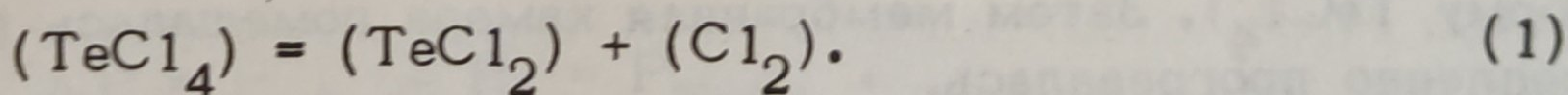


ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ТЕЛЛУРА

Химия хлоридов теллура изучена в настоящее время достаточно полно [1]. Установлено, что высшая валентность теллура по хлору равна четырем. Описаны способы получения и структура тетрахлорида. Неоднократно измерялось давление насыщенного пара TeCl_4 . По данным [2], заметная летучесть его наблюдается выше 200°C , температура кипения определена равной 391°C , $\Delta H_{\text{исп}}^\circ$ составляет величину $18,4 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Дихлорид теллура в отличие от аналогичных соединений серы и селена устойчив как в конденсированном состоянии, так и в паровой фазе. В работе [1] приводится уравнение температурной зависимости давления насыщенного пара TeCl_2 , значения температур плавления и кипения, равные 208°C и 328°C соответственно. Вопросы термической устойчивости тетрахлорида обсуждаются в работах [3, 5]. Так, в работе [3] указывается, что в ненасыщенном паре тетрахлорид устойчив вплоть до температуры 420°C , а выше происходит диссоциация по схеме



Авторы приводят уравнение зависимости константы равновесия [1] от температуры:

$$\lg K_p^{\text{мм}} = - \frac{6856}{T} + 9,5266,$$

из которого вычисляют характеристики процесса (1):

$$\Delta H^\circ = 31,4 \pm 0,3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} ;$$

$$\Delta S^\circ = 30 \pm 3 \text{ э.е.}$$

Делонг и Розенберг в работе [5] приводят данные по изучению равновесия [1] с помощью кварцевого манометра в интервале 670 - 1170° К. Ими показано, что при температурах ниже 870° К диссоциации тетрахлорида при исходной концентрации в газе 0,0105 м практически нет, а при температуре 1170° К она составляет 54%. В работе приводится уравнение зависимости изменения изобарного потенциала от температуры:

$$\Delta G^{\circ} = 42100 - 35,4T.$$

Сравнивая результаты работ [3] и [5], следует отметить, что они плохо согласуются между собой. Так, значения ΔH_T° различаются на $10,7 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, а величина ΔS° процесса - на 5,4 э.е. Причем в каждой из этих работ все расчеты проведены на основании обработки результатов только одного опыта. Учитывая все вышеизложенное, мы сочли необходимым еще раз провести изучение процесса термической диссоциации тетрахлорида.

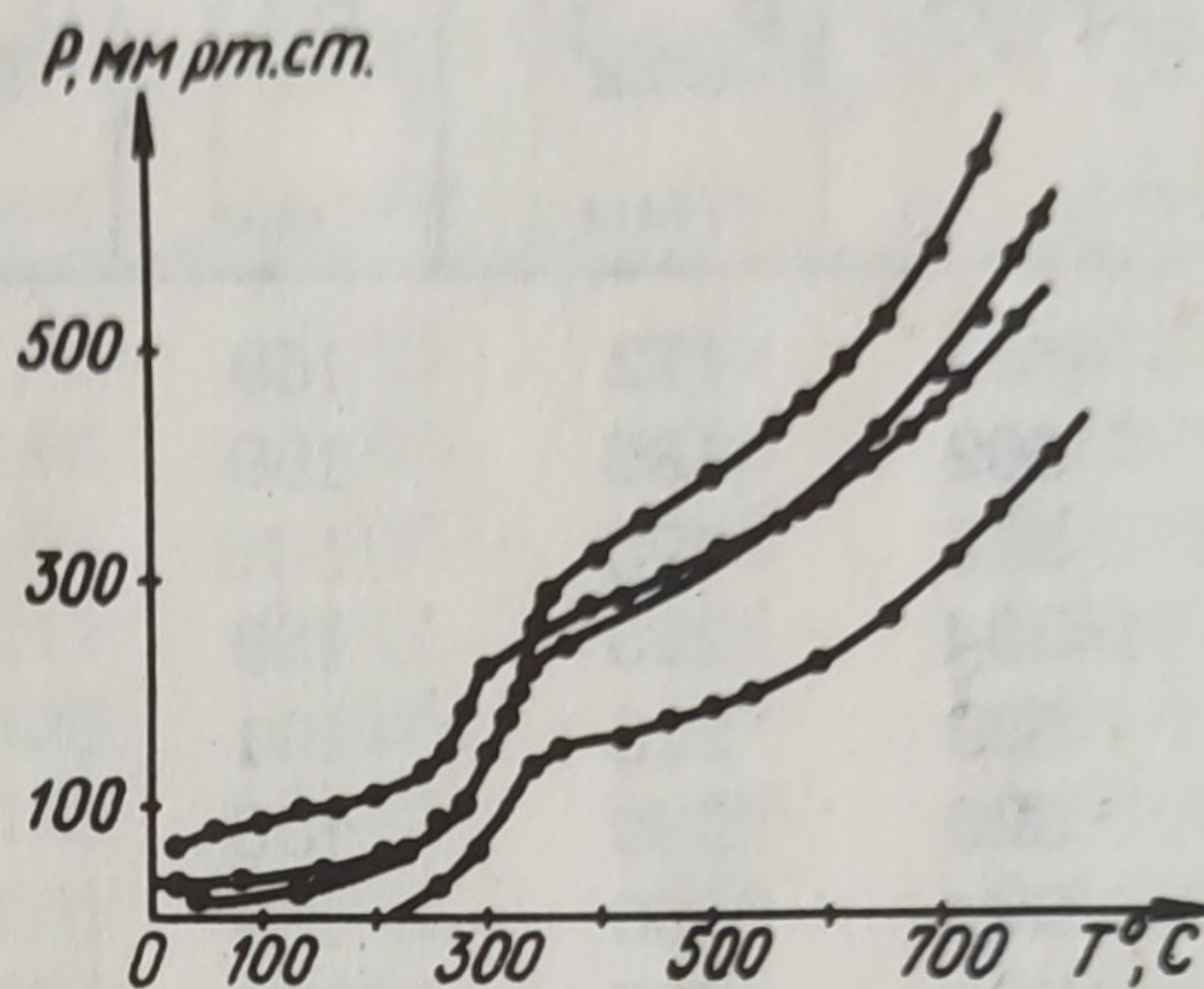
Для этой цели была использована тензиметрическая установка с кварцевым мембранным нуль-манометром [4]. Исследуемый тетрахлорид синтезировался непосредственно в мембранной камере нуль-манометра из элементарных теллура и хлора. Последний получался термическим разложением обезвоженной двухлористой меди и очищался перегонкой. В мембранную камеру известного объема вводился хлор. Мембрана отплавлялась, и давление хлора измерялось при 0 и 100° С. После этого через специальный разбивающийся клапан вводилось рассчитанное количество теллура (либо в стехиометрическом соотношении с хлором, либо в недостатке при пересчете на форму TeCl_4). Затем мембранная камера помещалась в печь и медленно прогревалась.

Заметная реакция теллура с хлором начиналась выше 130°. При этом давление в мембране резко падало и реакция заканчивалась примерно в течение получаса. После окончания реакции проводился прогрев полученного продукта до 300 - 400° С и охлаждение до комнатной температуры. Далее хлор вымораживался жидким азотом для установления нулевой точки отсчета и после этого производилось измерение давления как в области насыщенного пара, так и при полном испарении тетрахлорида.

На рис. 1 приведены результаты четырех различных опытов определения общего давления в зависимости от температуры.

Здесь нижняя кривая соответствует (1) тетрахлориду, взятому без избытка хлора. Экспонента давления насыщенного пара его находится в соответствии с литературными данными [1, 3]. В трех других опытах (кривые 2 - 4) имеет место избыток хлора, в результате чего в начале температурной шкалы дав-

Рис. 1. Зависимость давления пара от температуры для опытов с разными соотношениями навесок тетрахлорида теллура и объемов мембранных камер.



ление хлора следует закону расширения идеального газа. Затем идет область насыщенного пара и, наконец, после полного испарения навески - область ненасыщенного пара. В качестве примера в табл. 1 приведены экспериментальные данные для двух независимых опытов по давлению и составу ненасыщенного пара. Зная весовое количество тетрахлорида, избыточное давление хлора и используя уравнение Менделеева - Клайперона, можно рассчитать линию газового расширения в отсутствие диссоциации (P_1 в табл. 1). Тогда ΔP , т.е. разность экспериментально измеренного общего давления, и P_1 , будет равна давлению пара дихлорида, образующегося при диссоциации:

$$\Delta P = P_{\text{общ}} - P_1 = P_{\text{TeCl}_2}$$

Давление хлора P_{Cl_2} определяется из соотношения

$$P_{\text{Cl}_2} = P_2 + P_{\text{TeCl}_2},$$

где P_2 - избыточное давление хлора, заданное в мембранной камере. Давление пара тетрахлорида находится по разности

$$P_{\text{TeCl}_4} = P_{\text{общ}} - (P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{TeCl}_2}).$$

Таблица 1. Давление (мм рт.ст.) и состав ненасыщенного

$$m_{\text{TeCl}_4} = 0,0407 \text{ г}$$

T°, C	$P_{\text{общ}},$ мм	$P_1,$ мм	$P_{\text{TeCl}_4},$ мм	$P_{\text{Cl}_2},$ мм	$P_{\text{TeCl}_4},$ мм	$-\lg K_P,$ атм
457	172	159	13	13	146	2,8174
502	185	169	16	16	153	2,6574
535	195	176	19	19	157	2,5193
594	225	189	36	36	153	1,9532
599	228	191	37	37	154	1,9329
620	240	195	45	45	150	1,7505
644	256	199	57	57	142	1,5204
660	267	202	65	65	137	1,3917

$$m_{\text{TeCl}_4} = 0,0270 \text{ г}$$

589	360	348	12	212	136	1,6089
597	362	351	11	213	138	1,6509
607	369	355	14	218	137	1,5330
635	386	367	19	230	137	1,3771
638	389	368	21	233	136	1,3216

Знание парциальных давлений отдельных компонентов газовой фазы позволило вычислить константу равновесия процесса (1) при различных температурах. На рис. 2 результаты этих расчетов представлены графически в виде зависимости $\lg K_{P, \text{атм}} = f(1/T)$. Данные для различных опытов удовлетворительно согласуются между собой, причем наилучшая сходимость наблюдается в области высоких температур, когда давление дихлорида наибольшее. Результаты всех четырех опытов обработаны методом наименьших квадратов, и зависимость логарифма давления от температуры передается уравнением

$$\lg K_{P, \text{атм}} = 5,3980 - \frac{6215,61}{T} \cdot$$

пара

$$V = 48,14 \text{ см}^3$$

T°, C	$P_{\text{общ}},$ мм	$P_T,$ мм	$P_{\text{TeCl}_2},$ мм	$P_{\text{Cl}_2},$ мм	$P_{\text{TeCl}_2},$ мм	$-\lg K_p,$ атм
674	278	205	73	73	132	1,2743
687	291	208	83	83	125	1,1397
709	308	213	95	95	118	0,9975
729	328	217	111	111	106	0,8157
752	347	222	125	125	97	0,6746
772	368	226	142	142	84	0,5006
784	380	229	151	151	78	0,4150
798	393	232	161	161	71	0,3285

$$V = 36,50 \text{ см}^3$$

672	416	381	35	254	127	1,0357
699	439	393	46	272	121	0,8665
721	462	402	60	291	111	0,6840
727	467	404	63	296	108	0,6436
769	512	421	91	333	88	0,3439

Отсюда термодинамические характеристики процесса диссоциации, отнесенные к середине интервала, принимают значения:

$$\Delta H_{898}^{\circ} = 28,4 \pm 0,9 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} ;$$

$$\Delta S_{898}^{\circ} = 24,7 \pm 1,4 \text{ э.е.}$$

Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными работы [3] и существенно отличаются от данных работы [5].

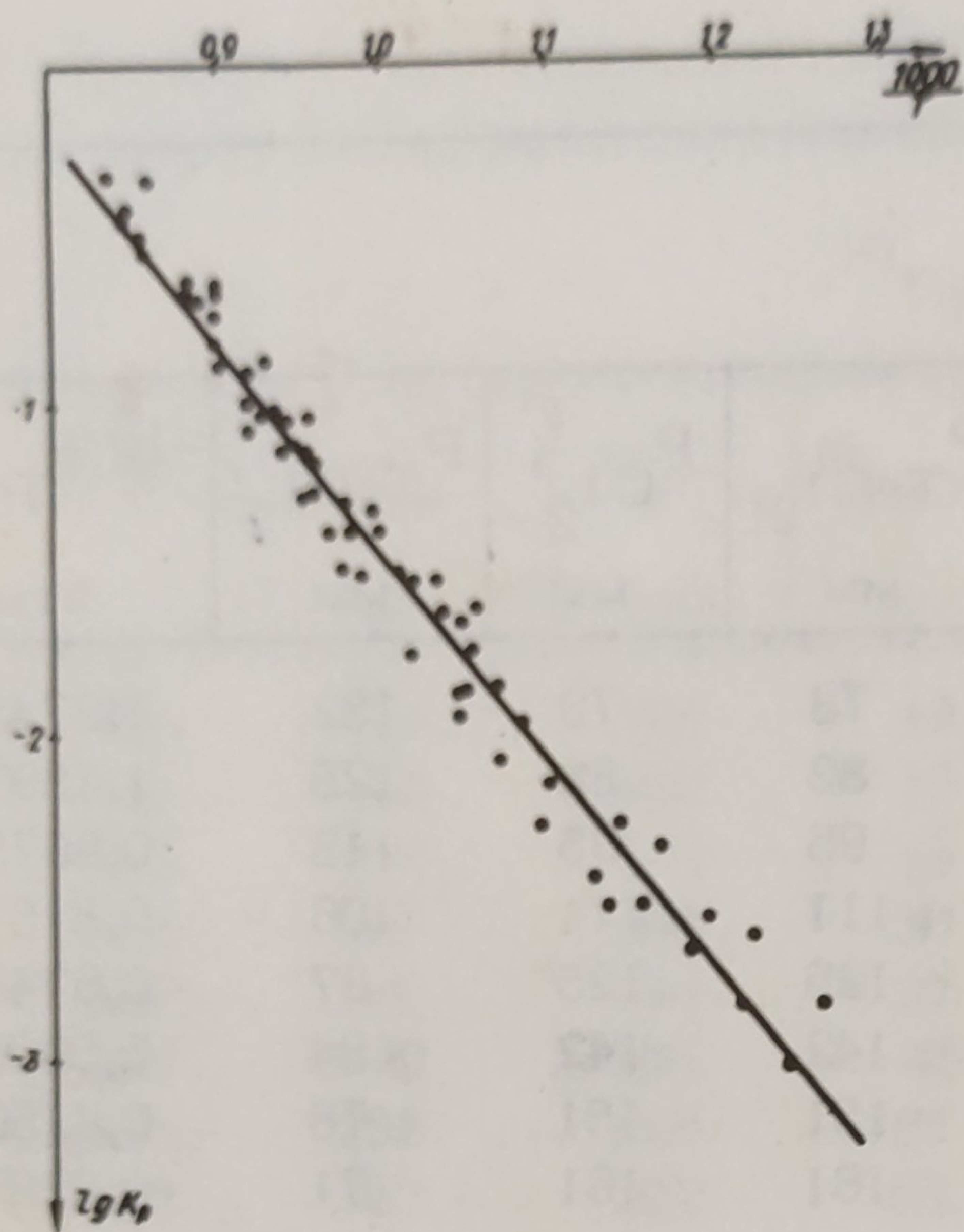


Рис. 2. Зависимость кон-
станты диссоциации тет-
рахлорида от температуры.

Л и т е р а т у р а

1. Бэгналл К. Химия селена и теллура. М., 1971. 2. Справочник химика. М. - Л., 1965. 3. Ивашин С.А., Петров Е.С. Термическая устойчивость тетрагалогенидов теллура - TeCl_4 , TeBr_4 , TeI_4 . - "Изв. Сибирск. отд. АН СССР. Сер. хим. наук", 1971, № 4, с. 28. 4. Суворов А.В. Термодинамическая химия пара. Л., 1970. 5. Delong M.C. and Rosenlenger F. The standart Gibbs energy of dissociation of TeCl_4 between 670 and 1170°K. - G.Chem.Thermodyn, 1974, 6, N9, p. 877.