

А. В. Суворов, Г. И. Новиков, Р. Б. Добротин, А. В. Тарасов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОКСИХЛОРИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Основное внимание в работе уделено изучению равновесий, устанавливающихся как в парах, так и в сложных гетерогенных системах, образующихся при нагревании оксихлоридов. Это позволило твердо установить характер превращений, протекающих в температурной последовательности, определить термодинамические характеристики процессов и в результате рассчитать термодинамические характеристики всех одноядерных оксихлоридов молибдена и вольфрама.

Для изучения сложных гомогенных и гетерогенных газовых систем нами был разработан мембранный нульманометр, позволяющий производить измерения давления в широком интервале температур и давлений [1]. Кроме того, путем комбинации статического метода измерения общего давления (мембранного) со спектрофотометром для определения состава пара был разработан оптикотензиметрический метод, позволяющий изучать сложные равновесия при наличии в парах окрашенных соединений [2].

Изученные с помощью этих методов процессы и полученные для них термодинамические характеристики приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, все полученные значения ΔH_T и ΔS_T процессов относятся к сравнительно широкому интервалу температур в среднем от 200 до 500°.

Для приведения полученных величин к стандартным условиям нами была проделана работа по определению теплоемкости исследованных соединений. При этом ряд величин C_p вычислен из предварительных экспериментальных данных, полученных на обычной установке по изучению средней теплоемкости с точностью ± 1 ккал/моль. Кроме того, некоторые значения для твердых соединений были оценены на основании опытных данных для аналогичных соединений других элементов. Наконец, теплоемкость веществ в газообразном состоянии оценена прибли-

Термодинамические характеристики процессов *)

Процесс	Интервал температур, °С	ΔH_T	ΔS_T	ΔC_p	ΔH^0_{298}	ΔS^0_{298}
$\begin{matrix} [\text{MoCl}_5] = (\text{MoCl}_5) \\ \text{MoCl}_5 = (\text{MoCl}_5) \end{matrix}$	120—200	$21,7 \pm 0,5$	$43,5 \pm 1$	-9	23	45
$(\text{MoCl}_5) = (\text{MoCl}_5) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2)$	200—250	$13,9 \pm 0,5$	$25,3 \pm 1$	—	14	25
$\begin{matrix} [\text{MoOCl}_4] = (\text{MoOCl}_4) \\ \text{MoOCl}_4 = (\text{MoOCl}_4) \end{matrix}$	200—450	$12,8 \pm 1$	$14,8 \pm 1$	0	13	15
$(\text{MoOCl}_4) = (\text{MoOCl}_4) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2)$	—	13	25	—	13	25
$\begin{matrix} [\text{MoOCl}_3] = (\text{MoOCl}_3) \\ \text{MoOCl}_3 = (\text{MoOCl}_3) \end{matrix}$	100—200	$11,7 \pm 1$	21 ± 2	—	12	22
$(\text{MoOCl}_3) = (\text{MoOCl}_3) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2)$	200—450	$11,4 \pm 1$	14 ± 2	0	11	14
$[\text{MoOCl}_2] = (\text{MoOCl}_2)$	230—300	32	53	—	32	53
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2] = (\text{MoO}_2\text{Cl}_2)$	100—300	16	35	-11	18	36
$[\text{MoO}_3] + (\text{Cl}_2) = (\text{MoO}_2\text{Cl}_2) + \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	100—750	13 ± 1	14 ± 2	-12	20	26
$[\text{WCl}_6]_\alpha = (\text{WCl}_6)$	180—230	$20,1 \pm 0,3$	$34,3 \pm 0,5$	-11	22	39
$[\text{WCl}_6]_\beta = (\text{WCl}_6)$	230—290	$16,7 \pm 0,3$	$27,5 \pm 0,5$	—	17	28
$\text{WCl}_6 = (\text{WCl}_6)$	290—350	$14,7 \pm 0,5$	$24,0 \pm 1$	—	15	24
$(\text{WCl}_6) = (\text{WCl}_6) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2)$	250—450	$24,2 \pm 1$	$30,8 \pm 1$	0	24	31
$(\text{WCl}_6) = (\text{WCl}_6) + (\text{Cl}_2)$	250—450	47 ± 2	51 ± 3	0	47	51
$[\text{WOCl}_4] = (\text{WOCl}_4)$	120—211	$21,7 \pm 1$	44 ± 2	-11	24	45
$\text{WOCl}_4 = (\text{WOCl}_4)$	211—250	$11,0 \pm 1$	22 ± 2	—	11	22
$2 (\text{WOCl}_4) = (\text{WO}_2\text{Cl}_2) + (\text{WCl}_6)$	200—450	$11,0 \pm 1$	6 ± 1	0	11	6
$[\text{WO}_2\text{Cl}_2] = (\text{WO}_2\text{Cl}_2)$	230—390	23 ± 2	31 ± 2	-11	26	37
$2 [\text{WO}_2\text{Cl}_2] = (\text{WOCl}_4) + [\text{WO}_3]$	230—390	36 ± 2	56 ± 2	-7	38	60
$3 [\text{WO}_2\text{Cl}_2] = (\text{WCl}_6) + 2 [\text{WO}_3]$	230—390	56 ± 3	82 ± 3	-3	57	84

*) Здесь и в дальнейшем принято: твердое вещество — в квадратных скобках, газообразное — в круглых, жидкое — без скобок.

женно, исходя из представления о равномерном распределении энергии между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы. Все полученные результаты приведены в табл. 2, причем необходимо отметить, что вычисленные нами значения теплоемкости в ряде случаев отличаются от данных, имеющих в литературе.

Таблица 2

Теплоемкость хлоридов и оксихлоридов молибдена и вольфрама

Соединение	Состояние	C_p^{300}	C_p^{500}	ΔC_p субл.	Примечание
MoCl ₅	Г	(35)*	—	—	Оценено по NbCl ₅
	Г	(26)	—	-9	—
MoCl ₄	Г	(28)	(31)	—	Оценено по TiCl ₄ , ZrCl ₄ , UCl ₄ [4]
	Г	(22)	—	-6	—
MoCl ₃	Г	24	30	—	Опытные данные
	Г	(18)	—	-6	—
MoCl ₂	Г	18	19	—	Опытные данные
	Г	—	—	—	—
MoOCl ₄	Г	(33)	—	—	Оценено по WOCl ₄
	Г	(22)	—	11	—
MoO ₂ Cl ₂	Г	(25)	—	—	Оценено по WO ₂ Cl ₂
	Г	(14)	—	11	—
MoOCl ₃	Г	(27)	—	—	Оценено по NbOCl ₃
	Г	(18)	—	-9	—
MoO ₃	Г	$C_p = 20,07 \pm 5,90 T - 3,68 T^{-2}$			Литературные данные [4]
WCl ₆	Г	41	—	—	Опытные данные
	Г	(30)	—	-11	—
WCl ₅	Г	(35)	—	—	Оценено по NbCl ₅
	Г	(26)	—	-9	—
WCl ₄	Г	(28)	(31)	—	Оценено по TiCl ₄ , ZrCl ₄ , UCl ₄
	Г	(22)	—	-6	—
WCl ₂	Г	(18)	—	—	Оценено по MoC
	Г	—	—	—	—
WOCl ₄	Г	33	—	—	Опытные данные
	Г	(22)	—	-11	—
WO ₂ Cl ₂	Г	25	—	—	Опытные данные
	Г	(14)	—	-11	—
WO ₃	Г	17	24	—	Опытные данные

* В скобках указаны приближенные величины.

Как показали наши опыты, температурная зависимость теплоемкости для высших галогенидов и оксигалогенидов весьма невелика и нами не учитывалась. Используя полученные значения C_p , были найдены величины ΔC_p для большинства изучен-

ных процессов и рассчитаны стандартные значения ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 (см. табл. 1).

Комбинируя между собой данные для различных процессов, а также используя имеющиеся в литературе [3—5] величины ΔH^0 и ΔS^0 образования для некоторых соединений, нами были рассчитаны $\Delta H_{обр}^0$ и S^0 всех исследованных индивидуальных веществ (табл. 3).

Таблица 3

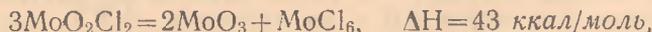
Термодинамические характеристики индивидуальных соединений

Соединение	Состояние	ΔH_{298}^0	S_{298}^0
MoOCl ₄	Т	154 [3]	(50)*
	Г	141	(75)
MoO ₂ Cl ₂	Т	173 [3]	37
	Г	155	73
MoO ₃	Т	178 [3]	19 [4]
MoCl ₅	Т	126 [3]	56
	Г	103	101
MoOCl ₃	Т	(160)	(30)
	Г	(130)	(64)
MoCl ₄	Т	116 [3]	48
	Г	90	90 [5]
α-WCl ₆	Т	163 [3]	56
β-WCl ₆	Т	160	68
WOCl ₄	Г	141	95
	Т	184	28
WO ₂ Cl ₂	Г	161	74
	Т	199 [3]	20
	Г	173	57
WO ₃	Т	201 [4]	20 [4]
WCl ₅	Т	137	68
	Г	119	100 [3]
WCl ₄	Т	133	44
	Г	94	93

* В скобках указаны приближенные величины.

Используя полученные величины и литературные данные по оксидам и хлоридам молибдена, вольфрама [3, 4], а также и урана [6, 7], нами были оценены ΔH^0 и S^0 для всех одноядерных оксихлоридов Mo, W и U в твердом состоянии (табл. 4).

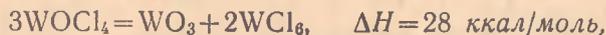
При этом было установлено, что в плеяде оксихлоридов ЭО₃—ЭО₂Cl₂—ЭОCl₄—ЭCl₆ диспропорционирование любого твердого оксихлорида на соответствующие твердые окисел и хлорид происходит с одинаковой энергией, практически не зависящей от формы оксихлорида. Например:



Термодинамические характеристики одноядерных оксихлоридов молибдена, вольфрама и урана

$\Delta H_{обр}^0$	S^0	$\Delta H_{обр}^0$	S^0	$\Delta H_{обр}^0$	S^0	$\Delta H_{обр}^0$	S^0		
Молибден									
178	MoO ₂	19	173	MoO ₂ Cl ₂	26	154	MoOCl ₄ (50)	(120)	MoCl ₆ (80)
170	1/2 Mo ₂ O ₅	(17)	(168)	MoO ₂ Cl	(19)	(160)	MoOCl ₃ (30)	126	MoCl ₅ 57
140	MoO ₂	13,6				(134)	MoOCl ₂ (21)	114	MoCl ₄ 48
(100)	1/2 Mo ₂ O ₃	(10)				(98)	MoOCl (15)	94	MoCl ₃ (43)
Вольфрам									
201	WO ₃	20	199	WO ₂ Cl ₂	20	185	WOCl ₄ 26	163	WCl ₆ 61
167	1/2 W ₂ O ₅	(17)	(163)	WO ₂ Cl	(19)	(154)	WOCl ₃ (30)	137	WCl ₅ 69
136	WO ₂	15				(130)	WOCl ₂ (22)	121	WCl ₄ 49
Уран									
302	UO ₃	23,6	299,6	UO ₂ Cl ₂	35,98	(296)	UOCl ₄ (49)	272,4	UCl ₆ 68,3
(285)	1/2 U ₂ O ₅	(20)	(284)	UO ₂ Cl	(31)	282,4	UOCl ₃ (43)	262,1	UCl ₅ 57,0
259	UO ₂	18,6				258,2	UOCl ₂ 38,1	251,2	UCl ₄ 47,1
(216)	1/2 U ₂ O ₃	(16)				(215)	UOCl (32)	123	UCl ₃ 40,5

или



Математически это обстоятельство может быть выражено следующей формулой:

$$\Delta H_{ЭОCl} - \Delta H_{ЭОCl_4} = \frac{\Delta H_{ЭО_3} - \Delta H_{ЭCl_6}}{3},$$

где ΔH — энтальпия образования соответствующего соединения.

Поскольку в большинстве случаев энтальпия образования оксихлорида, ближайшего к окислу, примерно равна энтальпии образования окисла [8], то в первом приближении можно считать, что $\Delta H_{ЭО_2Cl} \approx \Delta H_{ЭО_2}$, и тогда, зная $\Delta H_{обр}$ окисла и хлорида, можно рассчитать $\Delta H_{обр}$ оксихлорида ЭОCl₄. Точно та-

ние же закономерности справедливы и для плеяды $\text{Э}_2\text{O}_5\text{—ЭCl}_5$, в которой также существует два оксихлорида $\text{ЭO}_2\text{Cl}$ и ЭOCl_3 .

В табл. 5 дается сравнение рассчитанных величин с экспериментальными для некоторых оксихлоридов типа ЭOCl_3

Таблица 5

Энтальпия образования оксихлоридов

Соединение	Расчет	Эксперимент	Литература
UOCl_3	277	282	6
MoOCl_3	155	160	—
POCl_3	156	150	4
VOCl_3	170	166	9
NbOCl_3	216	212	10

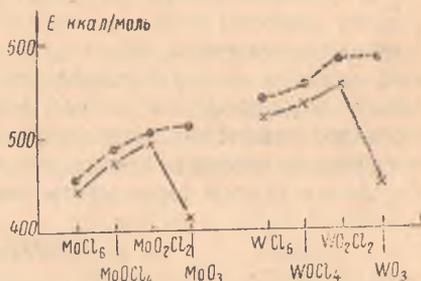
Как видно из этих примеров, совпадение величин получается вполне удовлетворительным, несмотря на то, что при расчете принималось $\Delta H_{\text{ЭO}_2\text{Cl}} = 1/2 \Delta H_{\text{Э}_2\text{O}_5}$.

Прделанная работа в сочетании с данными, имеющимися в литературе, позволила также сделать первую, ориентировочную попытку расчета энергии химической связи в молекулах высших оксихлоридов молибдена и вольфрама.

Если сопоставить между собой энергии атомизации (на 1 г-моль) твердых и газообразных высших окислов, оксихлоридов и хлоридов Mo и W (см. рисунок), то видно, что газообразные окислы оказываются в особом положении и что средняя энергия связи в газообразных окислах значительно меньше, чем во всех остальных соединениях. Учитывая это обстоятельство, мы считаем возможным допустить, что энергия связи металл—кислород в оксихлоридах отличается от энергии связи металл—кислород в окислах, в то время как энергия связи металл—хлор сохраняет свою величину неизменной во всех соединениях.

На графике это выражается тем, что последовательное появление атомов кислорода в молекуле ведет к плавному увеличению энергии атомизации при переходе от хлорида к первому и второму оксихлоридам и резкому изменению при переходе к окислу.

Если теперь, используя эти предположения, рассчитать энер-



Энергия атомизации высших хлоропроизводных молибдена и вольфрама в газообразном (сплошная линия) и твердом (пунктир) состояниях.

гию связи металл—кислород и металл—хлор в газообразных молекулах, то получаются следующие результаты (табл. 6).

Как видно из табл. 6, энергия связи металл—кислород так же как и энергия связи металл—хлор, оказывается одинаковой в обоих оксихлоридах, а энергия связи металл—кислород в оксихлоридах значительно отличается от величины, найденной из окисла.

Таблица 6

Энергия связей Э—О и Э—Сl в различных соединениях
(в ккал/моль)

Э	ЭСl ₆	ЭОСl ₄		ЭО ₂ Сl ₂		ЭО ₃
	Э—Сl	Э—Сl	Э—О	Э—Сl	Э—О	Э—О
Mo	76	76	84	76	84	69
W	86	86	92	86	95	74

Отметим, кстати, что найденная таким образом величина энергии связи Э—О в газообразных оксихлоридах очень близка к значению энергии связи Э—О в твердых окислах МоО₃ и WО₃ (85 и 97 ккал соответственно).

В заключение необходимо указать, что приведенный выше расчет энергии связи в оксихлоридах хотя и основывается на экспериментальных данных, тем не менее является в значительной мере ориентировочным, так как разделить общую энергию между кислородом и хлором можно и другими путями. Поэтому большое значение приобретает в настоящее время вопрос о строении молекул оксихлоридов, знание которого позволило бы более строго определить энергию каждой из связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Зав. лаб., 6, 750, 1959.
2. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов. ЖНХ, 1, 243, 1956.
3. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, И. В. Василькова и др. ЖНХ, 5, 1650, 1960.
4. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии. ИЛ, 1954.
5. N. Hultgzen, L. Brewer. J. phys. chem., 60, 947, 1956.
6. С. А. Шукарев, И. В. Василькова, В. М. Дроздова, Н. С. Мартынова. ЖНХ, 4, 33, 1959.
7. Д. Кац, Е. Рабинович. Химия урана. ИЛ, 1954.
8. И. В. Василькова, Б. Н. Шарупин. ЖОХ, 31, 2077, 1961.
9. С. А. Шукарев, И. В. Василькова, И. Л. Перфилова, И. В. Козлова. Вестник ЛГУ, № 16, 130, 1961.
10. С. А. Шукарев, Е. К. Смирнова, Т. С. Шемякина. ЖНХ, 7, 1216, 1962.

Р. Б. Добротин

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ И ХАРАКТЕР СВЯЗИ В СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Учение об электроотрицательности элементов (э. о.) продолжает играть в настоящее время важную роль в науке. Критика, направленная в адрес э. о., во многом справедливая, не может, однако, послужить основанием к полному отказу от этого понятия, о чем свидетельствуют обзоры и полемика последнего времени [1—3]. Поэтому дальнейшая разработка и усовершенствование понятия об э. о. в настоящее время является целесообразным.

Не вдаваясь в вопрос о сущности и об определении э. о., мы в данном сообщении провели ревизию термохимической шкалы э. о. для некоторых редких элементов. Кроме того, попутно сделана попытка показать некоторые возможности использования понятия э. о. как средства выявления особенностей химической связи.

Как известно, термохимическая шкала э. о. дает наиболее полную картину количественных данных по э. о. Вместе с тем она не лишена серьезных недостатков, главным образом в отношении редких элементов. Здесь ощущается особенно большой недостаток данных по величинам энергии связи металл—металл, необходимых для оценки э. о. по классическим формулам. Предложенные обходные пути расчета являются слишком приближенными.

Для расчета э. о. интересующих нас *d*-элементов было использовано предположение о том, что энергия σ -связи металл—металл для всех интересующих нас элементов близка к 40 ккал. Эта величина, около которой колеблются значения энергии гомосвязи большинства металлических или промежуточного типа элементов. Существующие данные по энергии связи дикарбонила марганца также близки к 40 ккал на связь.

Следует отметить, что данные по энергии диссоциации двуатомных молекул, не могут дать надежных значений так