

Л.Д. Поляченко, К.Назаров, Н.В. Галицкий
ОБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ОКСИХЛОРИДА
ОЛОВА (II)

В литературе отсутствуют какие-либо определенные сведения о существовании оксихлоридов двухвалентного олова. В то же время ближайшие соседи по подгруппе в двухвалентном состоянии образуют оксихлориды Ge_2OCl_2 и Pb_2OCl_2 . При этом в системе $PbO - PbCl_2$ обнаружено несколько оксихлоридов [1].

Для выяснения условий образования оксихлоридов олова (II) было проведено рентгенофазовое и тензиметрическое изучение системы $SnO - SnCl_2$. Исходными продуктами для приготовления образцов являлись закись олова марки "ч" и дихлорид олова, полученный обезвоживанием кристаллогидрата $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ марки "ч" с последующей вакуумной перегонкой вещества. Смеси заданного состава проплавливали в вакууме, запаивались и прогревались в печи при $300^\circ C$ в течение 20 ч.

Рентгенофазовый анализ продуктов и исходных веществ проводился в закрытых кюветах на установках УРС--50ИМ и ДРОН--0,5 на излучении $Cu K\alpha$ и $Fe K\alpha$. Следует отметить, что рентгенограммы смесей имеют дифракционные максимумы слабой интенсивности. Штрих-диаграммы исследованных образцов представлены на рис. 1. Сопоставление данных рентгенографического анализа позволяет сделать вывод о том, что в системе $SnO - SnCl_2$ образуется химическое соединение состава 1 : 1, т.е. Sn_2OCl_2 .

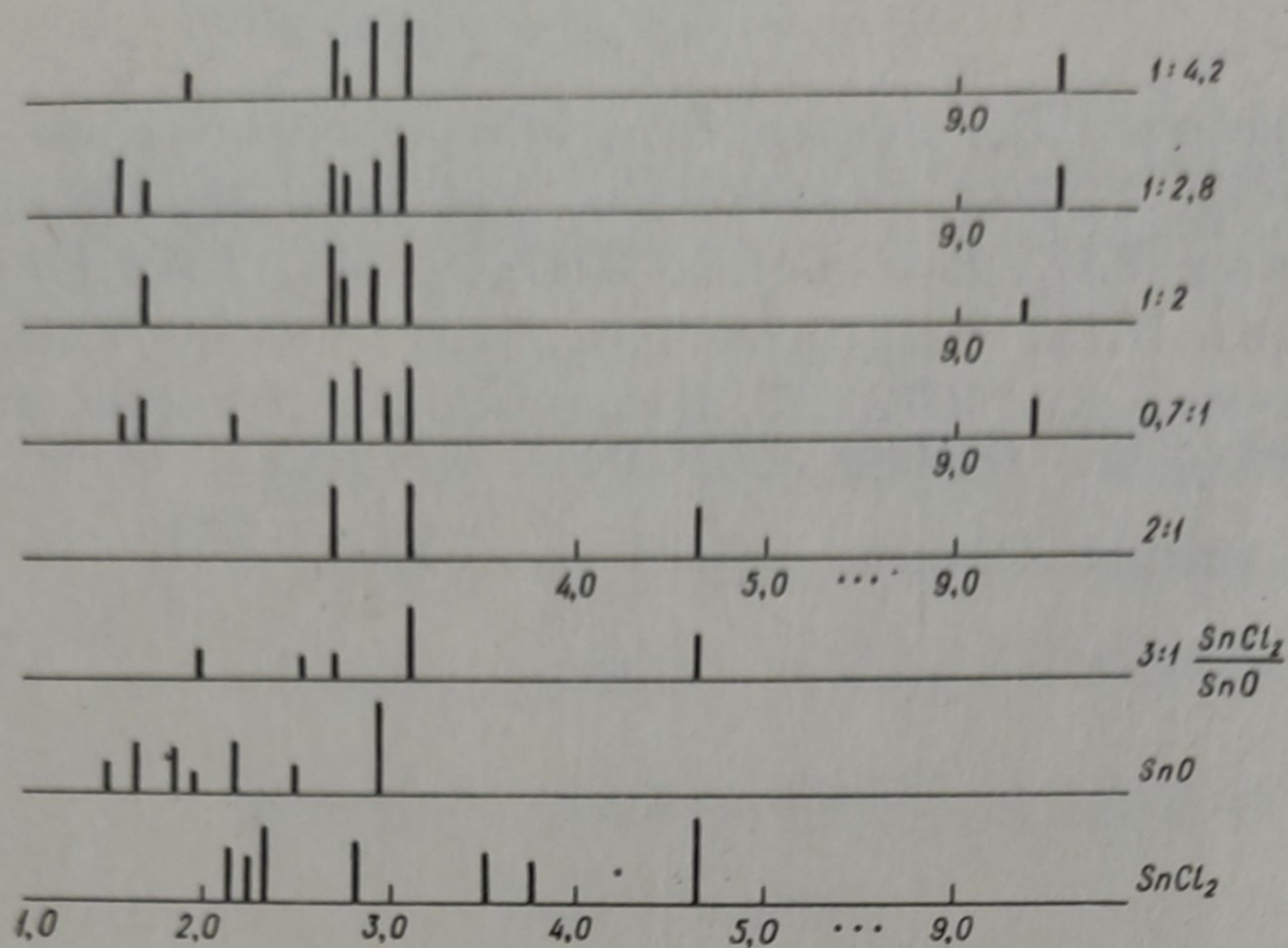


Рис. 1. Штрих-диаграммы смесей SnO—SnCl₂.

Это вещество представляет собой порошок светло-серого цвета, который полностью растворяется в разбавленных и концентрированных кислотах (HCl, H₂SO₄, HNO₃). В растворе щелочи Sn₂OCl₂ сразу чернеет.

Термическое поведение этого оксихлорида изучалось статическим методом с помощью кварцевого мембранного нульманометра. Значительное понижение давления пара над смесью по сравнению с чистым дихлоридом олова (рис. 2) свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии в конденсированной фазе между закисью и дихлоридом олова. Воспроизводимость результатов различных опытов для исходного состава 1 : 1 и для составов, содержащих избыток SnO, подтверждает существование в системе SnO—SnCl₂ одного соединения Sn₂OCl₂. Уравнение температурной зависимости общего давления над твердым Sn₂OCl₂ имеет вид:

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = (8,26 \pm 0,56) - \frac{(5360 \pm 240)}{T}, \quad (690-1000^\circ \text{K}), (1)$$

Опыты по отгонке вещества в вакууме показали, что возгон состоит только из SnCl₂, а черный цвет остатка свидетельствует о появлении фазы SnO. Следовательно, в паре отсутствуют заметные количества Sn₂OCl₂ и пар состоит из молекул дихлорида олова:

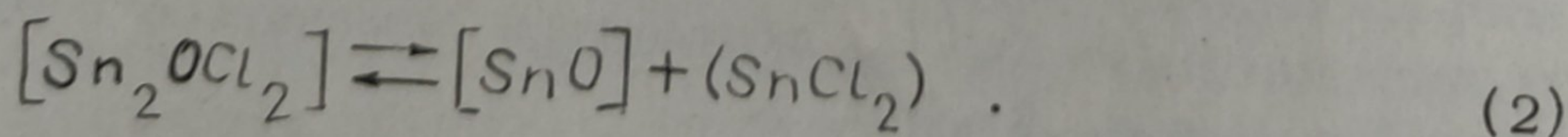
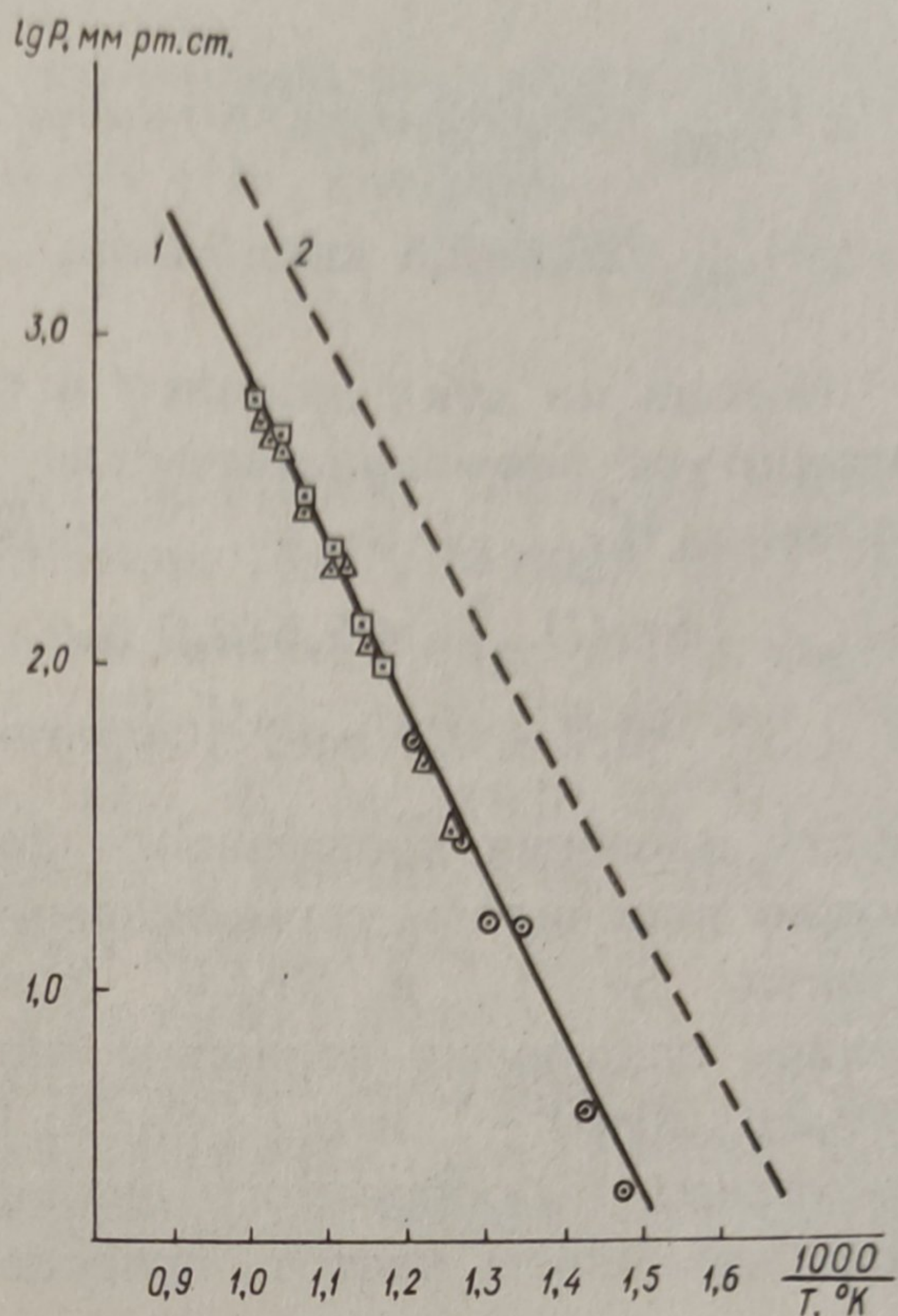
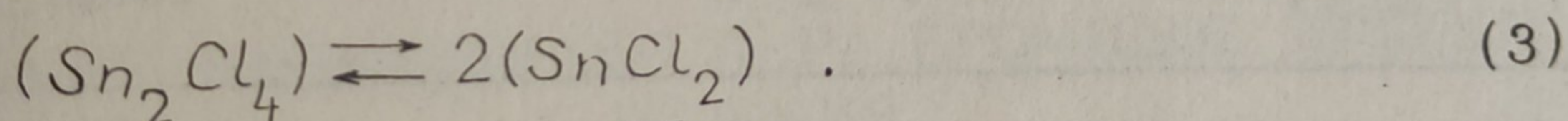


Рис. 2. Температурная зависимость давления разложения Sn_2OCl_2 :
 1—данные по разложению исследуемых образцов;
 2—данные по давлению насыщенного пара SnCl_2 .



Вопрос о димеризации газообразного дихлорида олова до сих пор остается спорным. Н.В. Карпенко [2] димерные молекулы в газовой фазе были обнаружены масс-спектрометрически и с помощью статического метода получены термодинамические характеристики процесса



В то же время другие авторы [3] не обнаружили в паре ионов, содержащих два атома олова, и сделали вывод о том, что в газовой фазе димер отсутствует.

Мы провели изучение ненасыщенного пара SnCl_2 статическим методом с помощью кварцевого мембранного нуль-манометра в присутствии избыточного давления SiCl_4 , который подавляет реакцию SnCl_2 с кварцем. Это позволило получить полностью воспроизводимые результаты при нагревании SnCl_2 вплоть до 900°C , подтверждающие присутствие в паре димерных молекул Sn_2Cl_4 . Для процесса (3) получено

$$\lg K_P = (17,01 \pm 0,49) - \frac{6550 \pm 450}{T} - 2,013 \lg T; \quad (4)$$

мм рт.ст

$$\Delta H_{828}^{\circ} = -26,6 \pm 2,0 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{828}^{\circ} = 33,8 \pm 2 \text{ э.е.};$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 28,8 \pm 2,3 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{298}^{\circ} = 37,27 \pm 2,7 \text{ э.е.}$$

Исходя из этих данных, а также используя имеющиеся в литературе термодинамические характеристики для дихлорида олова: $\Delta H_{298}^{\circ} [\text{SnCl}_2] = -79,1 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ [4] и $S_{298}^{\circ} [\text{SnCl}_2] = 32,5 \pm 2,0 \text{ э.е.}$ [5]; $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} = 3,47 \pm 0,03 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ} = 6,7 \pm 0,1 \text{ э.е.}$ [6], уравнение температурной зависимости давления насыщенного пара SnCl_2 , приведенное в [2], можно рассчитать термодинамические характеристики газообразных SnCl_2 и Sn_2Cl_4 (табл. 1). При расчетах использовались следующие величины теплоемкостей: $c_P [\text{SnCl}_2] = 16,2 \pm 9,26 \cdot 10^{-3} T$ и $c_P \{ \text{SnCl}_2 \} = 24 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [7]. Теплоемкость газообразного дихлорида олова рассчитывалась с использованием частот, приведенных в [8].

Таблица 1. Термодинамические характеристики (SnCl_2) и (Sn_2Cl_4)

Вещество	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль	S_{298}° , э.е.
(SnCl_2)	$49,4 \pm 2,0$	$70,8 \pm 3,8$
(Sn_2Cl_4)	$127,6 \pm 6,3$	$108,5 \pm 3,1$

Как видно из таблицы, значение абсолютной энтропии газообразного дихлорида олова в пределах погрешности опыта согласуется с величиной, рассчитанной по молекулярным постоянным ($S_{298}^{\circ} (\text{SnCl}_2) = 73,2 \pm 0,2$) [4], что свидетельствует о достаточной надежности найденных термодинамических характеристик.

Проведенные опыты позволили рассчитать энтальпию (в ккал/моль) и энтропию (в э.е.) процесса (2):

$$\Delta H_{800}^{\circ} = 24,7 \pm 1,8, \quad \Delta S_{800}^{\circ} = 24,8 \pm 2,0;$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 28,2 \pm 2,6, \quad \Delta S_{298}^{\circ} = 31,7 \pm 3,4,$$

а также энтальпию образования изученного оксихлорида:

$$\Delta H_{298}^{\circ} [\text{Sn}_2\text{OCl}_2] = -146 \pm 5 \text{ ккал/моль,}$$

Л и т е р а т у р а

1. Крисько Л.Я. Автореф. канд. дис. Минск, 1973.
2. Карпенко Н.В., Новиков Г.И. "Вестник ЛГУ", №4, 72 (1967).
3. Ciach S., Knowles D.J.; Nicholson A.J., Swingler D.L. "Inorg. Chem", 12, №6, 1443 (1973).
4. Термические константы веществ, вып. 4., М., 1970.
5. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии, 1954.
6. Севастьянова Т.Н., Карпенко Н.В., ЖФХ, 45, №7, 1834 (1971).
7. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. 2. М., 1961.
8. Краснов К.С., Тимошинин В.С., Данилова Т.Г., Хандожко С.В. Молекулярные постоянные неорганических соединений. М., 1968.