5 - Cl_2$ парциальные упругости WCl_6 при различных температурах и пяти длинах волн в области максимального пропускания (табл. 3).

Таблица 3

$t, ^\circ C$	Упругость					$t, ^\circ C$	Упругость				
	$\lambda_1=5470 \text{ \AA}$	$\lambda_2=5540 \text{ \AA}$	$\lambda_3=5610 \text{ \AA}$	$\lambda_4=5700 \text{ \AA}$	$\lambda_5=5800 \text{ \AA}$		$\lambda_1=5470 \text{ \AA}$	$\lambda_2=5540 \text{ \AA}$	$\lambda_3=5610 \text{ \AA}$	$\lambda_4=5700 \text{ \AA}$	$\lambda_5=5800 \text{ \AA}$
270	99	99	100	99	99	390	86	88	85	85	86
300	98	100	106	101	103	430	76	75	71	71	71
330	95	97	99	99	100	450	66	66	63	63	67
360	90	93	93	92	93						

Хорошее совпадение полученных результатов показывает, что при сплошном неразрешенном спектре оптические измерения могут проводиться с одинаковой точностью в достаточно широком интервале длин волн. Все дальнейшие наши измерения как в системе WCl_6 , так и в системах оксихлоридов, производились при длине волны 5610 Å.

Предварительные заключения о соотношении коэффициентов поглощения WCl_6 , $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 можно сделать при рассмотрении твердых фаз этих веществ. WCl_6 имеет непрозрачные темно-фиолетовые кристаллы; $WOCl_4$ — прозрачные рубиново-красные, а WO_2Cl_2 — бледно-желтые. По-видимому, и в парах соотношение интенсивностей окраски сохраняется. Действительно, в видимой области спектра пары WCl_6 окрашены очень интенсивно, а $WOCl_4$ — значительно меньше. Паров чистого WO_2Cl_2 получить не удастся, но они, по-видимому, практически бесцветны, или окрашены очень слабо.

Проводя оптико-тензиметрическое исследование WCl_6 , мы ставили перед собой задачу не только изучить процессы, протекающие в парах, что, по-видимому, можно сделать и чисто тензиметрически, но и показать, что установленная ранее на простых примерах зависимость $K = \kappa T$ применима и для неразрешенных спектров сложных молекул типа WCl_6 . Для этого необходимо было показать, что и для WCl_6 величина κ , не зависит от температуры и от давления, хотя бы в некоторых пределах.

Результаты оптико-тензиметрических измерений для WCl_6 приведены на рис. 2 и 3. Увеличение давления по сравнению с линейным расшире-

нием в области ненасыщенного пара (рис. 2) указывает на наличие в системе какого-то процесса, о чем свидетельствует также падение оптической плотности (рис. 3). Такой характер кривых вполне соответствует установленной рядом авторов схеме разложения WCl_6 в парах:

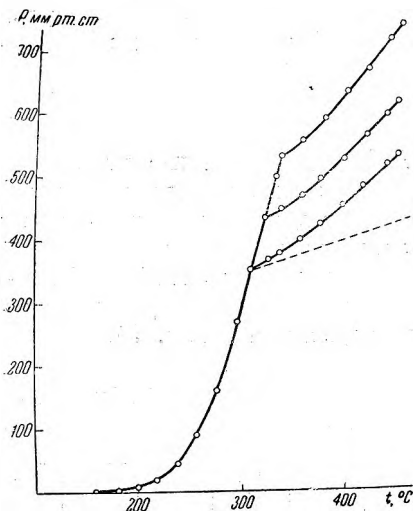
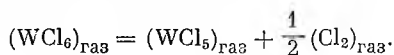


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного и ненасыщенного паров WCl_6 от температуры

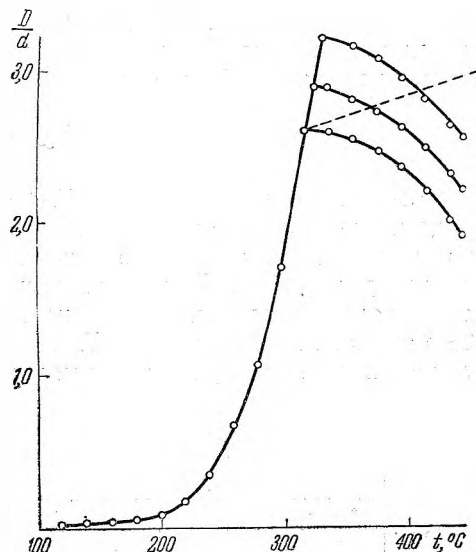


Рис. 3. Зависимость оптической плотности паров WCl_6 от температуры

Коэффициент поглощения κ_{WCl_6} определялся нами в области насыщенного пара (т. е. в наиболее низкотемпературной области), так как при низких температурах мы можем пренебречь незначительной примесью продуктов диссоциации в парах WCl_6 .

Полагая $P_{\text{общ}} = P_{WCl_6}$, имеем $\kappa_{WCl_6} = \frac{D \cdot R}{d \cdot P_{\text{общ}}}$,

где D — оптическая плотность; κ_{WCl_6} — не зависящий от температуры коэффициент поглощения; $P_{\text{общ}}$ — общее давление; R — газовая постоянная; d — толщина поглощающего слоя.

Среднее значение коэффициента поглощения κ_{WCl_6} , найденное таким способом, равно

$$\kappa_{WCl_6} = 0,46 \pm 0,05.$$

В высокотемпературной области, где соотношение $P_{\text{общ.}} = P_{WCl_6}$ не соблюдается, уравнение оптической плотности принимает вид:

$$\frac{D \cdot R}{d} = \kappa_{WCl_6} \cdot P_{WCl_6} + \kappa_{WCl_5} \cdot P_{WCl_5} + \kappa_{Cl_2} \cdot P_{Cl_2}.$$

Однако специально поставленные опыты показали, что поглощение WCl_5 и Cl_2 в интересующей нас области спектра более чем в 100 раз меньше поглощения WCl_6 . Это дает нам основание пренебречь поглощением паров этих веществ и позволяет вычислять парциальную упругость WCl_6 во всем температурном интервале по уравнению:

$$P_{WCl_6} = \frac{D \cdot R}{d \cdot \kappa_{WCl_6}}.$$

В области насыщенного пара P и D растут так круто, что при их определении возможны некоторые ошибки. Для большей точности мы находили κ_{WCl_6} не непосредственно из отдельных экспериментальных значений P и D , а по прямым линиям зависимости

$$\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ и } \lg D = f\left(\frac{1}{T}\right),$$

приведенным на рис. 4. Расстояние между прямыми численно равно $\lg \frac{D}{P}$. Зная эту величину, легко найти коэффициент поглощения κ_{WCl_6} . Как видно из приведенного графика (рис. 4), обе линии идут параллельно в пределах точности опыта, что говорит, во-первых, о практической

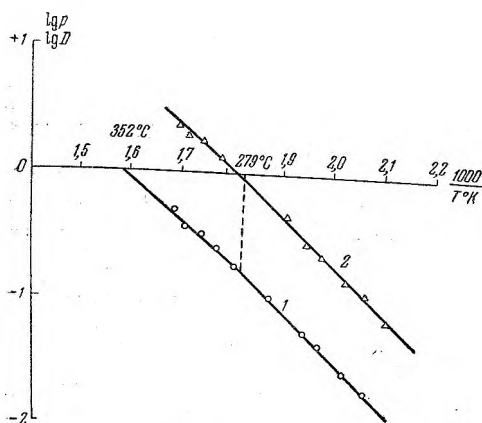


Рис. 4. Графики зависимости:

1 — логарифм давления насыщенного пара WCl_6 ;
2 — логарифм оптической плотности насыщенного пара WCl_6 .

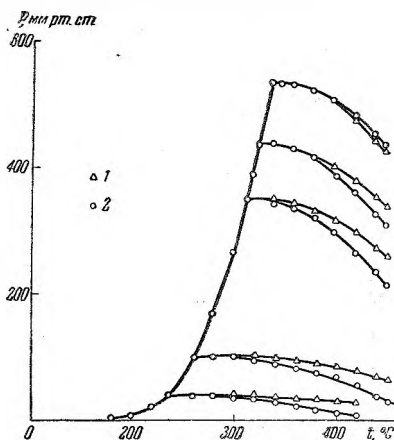


Рис. 5. Зависимость парциальной упругости WCl_6 от температуры по оптическим (1) и тензиметрическим (2) данным

независимости κ_{WCl_6} от давления, так как давление в области насыщенного пара меняется от нескольких мм рт. ст. до нескольких сот мм рт. ст., т. е. на два порядка, и, во-вторых, о независимости κ_{WCl_6} от температуры, так как температура изменяется в пределах $180-340^\circ$, т. е. в интервале 160° . Для проверки независимости κ_{WCl_6} от температуры в более широком интервале нами были рассчитаны значения κ_{WCl_6} и для области ненасыщенного пара в интервале $350-450^\circ$. При этом парциальная упругость WCl_6 вычислялась из уравнения

$$P_{\text{WCl}_6} = P_{\text{общ}} - (P_{\text{WCl}_6} + P_{\text{Cl}_2}).$$

Полагая, что

$$P_{\text{WCl}_6} = 2P_{\text{Cl}_2},$$

получаем:

$$P_{\text{WCl}_6} = P_{\text{общ}} - 3P_{\text{Cl}_2}.$$

Парциальная упругость хлора определялась по отклонению общей упругости $P_{\text{общ}}$ от прямой линии газового расширения (см. рис. 2). Найденные таким путем значения κ_{WCl_6} приведены в табл. 4. Небольшое изменение κ_{WCl_6} с температурой связано с развитием процесса второй ступени диссоциации, не учитываемой в наших расчетах.

Таблица 4

$t, ^\circ\text{C}$	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430	440	450
κ_{WCl_6}	0,458	0,458	0,458	0,462	0,462	0,471	0,484	0,480	0,486	0,498	0,497	0,505

Таким образом, оптико-тензиметрическое изучение паров шестихлористого вольфрама приводит к выводу, что зависимость $K_{v,T} = \kappa_v \cdot T$ применима не только для рассмотренных ранее случаев [42], но также и в системе хлоропроизводных вольфрама, т. е. для таких близких по свойствам соединений, как WCl_6 , $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 .

По данным тензиметрических измерений были установлены температуры плавления и кипения β -формы WCl_6 и термодинамические характеристики этих переходов, приведенные в табл. 6. Переломка, отвечающего переходу $[WCl_6]_\alpha = [WCl_6]_\beta$ на графике $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$, нами не замечено, однако в нашей лаборатории В. Н. Фадеевым была измерена методом потока упругость насыщенного пара над α - WCl_6 (табл. 5).

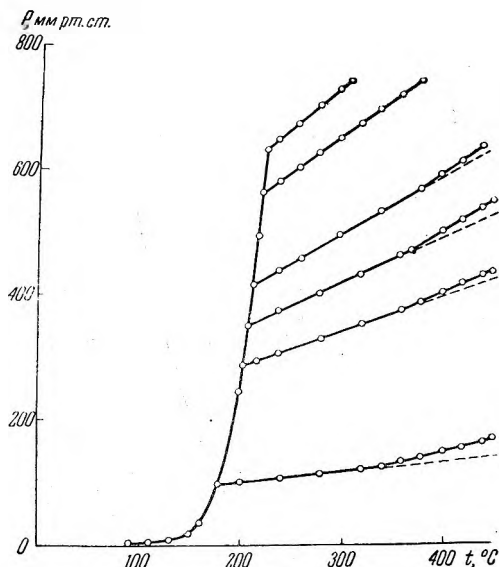


Рис. 6. Зависимость давления насыщенного и ненасыщенного паров $WOCl_4$ от температуры

По этим данным вычислены значения ΔH и ΔS испарения α - WCl_6 , что позволяет вычислить теплоту и энтропию перехода $[WCl_6]_\alpha = [WCl_6]_\beta$.

По данным, относящимся к области ненасыщенного пара, были определены парциальные упругости WCl_6 , WCl_5 и Cl_2 для высоких концентраций и вычислены значения константы равновесия $K_p = \frac{P_{WCl_6} \cdot \sqrt{P_{Cl_2}}}{P_{WCl_5}}$.

Рассчитанные для пробега реакции $(WCl_6)_{\text{газ}} = (WCl_5)_{\text{газ}} + \frac{1}{2} (Cl_2)_{\text{газ}}$ термодинамические характеристики для первой ступени диссоциации WCl_6 приведены в табл. 6. Эти величины хорошо совпадают с данными Роско (см. табл. 1).

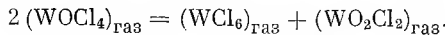
Зная коэффициент поглощения κ_{WCl_6} , мы могли рассчитать по оптическим данным оптико-тензиметрического метода парциальное давление WCl_6 в области ненасыщенного пара и сопоставить его с тензиметрическими данными. Как видно из рис. 5, обе величины практически совпадают при больших концентрациях и в значительной степени расходятся при малых. Объяснить это можно смещением равновесия в сторону второй ступени диссоциации (до WCl_4) при уменьшении концентрации WCl_6 в приборе. Однако при больших концентрациях и не очень высоких температурах этой ступенью диссоциации можно пренебречь. Поэтому приведенные выше термодинамические расчеты относятся только к области больших концентраций, так как для полного расчета системы данных еще недостаточно.

При изучении $WOCl_4$ основное внимание было обращено на процессы, протекающие в ненасыщенном паре, так как этот вопрос в литературе еще совершенно не освещен.

Таблица 5

$t, ^\circ K$	$\frac{1000}{T}$	$P, \text{ атм}$	$-\lg P$
443	2,26	0,00132	2,880
452	2,21	0,00263	2,580
458	2,18	0,00408	2,389
462	2,16	0,00552	2,258
468	2,14	0,00658	2,182
472	2,12	0,00776	2,110

На рис. 6 приведен график зависимости давления пара $WOCl_4$ от температуры, из которого видно, что в области ненасыщенного пара в интервале $200-400^\circ$ давление в системе изменяется по прямой термического расширения, лишь незначительно отклоняясь от нее при высоких (выше $350-400^\circ$) температурах. Из этих данных можно заключить, что в парах $WOCl_4$ идет процесс без изменения числа газовых молей, или вообще нет заметно развитых процессов. Получить однозначный ответ о схеме процесса позволяет только комбинация тензиметрических и оптических данных, приведенных на рис. 6 и 7. Из графика $D = f(T)$ (рис. 7) видно, что оптическая плотность в ненасыщенном паре круто возрастает. Это свидетельствует о появлении и увеличении концентрации в системе интенсивно окрашенного соединения, которым может быть только шестихлористый вольфрам. Сопоставляя тензиметрические и оптические данные, мы приходим к выводу, что в парах $WOCl_4$ идет процесс без изменения числа газовых молей, приводящий к образованию интенсивно окрашенного WCl_6 :



Процессы типа

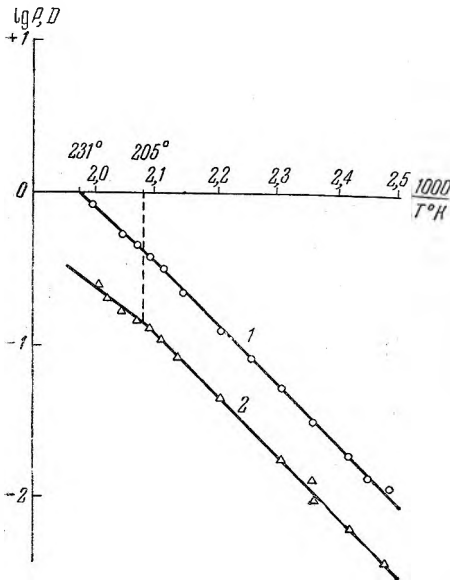
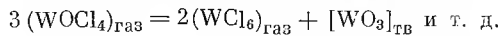
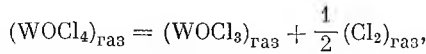


Рис. 8. Графики зависимости:

1 — логарифм давления насыщенного пара $WOCl_4$; 2 — логарифм оптической плотности насыщенного пара $WOCl_4$.

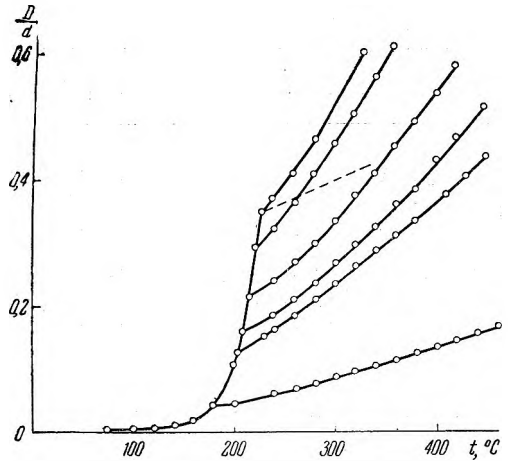


Рис. 7. Зависимость оптической плотности паров $WOCl_4$ от температуры

Из графика $D = f(T)$ (рис. 7) видно, что оптическая плотность в ненасыщенном паре круто возрастает. Это свидетельствует о появлении и увеличении концентрации в системе интенсивно окрашенного соединения, которым может быть только шестихлористый вольфрам. Сопоставляя тензиметрические и оптические данные, мы приходим к выводу, что в парах $WOCl_4$ идет процесс без изменения числа газовых молей, приводящий к образованию интенсивно окрашенного WCl_6 :

по-видимому, не происходят, так как идут с изменением числа газовых молей. Однако эти и другие аналогичные процессы в качестве побочных реакций могут быть причиной незначительного отклонения линии $P = f(T)$ от прямой теоретического расширения выше $350-400^\circ$.

Используя тензиметрические данные для области насыщенного пара, из графика $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 8) мы определили температуры и вычислили термодинамические характеристики фазовых переходов для $WOCl_4$, приведенные в табл. 7. Кроме того, используя оптические и тензиметрические данные для области насыщенного пара, по прямым линиям зависимости $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\lg D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 7)

вычислили значение χ_{WOCl_4} , равное $0,028 \pm 0,003$ для всей области рассматриваемых температур и давлений.

Таблица 6

Реакция	Температурный интервал, °С	$\Delta F = \Delta H - \Delta S \cdot T$
$[\text{WCl}_6]_{\alpha} = \text{WCl}_6(\text{г.})$	200—227	$\Delta F = 22900 - 38,9 \cdot T$
$[\text{WCl}_6]_{\beta} = (\text{WCl}_6)_{\text{газ}}$	227—280	$\Delta F = (17300 \pm 500) - (28,0 \pm 0,8) T$
$\{\text{WCl}_6\}_{\text{ж}} = (\text{WCl}_6)_{\text{газ}}$	280—340	$\Delta F = (15200 \pm 300) - (24,1 \pm 0,6) T$
$(\text{WCl}_6)_{\text{газ}} = (\text{WCl}_6)_{\text{газ}} + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2)_{\text{газ}}$	340—450	$\Delta F = (27000 \pm 1000) - (35,8 \pm 1,5) T$
$T_{\text{пл. WCl}_6}$	279 ± 2	
$T_{\text{кип. WCl}_6}$	352 ± 2	

(Длина волны $\lambda = 5610 \text{ \AA}$ — та же, что и при работе с WCl_6 .) Зная оптическую плотность и давление ненасыщенного пара и полагая, что наиболее развитым процессом до $350\text{--}400^\circ$ является процесс диспропорции-

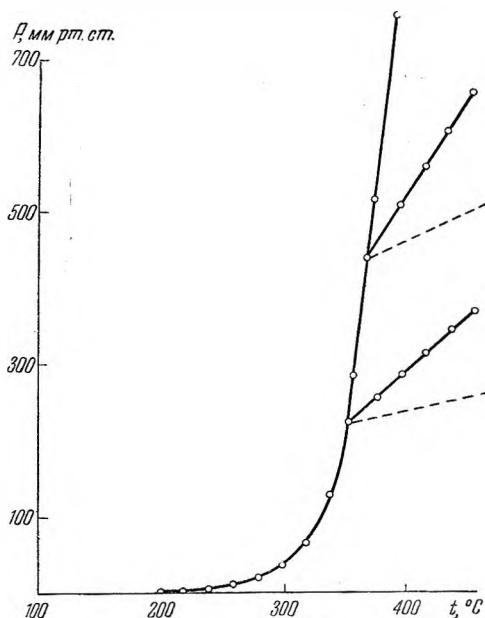


Рис. 9. Зависимость давления насыщенного и ненасыщенного паров WO_2Cl_2 от температуры

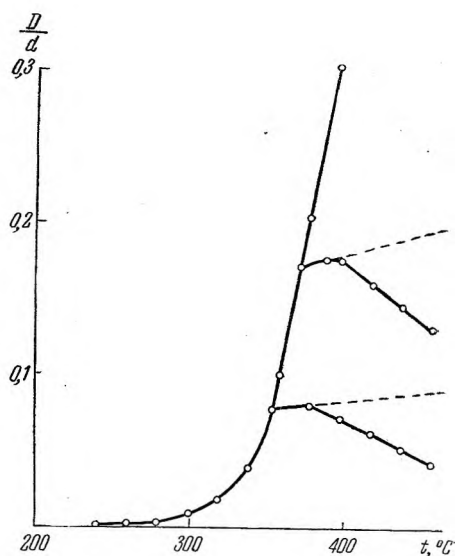


Рис. 10. Зависимость оптической плотности паров WO_2Cl_2 от температуры

онирования, мы рассчитали термодинамические характеристики этого процесса, приведенные в табл. 7. Парциальный состав рассчитывался совместным решением системы уравнений:

$$\begin{cases} P_{\text{общ.}} = P_{\text{WOCl}_4} + P_{\text{WCl}_6} + P_{\text{WO}_2\text{Cl}_2} \\ \frac{D \cdot R}{d} = x_{\text{WOCl}_4} \cdot P_{\text{WOCl}_4} + x_{\text{WCl}_6} \cdot P_{\text{WCl}_6} \\ P_{\text{WCl}_6} = P_{\text{WO}_2\text{Cl}_2} \end{cases}$$

при условии, что $x_{\text{WO}_2\text{Cl}_2} \approx 0$.

Хотя приведенные в таблице данные и не очень точны, они представляют большой интерес, так как в литературе отсутствуют не только термодинамические характеристики диспропорционирования WOCl_4 , но и указания на самую возможность такого процесса.

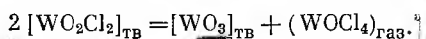
Для определения формы существования $WOCl_4$ в парах было проведено определение плотности его пара. При этом были получены значения кажущегося молекулярного веса, близкие к вычисленному из простой формулы $WOCl_4$.

Таблица 7

Реакция	Температурный интервал, °C	$\Delta F = \Delta H - \Delta S \cdot T$
$[WOCl_4]_{ТВ} = (WOCl_4)_{ГАЗ}$	70—205	$\Delta F = (18300 \pm 600) - (36,3 \pm 1,0) \cdot T$
$\{WOCl_4\}_{Ж} = (WOCl_4)_{ГАЗ}$	205—228	$\Delta F = (16500 \pm 500) - (32,8 \pm 0,8) \cdot T$
$2(WOCl_4)_{ГАЗ} = (WCl_6)_{ГАЗ} + (WO_2Cl_2)_{ГАЗ}$	205—370	$\Delta F = (15100 \pm 500) - (13,4 \pm 0,4) \cdot T$
$T_{пл. WOCl_4}$	205 ± 2	
$T_{квп. WOCl_4}$	231 ± 2	

Зависимость давления и оптической плотности паров над WO_2Cl_2 от температуры представлена на рис. 9 и 10.

Как видно из этих рисунков, в области насыщенного пара оптическая плотность системы возрастает, что связано с появлением $WOCl_4$ по известной из литературы реакции:



Как указывалось выше, сам WO_2Cl_2 в парах, по-видимому, бесцветен. Трехокись вольфрама при температурах опыта (150—500°) находится в твердой фазе, но процесс диспропорционирования идет с увеличением числа газовых молей за счет появления легколетучего $WOCl_4$. В условиях нашего опыта все твердые фазы оставались в мембранной камере и появления пыли WO_3 в оптической кювете не наблюдалось. Из литературы известно, что наряду с диспропорционированием WO_2Cl_2 последний заметно испаряется, однако в температурной последовательности процесс испарения развивается несколько позже, чем процесс диспропорционирования. Кроме того, в согласии с законами химического равновесия, на процесс диспропорционирования WO_2Cl_2 накладывается процесс диспропорционирования $WOCl_4$, и парциальный состав системы в целом определяется тремя равновесиями:

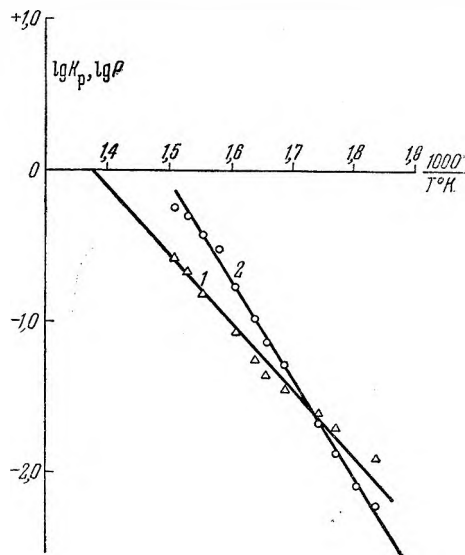
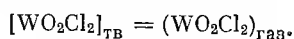
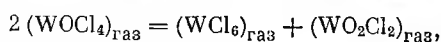
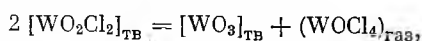


Рис. 11. Графики зависимости: 1 — логарифм парциальной упругости пара WO_2Cl_2 , 2 — логарифм константы равновесия (K_p) процесса $2 WO_2Cl_2 = WO_3 + WOCl_4$.

Значения констант равновесия второго процесса в интересующем нас температурном интервале уже определены, что дает нам дополнительное

уравнение, необходимое для расчета парциального состава системы:

$$P_{\text{общ.}} = P_{\text{WO}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{WOCl}_4} + P_{\text{WCl}_6},$$

$$\frac{D \cdot R}{d} = \kappa_{\text{WOCl}_4} \cdot P_{\text{WOCl}_4} + \kappa_{\text{WCl}_6} \cdot P_{\text{WCl}_6},$$

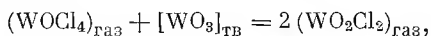
$$K_{P_{\text{WOCl}_4}} = \frac{P_{\text{WO}_2\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{WCl}_6}}{P_{\text{WOCl}_4}^2}.$$

Результаты расчета по этим уравнениям нанесены на рис. 11, из которого вычислены значения термодинамических характеристик испарения и диспропорционирования WO_2Cl_2 , представленные в табл. 8.

Таблица 8

Реакция	Температурный интервал, °С	$\Delta F = \Delta H - \Delta S \cdot T$
$[\text{WO}_2\text{Cl}_2]_{\text{ТВ}} = (\text{WO}_2\text{Cl}_2)_{\text{газ}}$	200—400	$\Delta F = (21100 \pm 2000) - (29,3 \pm 2,0) \cdot T$
$2[\text{WO}_2\text{Cl}_2]_{\text{ТВ}} = [\text{WO}_3]_{\text{ТВ}} + (\text{WOCl}_4)_{\text{газ}}$	200—400	$\Delta F = (29100 \pm 2000) - (42,9 \pm 2,0) \cdot T$

В области ненасыщенного относительно WO_2Cl_2 пара из-за наложения на основной процесс энергии и энтропии сублимации WO_2Cl_2 становится выгодным обратный процесс:



что подтверждается ходом кривых $P = f(T)$ и $D = f(T)$, т. е. крутым ростом (по сравнению с термическим расширением) давления и падением оптической плотности (исчезает интенсивно окрашенный пар WOCl_4). Качественных расчетов в этой области нами пока не производилось.

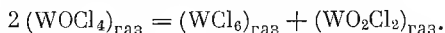
Проделанная работа показала, что оптико-тензиметрический метод может быть с успехом применен для определения парциального состава сложных окрашенных газовых систем, особенно в тех случаях, когда процесс идет без изменения числа газовых молей. В этих случаях оптико-тензиметрический метод позволяет не только определять состав системы, но и дает возможность установить схему процесса, что часто бывает трудно, а иногда даже невозможно сделать с помощью одних только тензиметрических методов.

ВЫВОДЫ

1. На примере WCl_6 показана возможность применения зависимости $K_{\nu, T} = \kappa_{\nu} \cdot T$ для сплошных неразрешенных спектров поглощения сложных молекул, а также уточнены термодинамические характеристики первой ступени диссоциации:

$$(\text{WCl}_6)_{\text{газ}} = (\text{WCl}_5)_{\text{газ}} + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2)_{\text{газ}} \quad \Delta F_{\text{ТВ}}^{\circ} = 27000 \text{ кал} - 35,8 \text{ эн. ед.} \cdot T.$$

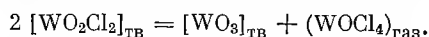
2. Оптико-тензиметрическим методом впервые установлен и термодинамически изучен процесс диспропорционирования WOCl_4 :



Изменение свободной энергии реакции может быть выражено уравнением

$$\Delta F_{\text{ТВ}}^{\circ} = 15100 \text{ кал} - 13,4 \text{ эн. ед.} \cdot T.$$

3. Оптико-тензиметрическим методом подтвержден и термодинамически изучен установленный Роско процесс диспропорционирования WO_2Cl_2 :



Изменение свободной энергии процесса может быть выражено уравнением:

$$\Delta F_{ТВ}^{\circ} = 29100 \text{ кал} - 42,9 \text{ эн. ед.} \cdot T.$$

Литература

1. А. Н. Зеликман. *Металлургия вольфрама и молибдена*, 1949.
2. Li, Wong. *Tungsten*, 1947.
3. J. Ketelaar, G. van Oosterhant, P. Braun. *Recueil trav. chim.*, 62, 597 (1943).
4. H. Roscoe. *Liebigs. Ann. Chem.*, 162, 351 (1872).
5. H. Debray. *Compt. rend.*, 60, 820 (1865).
6. C. Blomstrand. *J. Prakt. Chem.*, 82, 426 (1861).
7. С. А. Щукарёв, Г. И. Новиков, *Ж. неорган. химии*, I, 357 (1956).
8. L. Brewer. *The Chemistry and metallurgy of miscellaneous materials*, 1950.
9. A. Wernon. *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1832 (1937).
10. Reinders, Liempert. *Recueil trav. chim.*, 50, 997 (1937).
11. Д. Н. Тарасенков, А. В. Командин. *Ж. общ. химии*, 10, вып. 14, 1333 (1935).
12. С. А. Щукарёв, Г. И. Новиков, А. В. Суворов. *Ж. неорган. химии*, 1, 2433 (1956).
13. А. Черепнев. *Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов*, 1940.
14. С. А. Щукарёв, Г. И. Новиков, Н. Андреева. *Заводск. лаборатория*, № 4, 401 (1955).
15. Van-Liempert. *Recueil trav. chim.*, 55, 15 (1936).

Поступила в редакцию
5 сентября 1957 г.