

О. Г. ПОЛЯЧЕНОК, О. Н. КОМШИЛОВА

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ ТРИХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА

В настоящее время химия парообразных комплексных соединений находится на ранней стадии развития. Сравнительно полно изучены лишь системы, включающие хлориды щелочных металлов [1—2]. Природа сил, вызывающих комплексообразование в паре, и закономерности этого явления еще ждут своего подробного изучения и объяснения. В этих условиях представляют интерес поиски парообразных комплексных соединений других типов, например $M'Cl_2 \cdot M''Cl_3$. Особенно интересен в связи с проблемой получения галогенидов высокой степени чистоты вопрос о возможной летучести смешанных соединений с разнотипными атомами одного и того же элемента (M' и M''). В данной работе приведены результаты экспериментов по исследованию возможности образования такого типа соединений в системе $FeCl_3-FeCl_2$. Одновременно были уточнены термодинамические характеристики процессов испарения $FeCl_3$ и диссоциации димера Fe_2Cl_6 .

Процессы, происходящие при испарении $FeCl_3$, были исследованы многими авторами [3—7]. Согласно [3], процесс сублимации $FeCl_3$ описывается уравнением

$$\lg P_{Fe_2Cl_6} = 15,111 - \frac{7142}{T};$$

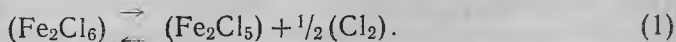
процесс диссоциации димера

$$\lg \frac{P_{FeCl_3}^2}{P_{Fe_2Cl_6}} = 9,391 - \frac{6907}{T};$$

процесс диссоциации на хлор и твердый дихлорид —

$$\lg \frac{P_{Cl_2}}{P_{Fe_2Cl_6}} = 3,710 - \frac{1408}{T} \quad (\text{давление в миллиметрах ртутного столба}).$$

Имеются данные Шэфера [6] о том, что при перегонке $FeCl_3$ в конденсате появляется некоторое количество $FeCl_2$ (твердый раствор состава $FeCl_{2,9975}$). Возникает вопрос о возможности реакции следующего типа:



Реакция (1), связанная с увеличением числа газовых молекул, в области насыщенного пара является моновариантной, если исходить из чистого $FeCl_3$, т. е. давление пара Fe_2Cl_6 и Fe_2Cl_5 не может быть определено

на основе измерения общего давления насыщенного пара. Однако при условии введения избыточного хлора она является дивариантной (в области насыщенного и ненасыщенного пара), т. е. позволяет исследовать зависимость общего давления от парциального давления хлора.

В первую очередь были поставлены опыты по непосредственному определению содержания FeCl_2 в конденсате при перегонке смесей $\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2$ (1 : 1). Необходимый для работы безводный FeCl_3 получался хлорированием Fe_2O_3 с помощью CCl_4 в запаянных стеклянных ампулах, а FeCl_2 — обезвоживанием гидрата с последующим проплавлением хлорида в вакууме. Перегонка производилась в откачанных и запаянных стеклянных ампулах при температуре 300° ; конструкция ампул, способ загрузки вещества и условия перегонки были выбраны такими, чтобы исключить возможность механического переноса частиц FeCl_2 в холодную часть ампулы. Содержание FeCl_2 в возгоне, найденное титрованием KMnO_4 , составило в двух опытах 0,9 и 1,3 мол. %, что в 4—5 раз превышает величину, полученную Шэфером [6] при перегонке чистого FeCl_3 . Необходимо отметить, что давление насыщенного пара самого FeCl_2 при температуре опыта настолько мало (10^{-6} мм рт. ст. [13]), что его количество в возгоне не могло бы быть обнаружено с помощью использованного метода анализа.

Для того чтобы определить, является ли присутствие FeCl_2 в конденсате следствием перегонки комплексного соединения или, как это было предположено Шэфером, он появляется при диссоциации FeCl_3 , была проведена перегонка ди- и трихлорида в модельной системе $\text{FeCl}_3 - \text{NiCl}_2$.

Безводный NiCl_2 получался из гидрата марки «чда» путем его осторожного нагревания при пониженном давлении. Поскольку при перегонке FeCl_3 в ампуле появляется некоторое давление Cl_2 , предварительно была проверена возможность повышенной летучести NiCl_2 в присутствии хлора. С этой целью было проведено измерение давления насыщенного пара NiCl_2 статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром. Давление хлора при температуре $750-900^\circ\text{C}$ составляло около 500 мм рт. ст., NiCl_2 вводился в мембранную камеру путем возгонки в вакууме. Измеренные значения давления насыщенного пара практически совпали с полученными Шэфером [9] для чистого NiCl_2 , т. е. возможностью образования более легко летучего NiCl_3 в опытах по перегонке можно было пренебречь.

Перегонка FeCl_3 из смеси с NiCl_2 (1 : 1) производилась в тех же условиях, что и для смесей с FeCl_2 , однако химический анализ (с диметилглиоксимом) никеля в возгоне не обнаружил. Отсюда следует, что парциальное давление гипотетического комплексного хлорида железа с разновалентными атомами железа при температуре опытов (300°C) не может быть большим.

Для исследования равновесия реакции (1) при более высоких температурах были проведены измерения давления насыщенного и ненасыщенного пара FeCl_3 при двух различных исходных давлениях хлора. Измерения производились статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром, изготовленным из оптического кварца. Точность измерения давления с помощью ртутного манометра составляла $\pm 0,5$ мм рт. ст. Исходный FeCl_3 получался прямо в мембранной камере нуль-манометра из реактивного металлического железа, дополнительно восстановленного в токе водорода, и хлора, полученного путем разложения

безводной CuCl_2 в вакууме. Соотношение между навеской железа и количеством введенного хлора было выбрано таким, чтобы после хлорирования всего железа в мембранной камере нуль-манометра остался избыток хлора. Давление последнего вычислялось по уравнению $p_{\text{Cl}_2} = 0,678 T$, полученному путем измерения давления газового расширения хлора при температурах до 180° , когда давление насыщенного пара FeCl_3 еще мало.

Для выравнивания градиентов температуры мембранный нуль-манометр помещался в печь внутри массивного стального стакана. Температура печи регулировалась с помощью автотрансформатора, питаемого от сети через стабилизатор напряжения, и измерялась двумя последовательно соединенными хромель-алюмелевыми термопарами, расположенными внутри металлического стакана в непосредственной близости от мембранного нуль-манометра. Э.д.с. термопар измерялась с помощью потенциометра КП-59 с точностью $\pm 0,01$ мв, что соответствует точности определения температуры $\pm 0,1^\circ$. Предварительной градуировкой термопар было установлено, что их показания с точностью $\pm 2^\circ$ соответствуют стандартным значениям, поэтому для перевода значений э.д.с. в градусы использовались стандартные таблицы [10].

После измерения давления насыщенного и ненасыщенного пара FeCl_3 с указанным выше избыточным давлением хлора последний был удален из мембранной камеры через разбиваемый клапан (без доступа воздуха) путем откачки при комнатной температуре форвакуумным насосом ($P_{\text{Cl}} < 0,1$ мм рт. ст.). В этом случае при повторных нагреваниях наблюдалось обратимое увеличение давления до 30—40 мм рт. ст. в области температур 70— 140°C , связанное, по-видимому, с процессом адсорбции или растворения хлора в твердом FeCl_3 . Избыточное давление хлора рассчитывалось по уравнению $P = 0,104 \cdot T$.

Несмотря на то что избыточное давление хлора в обоих опытах отличалось в 6,5 раза, результаты измерения давления насыщенного и ненасыщенного пара FeCl_3 практически совпадают. Поэтому можно сделать вывод о малой устойчивости гипотетического соединения Fe_2Cl_5 в области температур 230— 820°C . Эти результаты, по-видимому, свидетельствуют в пользу предположения о значительном влиянии кислотных основных свойств хлоридов на устойчивость парообразных комплексных соединений.

По результатам измерения давления насыщенного пара FeCl_3 (59 точек в области температур 230— 290° и давлений 10—350 мм. рт. ст.) были рассчитаны с использованием метода наименьших квадратов коэффициенты уравнения:

$$\lg P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} \text{ мм рт. ст.} = 33,057 - \frac{7934}{T} - 6 \lg T, \quad (2)$$

где коэффициент при $\lg T$ соответствует $\frac{\Delta C_p}{R}$. Для процесса сублимации FeCl_3 ΔC_p было принято равным значению, полученному для сублимации AlCl_3 ($\Delta C_p = -12$ кал/моль \cdot град)*. Экстраполированная температура сублимации при $P=1$ атм. составляет 311°C , т. е. лишь на несколько градусов превышает температуру плавления FeCl_3 ($307,5^\circ\text{C}$

* См. статью О. Г. Поляченко «Об определении ΔC_p некоторых процессов с участием газообразных веществ» в настоящем сборнике.

[11]). Из уравнения (2) следует, что $\Delta H^{\circ}_0 = 36,3$ ккал, $\Delta H^{\circ}_{584} = 29,3$ ккал, $\Delta S^{\circ}_{584} = 50,1$ э. е. Основываясь на приведенных выше значениях ΔH° и ΔC_p процесса сублимации FeCl_3 , стандартной энтальпии образования и энтропии твердого FeCl_3 ($\Delta H^{\circ}_{298} = -96,8$ ккал/моль [8], $S^{\circ}_{298} = 32,2$ э. е. [14]), получаем следующие стандартные характеристики (Fe_2Cl_6):

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -161 \text{ ккал/моль}, \quad S^{\circ}_{298} = 123 \text{ э. е.}$$

По результатам измерения давления ненасыщенного пара FeCl_3 (13 точек в области температур 500—820°, отклонения от линии газового расширения $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2$ до 300 мм рт. ст.) были рассчитаны с использованием метода наименьших квадратов коэффициенты уравнения для константы диссоциации Fe_2Cl_6 по схеме



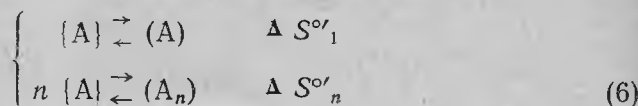
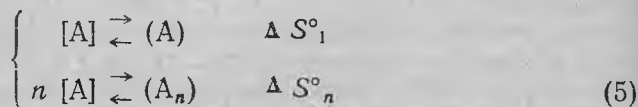
$$\lg K_p = \lg \frac{P^2_{\text{FeCl}_3}}{P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}} \text{ (мм рт. ст.)} = 8,995 - \frac{6426}{T}, \quad (4)$$

отсюда для средней температуры 930°K $\Delta H^{\circ}_{930} = 29,4$ ккал и $\Delta S^{\circ}_{930} = 28$ э. е.

Принимая ΔC_p реакции (3) равным ΔC_p аналогичной реакции для алюминия (-4 ккал/моль · град при температуре плавления AlCl_3 466°K [12]), получаем следующие стандартные характеристики (FeCl_3): $\Delta H^{\circ}_{298} = -65$ ккал/моль; $S^{\circ}_{298} = 78$ э. е.

Обращает на себя внимание несколько необычное значение ΔS°_{584} сублимации FeCl_3 в виде Fe_2Cl_6 (50 э. е.), существенно превышающее обычное значение ΔS° сублимации веществ в виде мономерных молекул (для FeCl_3 $\Delta S^{\circ}_{584} = 40$ э. е.). На первый взгляд эти результаты не согласуются с данными, полученными для испарения CuCl^* , где ΔS° испарения Cu_3Cl_3 и Cu_4Cl_4 много меньше, чем для мономерных молекул.

Вопрос о соотношении значений ΔS° испарения и сублимации мономерных и полимерных молекул представляет значительный самостоятельный интерес. Рассмотрим следующие схемы процессов сублимации и испарения вещества А в виде мономерных и полимерных молекул:



Вычитая из вторых уравнений (5) и (6) первые, получаем:

$$(n-1) [\text{A}] + (\text{A}) \rightleftharpoons (\text{A}_n) \quad \Delta S^{\circ} = \Delta S^{\circ}_n - \Delta S^{\circ}'_1, \quad (7)$$

$$(n-1) \{\text{A}\} + (\text{A}) \rightleftharpoons (\text{A}_n) \quad \Delta S^{\circ}' = \Delta S^{\circ}'_n - \Delta S^{\circ}_1; \quad (8)$$

* См. статью О. Г. Поляченко и Э. А. Дидинского в настоящем сборнике.

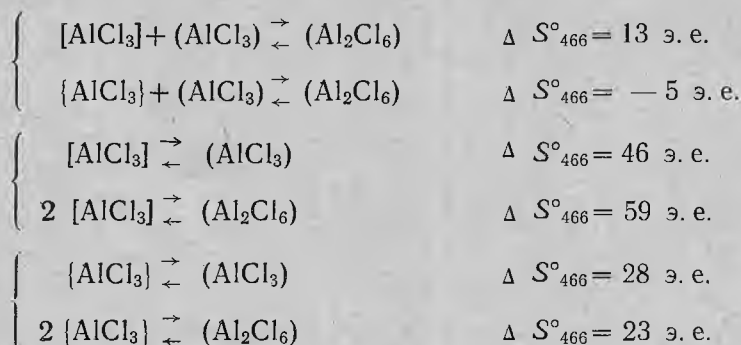
Знак ΔS° и $\Delta S^{\circ'}$ определяется соотношением интересующих нас значений энтропии испарения и сублимации мономерных и полимерных молекул. Очевидно, что энтропия конденсированной фазы также имеет существенное значение и определяет различие в ΔS° и $\Delta S^{\circ'}$. Основываясь на уравнениях (5)—(8), можно сделать следующие выводы:

а) разность энтропий сублимации полимерных и мономерных молекул $\Delta S^\circ_n - \Delta S^\circ_1$ должна быть больше разности энтропий испарения полимерных и мономерных молекул $\Delta S^{\circ'}_n - \Delta S^{\circ'}_1$ на величину $(n-1) \Delta S^\circ$ плавления;

б) с увеличением n , т. е. степени полимеризации вещества в паре, это различие должно увеличиваться.

Таким образом, не может быть дан однозначный ответ на вопрос о том, что больше: энтропия сублимации (испарения) вещества в виде мономерных или в виде полимерных молекул. Для процессов испарения, особенно в случае большой степени полимеризации в паре, более вероятны меньшие значения энтропии испарения вещества в виде полимерных молекул ($\Delta S^{\circ'}_n$) по сравнению с энтропией испарения мономера ($\Delta S^{\circ'}_1$). Наоборот, для процессов сублимации димера вероятны большие значения энтропии, чем для сублимации мономера.

Ниже в качестве примера рассмотрены процессы сублимации и испарения AlCl_3 [12]:



Ввиду близости характеристик сублимации AlCl_3 и FeCl_3 приведенные выше соотношения, по-видимому, имеют место и в случае FeCl_3 .

Выводы

1. Исследованы возможности образования летучих комплексных соединений с разновалентными атомами типа Fe_2Cl_5 и установлено, что подобное гипотетическое соединение мало устойчиво в области температур 230—820°C.

2. Исследовано давление насыщенного и ненасыщенного пара трихлорида железа, уточнены термодинамические характеристики процессов сублимации FeCl_3 и диссоциации димера Fe_2Cl_6 , рассчитаны стандартные термодинамические характеристики газообразных Fe_2Cl_5 ($\Delta H^\circ_{298} = -161$ ккал/моль, $S^\circ_{298} = 123$ э. е.) и FeCl_3 ($\Delta H^\circ_{289} = -65$ ккал/моль, $S^\circ_{298} = 78$ э. е.).

3. Рассмотрен вопрос о соотношении значений ΔS° испарения и сублимации мономерных и полимерных молекул.

Литература

- [1] Г. И. Новиков. Автореф. докт. дисс. Л., 1965. [2] Ф. Г. Гаврюченков. Автореф. канд. дисс. Л., 1966. [3] L. E. Wilson, N. W. Gregory. *J. Phys. Chem.* **62**, 433 (1958). [4] H. Schäfer. *Z. anorg. allg. Chem.*, **266**, 269 (1951). [5] W. Kangro, H. Bernstorff. *Z. anorg. allg. Chem.*, **263**, 316 (1950). [6] H. Schäfer, Z. Bayer. *Z. anorg. allg. Chem.*, **272**, 265 (1953). [7] C. M. Cook. *J. Phys. Chem.*, **66**, 219 (1962). [8] Справочник химика. 2-е изд. 1, Л.—М., 1962. [9] H. Schäfer. *Z. anorg. allg. Chem.*, **278**, 300 (1955). [10] Дж. Кей. Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. 2-е изд. М., 1962. [11] H. Schäfer, L. Bayer. *Z. anorg. allg. Chem.*, **271**, 338 (1953). [12] Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. 2. М., 1962. [13] K. J. Sime, N. W. Gregory. *J. Phys. Chem.*, **64**, 86 (1960). [14] S. S. Todd, J. P. Coughlin. *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4184 (1951).