

С. А. ШУКАРЕВ, И. В. ВАСИЛЬКОВА, Г. И. НОВИКОВ

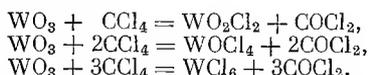
III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОПРОИЗВОДНЫХ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ВОЛЬФРАМА

Термохимия галогенидов и оксигалогенидов металлов вставных декад периодической системы Д. И. Менделеева приобретает все большее значение в связи с растущими запросами практики. Однако сведения, имеющиеся в термохимической литературе, малочисленны и почти не охватывают интересующих нас соединений элементов V и VI групп. Наиболее твердо установленными в термодинамике галидов молибдена и вольфрама принято считать теплоты образования $MoCl_5$ и WCl_6 , определенные экспериментально в диссертации Ван-Лимпта [1].

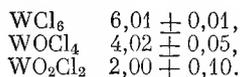
Эти определения в дальнейшем, по-видимому, никем не проверялись, но на них ссылаются все авторы и справочники. Для галидов ниобия и тантала до сих пор никаких экспериментальных определений теплот образования не было, и характеристика их давалась путем интерполяции на основе данных Ван-Лимпта для W и Mo. Наиболее полная сводка вычисленных путем интерполяции термохимических данных для галидов металлов вставных декад дана Бруэром [2]. Предложенные им значения вошли в справочник Бюро стандартов США [3] и приводятся в ряде монографий и статей [4,5].

В связи с тем, что при экспериментальном изучении свойств хлоридов и оксихлоридов вольфрама нами было замечено значительное несоответствие их термической устойчивости с выводами, полученными с помощью теплот образования, предложенных Бруэром [2], нами была предпринята попытка экспериментальной проверки теплоты образования WCl_6 и определение теплот образования $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 по разности энтальпий растворения H_2WO_4 и этих соединений в растворе натровой щелочи.

Получение исходных продуктов осуществлялось по реакциям последовательного хлорирования [6]:



Подробное описание условий синтеза и методики анализа полученных соединений приведено в предыдущем сообщении [7]. Анализ дал следующие средние результаты для грамм-атомного соотношения хлора и вольфрама:



Вольфрамовая кислота получалась из вольфрамовокислого аммония по методу, описанному в книге Ю. В. Карякина [8], и содержала 73,32% W (теоретическое содержание 73,60% W).

Энтальпии растворения определялись в 12%-ном растворе NaOH при 25°. Калориметр и методика работы описаны в одной из наших предыдущих статей [9]. Калибровка калориметра производилась в указанном растворе по нагреванию его электрическим током.

Полученные результаты по теплотам растворения при 25° приведены в табл. 1.

В литературе имеются данные Л. В. Писаржевского [10] по теплоте растворения H_2WO_4 в щелочи в аналогичных условиях. По данным этого автора ΔH растворения H_2WO_4 по схеме

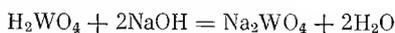


Таблица 1

Вещество	№ образца	Навесна, г	q_1 , ккал	— ΔH раство- рения, ккал/мол		Вещество	№ образца	Навесна, г	q_1 , ккал	— ΔH раство- рения, ккал/мол	
				— ΔH раство- рения, ккал/мол	ср.					— ΔH раство- рения, ккал/мол	ср.
H_2WO_4	1	0,9504	52	13,67	$13,6 \pm 0,11$ (q_1)	$WOCl_4$	1	0,1537	59	131,25	$131,5 \pm 0,3$ (q_3)
		1,0978	60	13,75			1	0,1157	44	131,51	
		0,8835	48	13,69*			1	0,1055	40	131,26	
		1,3212	71	13,44			2	0,1524	59	132,31	
		0,8696	47	13,52*			2	0,2649	102	131,66	
WCl_6	1	0,4149	196	187,54	$188,0 \pm 0,3$ (q_2)	WO_2Cl_2	2	0,2785	105	131,30	$67,3 \pm 0,2$ (q_4)
	1	0,3100	147	187,26			2	0,1761	68	131,40	
	1	0,3080	146	188,18			1	0,2253	52	67,07	
	2	0,1642	78	188,54			1	0,3407	79	66,52	
	2	0,1899	90	188,10			2	0,2548	60	67,59	
	2	0,1351	64	188,07			2	0,2575	60	66,29	
					2	0,2414	56	67,15			
					3	0,3486	82	67,07			
					3	0,2718	64	67,03			

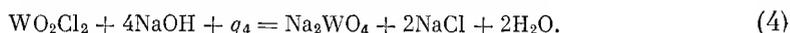
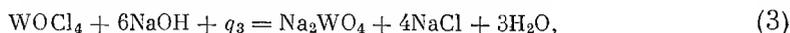
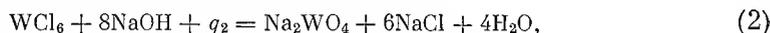
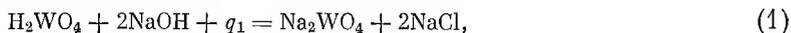
* Результаты получены в присутствии NaCl в растворе.

равна — 13,70 ккал/мол, что удовлетворительно совпадает с полученными нами величинами (табл. 1).

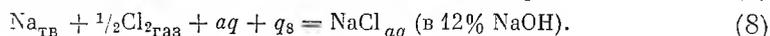
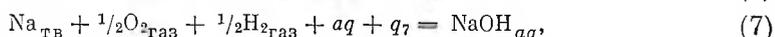
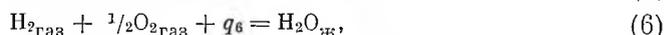
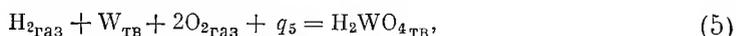
Все исследуемые нами соединения, а именно WCl_6 , $WOCl_4$, WO_2Cl_2 , так же как и H_2WO_4 , содержат шестивалентный вольфрам. Поэтому можно было ожидать, что при растворении их в щелочи образуются вольфрамат натрия и хлористый натрий. Влияние иона хлора, отсутствующего в случае растворения H_2WO_4 , было проверено нами путем введения в раствор перед растворением вольфрамовой кислоты хлористого натрия, а также определением энтальпии растворения смесей различного состава H_2WO_4 и NaCl. Было установлено, что хлористый натрий в 12%-ном растворе NaOH растворяется практически с нулевым эффектом и не оказывает заметного влияния на теплоту растворения вольфрамовой кислоты.

Следует отметить, что оксихлориды $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 растворяются быстро, а WCl_6 в тех же условиях — значительно медленнее, в результате чего главный период опыта обычно растянут до 10 мин. и ход в конечном периоде несколько больше, чем в начальном. Вследствие этого полученные для WCl_6 результаты являются менее точными, чем для остальных исследуемых веществ; ошибка возможна при этом порядка 5 ккал/мол.

Нами определены энтальпии следующих реакций:



Для вычисления теплот образования WCl_6 , $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 использовались $\Delta H_{\text{образ.}}$ NaOH и продуктов реакции, известные в литературе (табл. 2).



В качестве примера дан расчет $\Delta H_{\text{образ.}} \text{WCl}_6$:

$$\Delta H_{\text{образ.}} = q_1 - q_2 + q_5 + 2q_6 - 6q_7 + 6q_8 = -163,1 \text{ ккал/мол.}$$

Вычисленные таким образом стандартные теплоты образования из простых тел WCl_6 , WOCl_4 , WO_2Cl_2 приведены в табл. 3.

В той же таблице наряду с нашими помещены также теплоты образования WCl_6 и WO_3 по данным Бруэра. Из сопоставления величин $\Delta H_{\text{образ.}}$

Таблица 2

Вещество	$\Delta H_{\text{образ.}} 298^\circ \text{ К.}$ ккал/мол
$\text{H}_2\text{WO}_4_{\text{тр}}$	-279,6 [3]
$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-68,32 [3]
$\text{NaOH}(20)$	-111,36 [3]
NaCl_{aq}	-98,23 [3]

Таблица 3

Соединение	$\Delta H_{\text{образ.}}$ ккал/мол	
	по нашим данным	по данным [3]
WCl_6	-163,1	-98,7
WOCl_4	-177,5	—
WO_2Cl_2	-199,7	—
WO_3	—	-200,8

для WCl_6 видно, что наша величина приблизительно на 60 ккал больше, чем определенная Ван-Лимптом [1] и принятая Бруэром [2] и Бюро стандартов США [3].

Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами оптико-тензиметрического исследования процессов диспропорционирования WO_2Cl_2 и WOCl_4 , приведенными в нашей предыдущей статье [7].

Таблица 4

$\Delta H_{\text{образ.}}$ из простых тел, ккал/мол			
WO_3	WO_2Cl_2	WOCl_4	WCl_6
-200,8*	-199,7**	-188,0	-168,6
-200,8*	-194,6	-177,5**	-152,7
-200,8*	-198,0	-184,4	-163,1**
Средние значения			
-200,8	-197 \pm 2	-183 \pm 5	-162 \pm 6

* Табличные данные, послужившие для расчета двух других величин на основе оптико-тензиметрических определений.

** Калориметрические данные.

Получены следующие данные:

$$2[\text{WOCl}_4] + 7,7 \text{ ккал} = [\text{WO}_2\text{Cl}_2] + [\text{WCl}_6], \quad (9)$$

$$2[\text{WO}_2\text{Cl}_2] + 10,8 \text{ ккал} = [\text{WO}_3] + [\text{WOCl}_4]. \quad (10)$$

Эти два уравнения связывают четыре вещества, поэтому, зная теплоты образования любых двух из них, можно вычислить теплоты образования двух других.

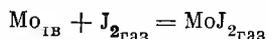
$\Delta H_{\text{образ.}} \text{WO}_3$ является твердо установленной экспериментальной величиной, равной $-200,8$ ккал/мол, поэтому мы принимаем ее в расчет как достоверную.

Для сравнения наших величин, полученных двумя независимыми методами — оптико-тензиметрическим и калориметрическим, мы принимаем в качестве второй известной $\Delta H_{\text{образ.}}$ последовательно все три величины, полученные калориметрическим методом. Результаты такого рода сопоставления экспериментальных данных приведены в табл. 4.

Из таблицы видно, что результаты двух независимых исследований, проводившихся принципиально различными методами и в разных температурных интервалах, совпали между собою в пределах менее 4%.

Такое несоответствие между данными, рассчитанными на основе величин Ван-Лимпта и полученными нами, подтверждается отдельными фактами, имеющимися в литературе и полученными в нашей лаборатории.

Так, Алленом [11] была определена $\Delta H_{\text{образ.}} \text{MoJ}_2$ по реакции



при 1200° К , равная -25 ккал/мол, что при учете $\Delta H_{\text{субл.}} \text{J}_2$ и $\Delta H_{\text{субл.}} \text{MoJ}_2$ дает приблизительно -35 ккал/мол, т. е. величину, почти вдвое превышающую значение, принятое Бруэром (-12 ккал/мол). Приэто-

Изаца [12] экспериментально определил теплоту образования $TaCl_5$ как значительно большую, чем приближенно вычисленная Бруэром [2] величина, равная -160 ккал/мол.

Ориентировочные данные, полученные в нашей лаборатории для хлоридов вольфрама тензиметрическими методами, также заметно превышают величины, предлагаемые для них Бруэром [2] на основе данных Ван-Лимпта [1].

В пользу полученных нами значений теплот говорит также и сопоставление между собою теплот образования окислов и хлоридов эле-

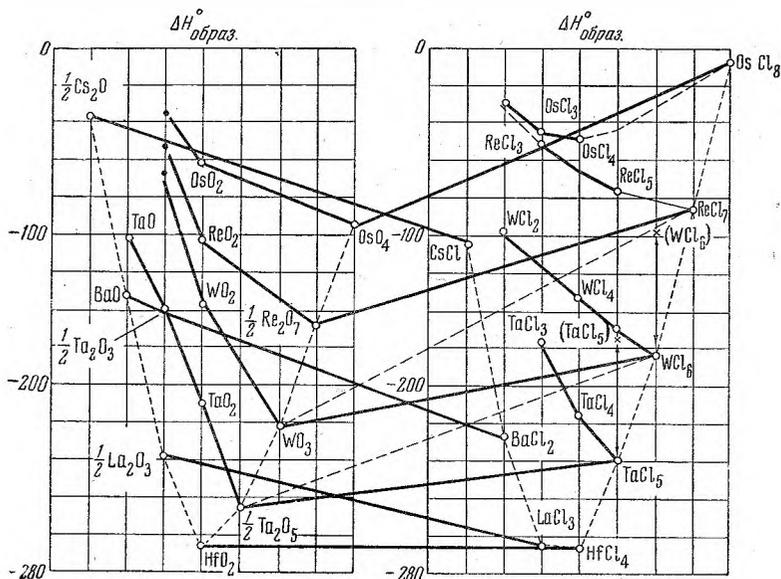


Рис. 1. Сопоставление теплот образования окислов и хлоридов элементов V периода периодической системы.

X — старые данные, видимо, преуменьшенные

ментов V периода периодической системы (рис. 1). Такое сопоставление приводится на рис. 1, где на оси ординат отложены $\Delta H_{\text{образ.}}$ по литературным данным, а по оси абсцисс — формы соединений. При сравнении между собою графиков окислов и хлоридов видно, что на графике $\Delta H_{\text{образ.}}$ хлоридов имеются ничем не оправданные и не находящие аналогии на графике окислов, чрезмерно большие расстояния между линиями хлоридов W и Hf, исчезающие при подстановке полученных нами данных. Интересно отметить, что найденное нами почти полное равенство ΔH образования WO_2Cl_2 и WO_3 имеет близкую аналогию с найденной нами [9] близостью значений $\Delta H_{\text{образ.}}$ для UO_3 (-302 ккал) и UO_2Cl_2 ($-301,9$ ккал), а также с литературными данными о ΔH для CrO_3 ($-145,8$ ккал) и CrO_2Cl_2 ($-143,1$ ккал). Подобная же картина намечается, по нашим предварительным данным, и для MoO_3 и MoO_2Cl_2 .

ВЫВОДЫ

1. Определены теплоты растворения WCl_6 , $WOCl_4$, WO_2Cl_2 в 12%-ном растворе NaOH при 25° .
2. Вычислены теплоты образования WCl_6 , $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 , соответственно равные $-163,1$; $-177,5$ и $-199,7$ ккал/мол.
3. Отмечено, что для хрома, молибдена, вольфрама и урана наблюдается почти полное равенство $\Delta H_{\text{образ.}}$ для MeO_2Cl_2 и соответствующего ему окисла MeO_3 .

Литература

1. Van - Liemp t. Dissert., 1931.
2. The chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Ed. L. Quill, 1950.
3. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Washington, 1952.
4. В. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. И. Л., М., 1954.
5. А. В. McIntosh. Ind. Chem., 32, 195, 376 (1956).
6. А. Черепнев. Проблемы хлорирования редких и рассеянных элементов. М. Л., 1940.
7. С. А. Щукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев. Статья в настоящем выпуске.
8. Ю. В. Карякин, И. А. Ангелов. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1955.
9. С. А. Щукарев, И. В. Василькова, Н. С. Мартынова. Ж. неорганической химии, 3, вып. 12 (1958).
10. Л. В. Писаржевский, ЖРФХО, 32, вып. 2 (1900).
11. T. A. Allen, Don Jost. J. Chem. Phys., 22, 855 (1954).
12. Prieto - Isaza. Mass. Inst. Techn. Sc D. Thesis. Dept of Metallurgy (1947).

Поступила в редакцию
5 августа 1957 г.