

материал на основе $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, обладающий тепло- и электрофизическими свойствами близкими по значениям свойствам кордиерита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салычиц О.И., Орехова С.Е. Комплексное исследование процессов образования керамических материалов состава $1.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{RO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ [$\text{R} = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn}$] // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, Вып. 5. – С. 711–718.

2. Салычиц О.И. Влияние добавки оксида меди (II) на структуру и свойства магнийалюмосиликатной керамики / О.И. Салычиц, С. Е. Орехова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 6. – С. 12–18.

УДК 546.18.21.132

О. Г. Поляченко д-р хим. наук, проф. (МГУП),
И. И. Курило, канд. хим. наук, доц., Г. П. Дудчик канд. хим. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТРИХЛОРИДА ФОСФОРА PCl_3

В данном сообщении представлены результаты исследования термической устойчивости хлорпроизводных фосфора – хлорида PCl_3 и низшего оксохлорида POCl . Изучение особенностей поведения трихлорида фосфора и возможности существования соединения POCl представляют интерес с точки зрения сопоставления химических свойств хлорпроизводных фосфора и однотипных им соединений азота. Известно, что различия в электронном строении этих элементов-аналогов определяют различия в химии их соединений. Трихлорид азота NCl_3 является крайне неустойчивым соединением и уже при нагревании выше 90°C со взрывом распадается на элементы, в то время как трихлорид фосфора стабилен при температурах существенно выше 100°C . При обычных условиях существует только низший оксохлорид азота NOCl , и, наоборот, известен высший хлороксид фосфора POCl_3 , в то время как существование низшего хлороксида фосфора POCl практически не подтверждено. Изучение термической устойчивости хлорпроизводных фосфора, кроме того, имеет практическое значение, поскольку они применяются в органическом синтезе хлористых алкилов различного состава. Ранее нами были проведены исследования температурной зависимости давления насыщенного и ненасыщенного пара PCl_3 статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром

[1]. Определенные навески PCl_3 синтезировались непосредственно в камере нуль-манометра из полученных по специальной методике элементов высокой степени чистоты – красного фосфора и хлора. Измерения давления пара проводились вплоть до $900\text{ }^\circ\text{C}$.

По экспериментальным данным и с использованием известных термодинамических характеристик газообразных PCl_3 , P_4 и Cl_2 была рассчитана константа процесса диссоциации PCl_3 в ненасыщенном паре по уравнению $2\text{PCl}_3 \rightleftharpoons 1/2\text{P}_4 + 3\text{Cl}_2$, равная $1,9 \cdot 10^{-4}$ (атм). Дальнейший термодинамический анализ температурных зависимостей давления пара позволил предположить, что при температуре выше $550\text{ }^\circ\text{C}$ имеет место взаимодействие PCl_3 с кварцем с образованием неизвестного ранее низшего оксихлорида фосфора, аналога хлористого нитрозила, по уравнению $\text{SiO}_2 + 2\text{PCl}_3 \rightleftharpoons \text{SiCl}_4 + \text{POCl}$. Получены характеристики процесса: $\Delta H_{1080} = 255\text{ кДж}$, $\Delta S_{1080} = 205\text{ Дж}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отчет по теме НИР «Термодинамическое исследование процессов парообразования и термической диссоциации некоторых кислородных, галогенидных и халькогенидных соединений». Минск, БТИ им. С. М. Кирова, 1984 г.