

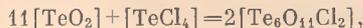
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО ОКСИХЛОРИДА ТЕЛЛУРА

Г. И. Новиков, В. В. Звездина, В. П. Бочин

Полученные ранее экспериментальным путем термодинамические свойства оксихлорида $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ сопоставлены с описанными в литературе закономерностями. Проведены оценки термической стойкости соединения. С использованием характеристик сублимации рассчитаны термодинамические свойства оксихлорида в газовой фазе.

Полимерный оксихлорид теллура $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ является своего рода уникальным соединением, практически не имеющим аналогов. В связи с этим всестороннее изучение этого вещества и сопоставление его свойств с известными из литературы закономерностями представляет безусловный интерес. При изучении широкого круга оксигалогенидов было замечено, что теплота образования оксихлоридов, устойчивых при стандартных условиях, из хлорида и оксида приблизительно постоянна и составляет -10 ± 4 ккал/моль. На этой основе был сформулирован принцип аддитивности для расчета энтальпии образования оксигалогенидов [1]. Полученные нами впервые экспериментальным путем теплоты образования $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в конденсированном состоянии [2] из двуокиси теллура и тетрахлорида теллура, а также из простых веществ, равные соответственно $-15,7 \pm 0,52$ и $-477,3 \pm 3$ ккал/моль, удовлетворительно совпадают с этими оценочными величинами, что позволяет считать, что при образовании этого полимерного оксихлорида число и характер связей не меняется, а происходит лишь их перегруппировка и изменение структуры.

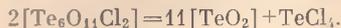
Определенное нами значение абсолютной энтропии вещества позволило установить применимость полуэмпирических методов расчета этой величины, разработанных В. М. Латимером [3], Келли и Н. Н. Дроздиным [4], для оксихлоридов, которые ранее были проверены в основном для хлоридов и силикатов. Среднее значение абсолютной энтропии, рассчитанное по этим трем методам, составляет $111,8 \pm 4$ э.е. и хорошо совпадает с экспериментальной величиной $111,87 + 0,005$ э.е. Расчет ΔG_{298} образования $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ из элементов дает величину $-393,14 \pm 3,9$ ккал/моль. Изменение потенциала Гиббса для реакции образования оксихлорида из бинарных соединений, протекающей по следующей схеме:



составляет $-41,63 \pm 0,58$ ккал/моль.

Поскольку тетрахлорид теллура является довольно летучим веществом, имеющим заметное давление насыщенного пара начиная с 200°C , мы также определили значение ΔG_{298} этой реакции при участии тетрахлорида теллура в газообразном состоянии, которое равно $-45,92 \pm 0,5$ ккал/моль. Расчет показывает, что реакция с участием TeCl_4 в газовой фазе является термодинамически более выгодной, что объясняет необходимость проведения реакции синтеза оксихлорида при $\sim 450^\circ\text{C}$.

Знание термодинамических характеристик оксихлорида $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ позволяет оценить возможность протекания ряда процессов диссоциации этого соединения. Согласно [5], при термической диссоциации конденсированных соединений возможны только два варианта состояния продуктов: оба компонента газообразны или один из них конденсированный, а другой газообразный. Результаты визуального и рентгенографического изучения поведения оксихлорида при нагревании показали, что наиболее вероятным процессом диссоциации является следующий:



Считая указанный процесс моновариантным, можно рассчитать давление диссоциации оксихлорида в зависимости от температуры по следующему уравнению:

$$\lg p_{\text{TeCl}_4} = -\Delta G_T^\circ / 4,575 \cdot T. \quad (1)$$

При расчете общего давления пара, образующегося при разложении, необходимо учесть термическую диссоциацию тетрахлорида, которая наблюдается выше 420°C [6].

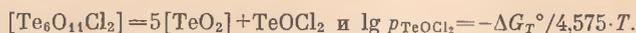
$$K_{p_{\text{TeCl}_4}} = \frac{x^2}{(p_{(1)} - x)}, \quad x = p_{\text{TeCl}_4} = p_{\text{Cl}_2},$$

$p_{(1)}$ — давление TeCl_4 по уравнению (1), отсюда

$$x_1 = -K_p / 2 \pm (K_p^2 / 4 + K_p p_{(1)})^{1/2} \text{ и } P_{\text{общ}} = p_{(1)}' + x.$$

Согласно полученным данным, заметное давление диссоциации появляется при 650°C , что хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа.

Другим вариантом разложения может быть реакция



Для определения ΔG_T° этой реакции мы провели оценки термодинамических свойств TeOCl_2 несколькими методами, согласно которым $\Delta H_{f,298}^\circ[\text{TeOCl}_2(\text{газ})] = (+16,2 \pm 1,2)$ ккал/моль и $S_{298}^\circ[\text{TeOCl}_2(\text{газ})] = (81 \pm 2)$ э.е. Расчеты показали, что разложение оксихлорида по этой схеме начинается практически при температурах выше 1200°C . Таким образом, мы можем считать $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ достаточно прочным по отношению к диссоциации с образованием газообразного TeOCl_2 . В общем виде процесс разложения $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ можно представить следующим образом:



где X — газообразный продукт разложения.

Термодинамическое рассмотрение этой реакции показывает, что диссоциация оксихлорида $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ будет значительной только в том случае, если X является соединением более прочным, чем TeCl_4 , что мало вероятно для этой системы. Таким образом, $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ можно считать достаточно устойчивым к реакциям разложения в твердой фазе в рассматриваемой области температур.

Определенные двумя разными методами (статическим [7] и методом точек кипения) характеристики сублимации оказались близки между собой, что указывает на правильность выбора основного процесса в статическом эксперименте. Для расчета термодинамических свойств оксихлорида в газовой фазе мы взяли средние значения

этих величин, равные $\Delta H_{810, \text{субл.}}^\circ = (32,2 \pm 1,8)$; $\Delta S_{810, \text{субл.}}^\circ = (33,5 \pm 2,3)$ э.е. Существует правило [8], согласно которому ΔS сублимации является величиной приблизительно постоянной и равной 30–35 э.е.

Важно отметить, что оно выполняется и для такой тяжелой и сложной молекулы, как $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$. Так как теплоемкость газообразного оксихлорида нам неизвестна, а оценки ее для такой сложной молекулы могут привести к большим погрешностям, мы не стали приводить характеристики образования в газовой фазе к стандартным условиям. Используя определенную нами температурную зависимость теплоемкости твердого оксихлорида, мы рассчитали свойства $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в газовой фазе при 810 К, которые оказались следующими: $\Delta H_{f,810}^\circ(\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2) = (-405 \pm 3)$ ккал/моль; $S_{810}(\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2) = (292,1 \pm 3)$ э.е.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступила
12.VII.1977

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Г. Поляченко, Ж. физ. химии, 40, 2238, 1966.
2. В. П. Глыбин, В. В. Звездина, В. П. Бочин, Ж. физ. химии, 49, 2459, 1975.
3. В. М. Лагимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, Изд-во иностр. лит., М., 1954.
4. Н. Н. Дрозин, Докт. дис., Харьков, 1969.
5. И. С. Куликов, Термическая диссоциация соединений, «Металлургия», М., 1969.
6. А. Л. Кузьменко, В. В. Звездина. В сб. Химия и химическая технология, «Вышшая школа», Минск, 1976.
7. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко, В. В. Звездина, В. В. Бадковский, В. П. Бочин, Ж. физ. химии, 49, 3016, 1975.
8. А. В. Суворов, Термодинамическая химия парообразного состояния, «Химия», Л., 1970.