

546

3-43

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

Белорусский технологический институт им. С.М. Кирова

На правах рукописи

ЗВЕЗДИНА Валентина Васильевна

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ОКСИХЛОРИДА $\text{Te}_6^{\text{O}}\text{II}^{\text{Cl}_2}$

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Минск

1978

4935 с/р

546
3-43

КНХ

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

Белорусский технологический институт им. С.М. Кирова

На правах рукописи

ЗВЕЗДИНА Валентина Васильевна

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ОКСИХЛОРИДА $Te_6O_{11}Cl_2$

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск
1978

49356р

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. С. М. КИРОВА

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Белорусского технологического института им. С.М. Кирова и в Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова.

Научный руководитель — доктор химических наук,
профессор **НОВИКОВ Г.И.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор **ПОДЯЧЕНОК О.Г.**
доктор химических наук,
профессор **РАМБИДИ Н.Г.**

Ведущее предприятие — химический факультет Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени государственного университета им. А.А. Жданова

Защита состоится 7 июня 1978 г. в 10-00 часов на заседании специализированного Совета К-056.01.03. по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им. С.М. Кирова.

Адрес: 220630, Минск, Свердлова 13 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им. С.М. Кирова.

Автореферат разослан "29" апреля 1978 г.

Ученый секретарь специализированного совета,
кандидат химических наук **Дзюба Е.Д.**

Актуальность работы

В последние годы соединения теллура нашли большое практическое применение в связи с развитием многих областей новой техники—автоматики, телемеханики, космической техники. Они используются также в стекольной и керамической промышленности, при выращивании кристаллов, а также в качестве катализаторов при синтезе органических продуктов. Очень важной областью применения соединений теллура является их использование для получения полупроводниковых материалов.

Данные по термодинамике оксихлоридов, помимо прямого практического использования, имеют большое научно-познавательное значение для накопления и систематизации знаний о свойствах образующих их элементов. В теоретическом отношении изучение плед соединений, различающихся между собой степенями замещения, позволяет далее развивать учение о формах, о границах устойчивости, связанных с диагональным сходством кислорода и хлора и их конкуренцией.

По имеющимся в литературе сведениям, оксигалогениды теллура, в отличие от соединений серы и селена, малоизучены и данные о них противоречивы. Термодинамические же свойства этих соединений не исследованы вовсе.

Цель работы

1. Получить экспериментальным путем полику термодинамическую характеристику полимерного оксихлорида $Te_6O_{11}Cl_2$ самого устойчивого из оксихлоридов, образующихся в системе $TeO_2 - TeCl_4$. Для этого определить с помощью методов кало-

риметрии и тензиметрии его термодинамические свойства в твердом и газообразном состояниях.

2. Рассмотреть возможность использования полуэмпирических методов для расчета энтропии и теплоемкости соединения такого необычного состава, а также сопоставить его свойства с описанными в литературе закономерностями.

3. С помощью приближенных методов расчета оценить термодинамические свойства других оксихлоридов, образование которых возможно в этой системе.

4. С использованием экспериментальных данных для $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ и оцененных характеристик других оксихлоридов провести термодинамический анализ системы TeO_2 - TeOCl_4 и рассмотреть вопрос о границах устойчивости оксихлоридных форм и о возможных причинах наблюдаемых соотношений.

Научная новизна и практическая ценность.

Оксихлорид теллура состава $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ является уникальным соединением, поскольку для оксихлоридов серы и селена, а также элементов побочной подгруппы Cr , Mo и W устойчивыми являются одноядерные молекулярные формы, в случае же теллура самым прочным является многоядерное полимерное соединение и определение каких-либо его характеристик само по себе важно. В данной работе с использованием калориметрии растворения впервые определены теплоты образования $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ из простых веществ и из бинарных компонентов. Методом адiabатной низкотемпературной калориметрии впервые измерены значения теплоемкости в интервале от 6°K до 273°K , с использованием которых вычислены значения изменения энтальпии и абсолютной энтропии.

Впервые проведено тензиметрическое исследование перехода $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в пар, рассчитан средний молекулярный вес его пара, а также определены термодинамические характеристики этого процесса.

С использованием полученных экспериментальных величин проанализирована возможность применения ряда полуэмпирических методов для расчета теплоемкости и энтропии оксихлоридов. Проведены оценки термодинамических свойств TeOCl_2 , $\text{Te}_2\text{O}_8\text{Cl}_2$ и Te_2OCl_8 .

По экспериментальными оцененным значениям термодинамических характеристик членов плеяды оксид-оксихлорид-хлорид теллура построены термодинамические диаграммы, по которым впервые рассмотрена термодинамика превращений в этой системе, и сделаны выводы о границах устойчивости оксихлоридных форм.

Полученные экспериментальным путем характеристики могут быть использованы при составлении справочных термодинамических таблиц, а также для расчета равновесия химических процессов, связанных с получением полупроводниковых материалов и выращиванием монокристаллов методами химического транспорта через газовую фазу. Они могут использоваться для выбора оптимальных условий эксперимента при изучении $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ структурными и спектроскопическими методами.

В практическом отношении тяжелые молекулы представляют существенный интерес в качестве рабочего тела для ионных двигателей.

Апробация работы. - Работа и отдельные этапы докладывались на семинарах кафедры общей и неорганической химии БТИ им.С.М. Кирова и научно-технической конференции этого института в 1975 г.

Публикации По материалам работы опубликовано четыре статьи.

Объем работы и структура. Работа состоит из введения и пяти глав, изложена на 148 страницах машинописного текста и включает 44 рисунка и 27 таблиц. Список литературы состоит из 137 наименований.

Литературный обзор посвящен рассмотрению свойств хлоридов, оксидов и оксихлоридов элементов главной подгруппы шестой группы, при этом основное внимание уделялось термодинамическим свойствам и обсуждению данных по соединениям теллура. В результате критического рассмотрения опубликованных сведений по оксихлоридам теллура делается вывод, что они малочисленны и противоречивы.

Методы экспериментального исследования.

1. Использованный в работе оксихлорид состава $Te_6O_{11}Cl_2$ был синтезирован двумя независимыми методами - хлорированием двуокиси теллура четыреххлористым углеродом и спеканием двуокиси теллура с тетрахлоридом теллура, идентифицирован при помощи рентгеноструктурного и химического анализа. При отработке условий синтеза было изучено влияние ряда факторов на выход этого вещества. Содержание хлора определяли титрованием по методу Фольгарда, содержание теллура определяли спектрофотометрически, используя методику, основанную на образовании комплекса теллура с тиомочевинной, количество кислорода определяли по разности. Предложен удобный метод синтеза оксихлорида Te_2OCl_6 , заключающийся во взаимодействии твердой

двуокиси теллура с раствором тетрахлорида теллура в бензоле. Химический анализ этого соединения проводился аналогично. Необходимые для работы тетрахлорид и двуокись теллура получали непосредственным взаимодействием элементарного теллура с хлором и окислением теллура концентрированной азотной кислотой соответственно.

2. Измерение энтальпий растворения оксихлорида $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ и стехиометрической смеси $3\text{TeO}_2 + \text{TeCl}_4$ проводилось в калориметре растворения с изотермической оболочкой. Калориметрическая ячейка емкостью 200 см^3 была изготовлена из стекла в виде сосуда Дьюара. Она была снабжена калиброванным нагревателем, устройством для раздавливания ампул, холодильником и мешалкой пропеллерного типа. В качестве калориметрического термометра использовался термистор марки МХ-168 с сопротивлением 95 ком при 25°C . Термометрическая чувствительность установки составляла $10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$. Погрешность в измерении электрической энергии по потенциометрической схеме не превышала $0,1\%$. Общая погрешность в измерении энтальпий растворения не превышала $\pm 0,5\%$. Оценка случайных погрешностей измерения проводилась с использованием критерия Стьюдента при заданной величине надежности $\alpha = 0,95$ с использованием формул дисперсионного анализа. При определении энтальпий растворения в качестве растворителя использовался $0,455\text{M}$ раствор NaOH , обеспечивавший достаточную скорость растворения препаратов.

3. Для определения значений теплоемкости оксихлорида $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в области низких температур был использован метод адиабатной низкотемпературной калориметрии с диспер-

ным вводом тепла, ^{х)} который является наиболее точным из существующих методов определения теплоемкости в низкотемпературной области. Основной узел установки, на которой велась измерение состоял из калориметра с рабочим объемом 10 см^3 , тепловых экранов для защиты от теплообмена, вакуумной камеры и сосудов Дьюара, заполняемых во время опыта хладагентом (жидкий азот, жидкий гелий). Откачка, заполнение калориметра теплообменным газом (гелием) и герметизация его осуществлялась в специальном приспособлении, позволяющем проводить многократную пайку без изменения количества припоя. Калориметр внутри основного экрана подвешивался на хлопчатобумажных нитях. В данном методе измерение теплоемкости сводится к измерению поданного в калориметр количества тепла Q и вызванного им приращения температуры ΔT в адиабатических условиях. Падение напряжения на нагревателе калориметра измеряли с помощью потенциометра $P - 345$ (класс $0,001$). Время нагрева определяли электронным частотомером $43-12$ с погрешностью не более $0,001\%$. Для измерения температуры использовали германиевый (в интервале $5 - 20^\circ\text{K}$) и платиновый (в интервале $14 - 273^\circ\text{K}$) термометры сопротивления, градуированные во ВНИИФТРИ. Падение напряжения на термометре измерялось потенциометром $P - 348$ (класс $0,002$). Расчет температуры производили по стандартной методике с учетом индивидуальных поправок к термометру. Погрешность измерения температуры $\pm 0,003^\circ\text{K}$, а разности ΔT - не более 10^{-4}°K . Измерение теплоемкости вещества проводилось в медном калори-

х) Автор выражает благодарность сотрудникам ВНИИФТРИ Рыбкину Н.П., Нуруллаеву Н.Г. за предоставленную возможность выполнить эту часть исследования и помощь в работе.

метре, теплоемкость которого была определена в 140 точках в интервале температур от $8,1^{\circ}\text{K}$ - 273°K . Теплоемкость оксихлорида теллура была измерена в 198 точках в области от $5,015^{\circ}\text{K}$ до 273°K . Экспериментальные значения теплоемкости $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ определяли по разности экспериментальных значений теплоемкости калориметра с веществом и сглаженных графически значений теплоемкости пустого калориметра. Качество сглаживания проверялось построением дифференциальной кривой. Полученные значения теплоемкости $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ были сглажены графически и с помощью ЭВМ. Случайная погрешность измерения во всем интервале температур не превышала 0,7 - 0,1 %.

4. Для определения характера основного процесса при переходе $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в газовую фазу было предпринято визуальное и рентгенографическое изучение в интервале температур от 420 до 750°C , а также масс-спектрометрический анализ пара при температуре от 100 до 450°C .

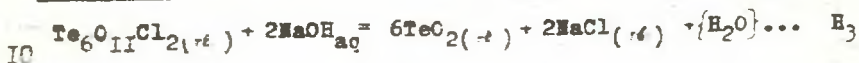
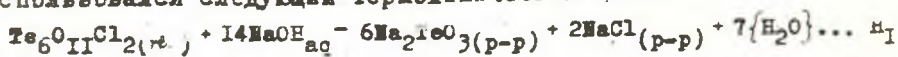
Для более строгого изучения поведения оксихлорида в газовой фазе были использованы методы тензиометрии. Статический метод с кварцевым мембранным куль-манометром позволяет в одном опыте определить общее давление и средний молекулярный вес насыщенного пара. Примененная печь марки СНОД-1,6/П обеспечивала медленный подъем температуры и возможность выдержки заданной температуры в течение длительного времени. Температура определялась с помощью двух хромель-алюмелевых термопар, ЭДС которых определялась потенциометром марки ЦП-63 с точностью $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Давление воздуха в компенсационной части прибора измерялось ртутным чашечным манометром

типа МЧР с точностью $\pm 0,1$ мм, однако действительная точность ограничивалась чувствительностью мембраны и составляла ± 1 мм. Этим методом было измерено давление пара над $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, давление пара и термическая диссоциация TeCl_4 , изучено давление пара в системе $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2 - \text{TeCl}_4$, а также определен средний молекулярный вес ненасыщенного пара $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$.

Для определения давления насыщенного пара $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ был использован также известный изотермический вариант метода точек кипения, в котором момент "закипания" определяется с помощью двух термопар, соединенных по дифференциальной схеме. ЭДС простой термопары измеряли потенциометром ПП-63 с точностью $\pm 1,0$, ток от дифференциальной термопары - зеркальным гальванометром с чувствительностью $10^{-9} \frac{\text{а}}{\text{мм}}$. Давление измеряли манометром МЧР с точностью $\pm 0,1$ мм. Работа установки проверялась по давлению насыщенного пара индивидуального хлористого калия.

Термодинамические характеристики образования оксихлорида $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в конденсированном состоянии.

1. С использованием полученных экспериментальным путем теплот растворения $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ и стехиометрической смеси $3\text{TeO}_2 + \text{NaCl}$ рассчитаны стандартные энтальпии образования $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ из двуокиси теллура и тетрахлорида теллура, а также из простых веществ. Для нахождения интересующих нас величин использовался следующий термохимический цикл:



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - 2\Delta H_2$$

Ввиду большого избытка растворителя конечные растворы, образующиеся по реакции (1) и (2) можно считать тождественными в пределах погрешности измерения.

В результате расчета получены следующие стандартные величины: $\Delta H_{298}^{\circ} = -477,3 \pm 3,0 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$,
 ΔH_{298}° из двуокиси теллура и тетрахлорида теллура =
 $= -15,7 \pm 0,82 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Оксихлорид теллура состава $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ является необычным по массе и составу неорганическим соединением. Теплоты его образования определены впервые и представлялось интересным рассмотреть полученные величины в свете закономерностей, обнаруженных для оксигалогенидов других элементов. Рядом авторов было замечено, что теплота образования широкого круга оксихлоридов, устойчивых при стандартных условиях, из хлорида и оксида приблизительно постоянна и составляет $(-10 \pm 4) \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. На этой основе был сформулирован принцип аддитивности для расчета энтальпии образования оксигалогенидов, применение которого дает для $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ величину $-461,6 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Удовлетворительное совпадение полученных нами энтальпий образования $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ с оценочными величинами позволяет предположить, что при образовании этого полимерного оксихлорида число и характер связей не меняется, а происходит лишь их перегруппировка и изменение структуры.

2. Экспериментальные данные по теплоемкости $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ были получены в интервале $6^{\circ}\text{K} - 273^{\circ}\text{K}$.

Для вычисления стандартных термодинамических величин по данным теплоемкости необходимо знать ее значения от

0°K до 298°K. Для экстраполяции в область абсолютного нуля мы использовали закон Дебая для предельно низких температур, применимость которого в нашем случае мы показали, рассмотрев зависимость теплоемкости от температуры в интервале от 5 до 12°K. Выполнение закона Дебая для исследуемого вещества говорит о том, что его кристаллы имеют простую решетку и атомы в его кристаллической решетке связаны со своими соседями примерно одинаково прочно во всех трех направлениях.

С целью определения значений теплоемкости до температуры 298°K, данные по теплоемкости в интервале от 250°-273°K были подвергнуты обработке по методу наименьших квадратов с помощью ЭВМ. Полученное уравнение $C_p \frac{\text{кал}}{\text{град. моль}} = 25,68 + 88,66 \cdot 10^{-6} T - 38,45 \cdot 10^{-5} T^2$ хорошо передает зависимость теплоемкости от температуры в этой области. Оно было использовано нами для расчета стандартного значения $C_p^{0,298} = 91,8 \frac{\text{кал}}{\text{гр. моль}}$ и может быть рекомендовано для расчетов теплоемкости при более высоких температурах.

В исследованном нами интервале температур аномалий на кривой теплоемкости не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов первого рода в изученной области. По сглаженным значениям теплоемкости вычислены изменения энтропии и абсолютной энтропии, которые до этого никем не определялись и оказались равны $(16826,4 \pm 67,3) \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ и $(111,37 \pm 0,45) \text{ э.}$ соответственно. С использованием этих величин рассчитаны стандартные свободные энергии образования $\text{Te}_6\text{C}_{11}\text{Cl}_2$ из простых веществ и из бинарных соединений, равные $(-398,14 \pm 3,9) \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ и $(-11,63 \pm 0,58) \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Термодинамические свойства оксихлорида
 $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в парообразном состоянии.

1. Опыты по визуальному изучению испарения достаточно большой навески оксихлорида в специальной прозрачной печи в равновесных изотермических условиях показали полный переход вещества в пар без какого-либо видимого остатка.

Масс-спектрометрический анализ пара над $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, проведенный в неравновесных условиях при испарении вещества с открытой поверхности показал присутствие в паре фрагментов, масса которых превышает молекулярный вес TeCl_4 (269,6), самой тяжелой из простейших молекул, образование которых возможно при термической диссоциации $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$. Эти фрагменты могли образоваться только при распаде тяжелой молекулы под действием электронного удара с энергией 75 эв.

Ниже приведены относительные интенсивности наиболее тяжелых фрагментов:

$\frac{I}{I_0}$	290	330	390	420	510	640	770
Относительная интенсивность, %	91	100	18	7	3	10	3

Статистическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром было измерено давление насыщенного и ненасыщенного пара $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ до температуры 680°C . В области ненасыщенного пара отклонения от линии газового расширения не наблюдались. Расчет среднего молекулярного веса в области ненасыщенного пара дает величину 1077 атомных единиц при теоретическом 10 12,6. После обработки результатов методом наименьших квадратов было получено уравнение $\lg P_{\text{атм}} =$

$= 7,4157 \pm 0,217 - \frac{7179,5 \pm 138}{T}$, справедливое для интервала 500 - 580°C, откуда термодинамические характеристики процесса $[\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2] = (\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2)$, отнесенные к середине интервала равны:

$$\Delta H^{\circ}_{810} = (82,8 \pm 0,6) \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}, \Delta S^{\circ}_{810} = (38,9 \pm 1,0) \text{ эв.}$$

2. Знание термодинамических характеристик оксихлорида $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ позволяет оценить возможность протекания ряда процессов диссоциации этого соединения. Согласно Куликову (Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений М., Металлургия 1969), 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 следующая реакция: $2 [\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2] = 11 [\text{TeO}_2] + (\text{TeCl}_4)$.

При расчете общего давления пара необходимо учесть термическую диссоциацию TeCl_4 , которая становится заметной выше 420°C. Поскольку литературные данные по тетрахлориду теллура несколько расходятся, мы изучили процесс его термической диссоциации по схеме $(\text{TeCl}_4) = (\text{TeCl}_2) + (\text{Cl}_2)$ статическим методом с мембранным нуль-манометром. После обработке результатов четырех опытов получено уравнение:

$$\lg K_{\text{ратм}} = 5,898 \pm 0,806 - \frac{6215,6 \pm 197}{T}$$

и термодинамические характеристики процесса диссоциации: $\Delta H^{\circ}_{898} =$

$$= (28, \pm 0,9) \frac{\text{кал}}{\text{моль}} \cdot \Delta S_{898}^{\circ} = (24,7 \pm 1,4) \text{ в.е.}$$

Согласно проведенным расчетам заметное давление диссоциации $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ с образованием TeCl_4 появляется при температуре 650°C , что хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа. Другим вариантом процесса разложения может быть реакция: $[\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2] = 5 [\text{TeO}_2] + (\text{TeOCl}_2)$. При расчете ΔG_T° этой реакции мы использовали оцененные нами значения термодинамических характеристик образования TeOCl_2 . Полученные величины показывают, что разложение $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ по этой схеме возможно только при температурах выше 1100°C . Однако, поскольку оценка теплоты образования TeOCl_2 может содержать значительную погрешность, диссоциация $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ возможно начинается при более низких температурах.

В общем виде процесс разложения $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ можно представить следующим образом: $[\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2] \rightarrow [\text{TeO}_2] + \text{X}$, где X - газообразный продукт разложения. Термодинамический анализ 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 маловероятно для этой системы. Таким образом, оксихлорид $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ можно считать достаточно устойчивым к реакциям разложения в твердой фазе в равновесных условиях в исследованном температурном интервале.

3. Полученные экспериментальным путем теплоты образования $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в твердом состоянии и его абсолютная энтро-

ная, а также характеристики сублимации соединения позволили нам рассчитать термодинамические свойства вещества в паровом состоянии. Следует отметить подчинение энтропии сублимации такой тяжелой и сложной молекулы как $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ правилу, по которому эта величина для различных веществ приблизительно постоянна и равняется 30-35 ед. Так как теплоемкость газообразного оксихлорида нам неизвестна, а оценки её для такой многоатомной молекулы могут привести к большим погрешностям, мы не стали приводить характеристики образования в газовой фазе в стандартных условиях. Используя определенную нами температурную зависимость теплоемкости твердого соединения, мы рассчитали характеристики $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в газовой фазе при 810°K , которые получились следующими:

$$\Delta H_{810}^0 (\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2) = (-405 \pm 3) \frac{\text{ккал}}{\text{моль}},$$

$$\Delta S_{810}^0 (\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2) = (292 \pm 3) \text{ ед.}$$

После того, как наши данные были уже опубликованы появились сообщения по термодинамическому изучению системы $\text{TeO}_2 - \text{TeCl}_4$. Авторы исследований (Orregman H., "Z. anorg. und allg. Chem." 1977, 434, 225) отмечают образование в этой системе летучего оксихлорида. При этом все термодинамические расчеты они строят на предположении наличия в газовой фазе оксихлорида TeOCl_2 . Однако, никаких прямых доказательств этого процесса в данной работе нет, а известные результаты синтеза свидетельствуют о другом. Таким образом, выбранная нами модель не обоснована. Если полученные в этой работе резуль-

тати отнести к реакции образования в газовой фазе $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, то рассчитанная на этой основе теплота образования этого соединения ($-400 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$) оказывается близкой к величине, полученной по нашим калориметрическим и гравиметрическим данным ($-405 \pm 3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$). В другом сообщении (Schafer H., "Z. anorg. und allg. Chem.", 1977, 485,5) на основании масс-спектрометрических и термogrавиметрических измерений для TeOCl_2 приводится $\Delta H_{f,298}^0 = (-42 \pm 3) \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Эта величина вызывает сомнения, так как в этом случае, TeOCl_2 должен быть достаточно устойчивым в твердом состоянии, что противоречит литературным данным. Термодинамический анализ химизма разложения $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ по схеме $[\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2] = 5 [\text{TeO}_2] + (\text{TeOCl}_2)$ с использованием этой величины показывает, что в равновесных условиях давление разложения порядка 1 мм появляется выше температуры 630°C . Таким образом в равновесных изотермических условиях в исследованном температурном интервале до 590°C основным процессом является сублимация $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, характеристики которой мы и определяли. В неравновесных же условиях, а также при более высоких температурах, по-видимому, возможны конкурирующие процессы разложения.

термодинамические оценки свойств оксидов теллура.

Экспериментальное определение термодинамических свойств, особенно теплоемкости, необходимой для точного расчета энтропии является очень трудоемким процессом. Для выяснения характера соотношений в этой системе мы провели оценки термодинамических свойств для не исследованных оксидов, используя полуэмпирические методы.

1. Для расчета стандартных энтропий твердых неорганических соединений разработано довольно много методов. В диссертации приводится их краткий обзор. Однако, большинство из имеющихся способов не являются универсальными, а исходные данные для этих расчетов не всегда доступны. Многие из предложенных методов были испытаны на ограниченном круге соединений и применение их для других типов веществ требует дополнительной проверки по уже имеющимся опытным данным. В связи с этим мы сочли необходимым сравнить экспериментальное значение стандартной абсолютной энтропии $T_{60,11}Cl_2$ с оценками, которые могут дать приближенные методы.

Для расчета этой величины мы применили методы Латимера, Келли и метод Дрозина основанный на принципе Берто. Последний метод дает значение энтропии наиболее близкое к эксперименту. Среднее значение абсолютной энтропии рассчитанное по трем методам составляет $(111,9 \pm 4) \text{ эе}$ и хорошо совпадает с определенной в опыте величиной $(111,37 \text{ эе})$, что говорит о возможности использования данных методов для оценочного расчета энтропии оксихлоридов такого необычного состава. Опираясь на полученные результаты, мы провели оценки стандартных энтропий для других, упоминаемых в литературе оксихлоридов. Полученные величины приведены в таблице 1. Разброс значений, полученных равными методами увеличивается с ростом числа атомов в молекуле, при этом даже самое большое отклонение 4 эе дает погрешность в величине свободной энергии $\sim 1,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, что не намного больше величины погрешности, обычной для теплоты образования неорганического соединения.

используя правило, согласно которому для реакций, под-

чиняющихся принципу Бертоле, сумма теплоемкостей веществ, вступающих в реакцию, равна сумме теплоемкостей веществ, получающихся в результате реакции, мы произвели расчет стандартной теплоемкости $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$. Полученная величина $92,8 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ удовлетворительно совпала с экспериментальной ($91,8 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$) и мы применили этот метод для оценки неизвестных значений теплоемкостей других оксихлоридов. Рассчитанные величины приведены в таблице 1. Для расчета теплоты образования соединения имеется значительно меньше способов, чем в случае энтропии и они, как правило, менее надежны. Тем не менее мы провели оценки этой величины для TeOCl_2 , используя методы сравнительного расчета Карапетьянца, метод Капустинского и метод, основанный на зависимости теплоты образования от нормального потенциала элемента. По данным трех методов найдены средние теплоты образования этого вещества в газообразном и жидком состояниях. Теплота образования TeOCl_2 в твердом состоянии по двум методам составила $(+ 4 \pm 2) \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Положительный знак этой величины указывает на неустойчивость этого соединения, однако, учитывая большую погрешность, которая могла быть допущена при её оценке, можно считать, что в пределах ошибки данное вещество находится на грани устойчивости и сохраняется возможность его получения в твердом состоянии. Все оцененные величины приведены в таблице 1. Для других оксихлоридов из-за отсутствия аналогов подобные оценки сделать невозможно.

2. С использованием определенных в эксперименте и оцененных характеристик оксихлоридов теллура, членов шпелды оксид-оксихлориды - хлорид, мы рассмотрели их относительную устойчивость, основываясь при этом на принципах анализа термоди-

наимических данных, разработанных С.А. Жукаревым (ЖХХ, 1955, т.28, № 3, с. 795.)

Таблица 1.

Термодинамические характеристики оксихлоридов теллура.

Способ	Вещество	Состояние	ΔH_{298}° ккал моль	S_{298}° эе	$C_p^{\circ} 298$ кал град-моль
Эксперимент	$Te_6O_{11}Cl_2$	тв.	$-477,3 \pm 3$	$111,37 \pm 0,45$	$91,8 \pm 0,1$
		газ ($T=810^{\circ}K$)	-405 ± 3	$292,0 \pm 2,0$	
Расчет	$Te_6O_{11}Cl_2$	тв.		$111,8 \pm 4$	$92,8 \pm 3,6$
	$Te_2O_3Cl_2$	тв.	-98	$45,5(49,6 \pm 2)$	$34,7 \pm 1,6$
	Te_2OCl_6	тв.	-70	$77,2 \pm 2,8$	$50,5 \pm 2,4$
	$TeOCl_2$	тв.	$+4 \pm 2$	$131,0 \pm 1,2$	$120,8 \pm 1,5$
ж		$+7,7 \pm 1,1$			
		газ	$+16,2 \pm 1,2$	81 ± 2	18 ± 2

С этой целью были построены диаграммы в координатах свойство (энтропия, теплоемкость и теплота образования в твердой фазе) в пересчете на грамм - атома соединения и на грамм-атом теллура.

Анализируя эти диаграммы можно отметить плавный ход кривых, описывающих изменение энтропии и теплоемкости, что указывает на внутреннее единство различных форм оксихлоридов и на закономерное изменение этих свойств в данной системе. Используемый "метод изоатом" позволил нам уточнить значение абсолютной энтропии для оксихлорида состава $Te_2O_3Cl_2$, принимая для него значение, равное 45,5 э.е., вместо ранее оцененного 49,6 э.е.

На диаграммах "теплота образования - форма оксихлорида" четко выражен минимум энергии для $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$. В то время как характеристики образования оксихлоридов $\text{Te}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, TeOCl_2 и Te_2OCl_6 лежат выше линии, соединяющей точки соответствующие TeO_2 и TeCl_4 , что свидетельствует об экзотермичности распада указанных соединений на окисел и хлорид, точка, отвечающая теплоте образования $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ лежит ниже, что говорит о значительно большей прочности этого оксихлорида, образующегося из бинарных компонентов с выделением тепла. Построенные энергетические диаграммы позволяют, хотя и с определенной погрешностью, оценить неизвестные теплоты образования неисследованных оксихлоридов, что невозможно сделать никакими другими методами. Определенные с их помощью теплоты образования $\text{Te}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ и Te_2OCl_6 в твердом состоянии приведены в таблице 1. Согласно полученным величинам оксихлориды теллура можно расположить по устойчивости в следующий ряд:



Все рассмотренные энергетические кривые для системы $\text{TeO}_2\text{-TeCl}_4$ имеют ярко выраженный немонотонный ход, связанный с наличием минимума и максимума и указывает на сложность соотношений внутри данной плеяды. Фундаментальным образованием соединения, в отличие от энтропии является сложным термодинамическим свойством, на величину которого оказывает влияние весь комплекс особенностей химического взаимодействия, в частности полимеризация. С подобным явлением мы сталкиваемся, например, при термодинамическом анализе окислов водорода, азота и бериллия. Аналогичная картина, по-видимому, имеет место в случае плеяды оксихлоридов теллура. Если бы в этой системе реализовались оксихлориды с равной сте-

пенью полимеризации, то мы имели бы семейство кривых, соответствующих этим соединениям. Так предположив существование мономерной двуокиси теллура в твердом состоянии, мы получим на энергетической диаграмме плавную линию, характеризующую мономерные формы. Возможно, при отсутствии в системе полимерной формы $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, оксихлорид состава TeOCl_2 оказывался бы более стойким соединением, что имеет место в системе $\text{SeO}_2\text{-SeCl}_4$, где мономерный SeOCl_2 вполне устойчив. Поскольку двуокись теллура в твердом состоянии полимерна, то $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ является естественным членом ряда полимерных форм при переходе от TeO_2 к TeCl_4 . Если бы реализовались еще какие-либо оксихлориды с такой же степенью полимерности, то все они характеризовались бы плавной линией, проходящей через точки TeO_2 (полимер), $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ и TeCl_4 . Соединения состава $\text{Te}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ и Te_2OCl_6 можно рассматривать как промежуточные между мономерными и полимерными. Так $\text{Te}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ с одной стороны является представителем ряда $(\text{TeO}_2)_n \cdot \text{TeOCl}_2$, к которому относится $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$. Характеристики других членов ряда, если бы таковые существовали, лежали бы на линии, проходящей через точки TeOCl_2 , $\text{Te}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ и $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, что позволяет оценить теплоты образования этих гипотетических форм. С другой стороны $\text{Te}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ - простейшее соединение, образующееся в системе TeO_2 - TeOCl_2 . Точно также Te_2OCl_6 - простейший оксихлорид в системе TeOCl_2 - TeCl_4 . Таким образом система TeO_2 - TeCl_4 распадается на две подсистемы, а ряд устойчивости включает два ряда соединений:



Имея теперь экспериментально определенные и оцененные характеристики оксихлоридов теллура мы рассчитали термодинамику превращений в системе $\text{TeO}_2 - \text{TeCl}_4$. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Согласно данным таблицы превращения, ведущие к образованию полимерной формы $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ являются термодинамически выгодными и её образование в системе $\text{TeO}_2 - \text{TeCl}_4$ ведет к понижению устойчивости более простых форм.

Таблица 2.

Р е а к ц и я	ΔH°_{298} , ккал	ΔS_{298} эе
$[\text{TeOCl}_2] + 5 [\text{TeO}_2] = [\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2]$	- 96,8	- 4,6
$2 [\text{TeOCl}_2] = [\text{TeO}_2] + (\text{TeCl}_4)$	- 134,4	35,7
$11 [\text{TeOCl}_2] = [\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2] + 5 (\text{TeCl}_4)$	- 768,8	173,9
$[\text{Te}_2\text{OCl}_6] + 16 [\text{TeO}_2] = 3 [\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2]$	- 131,5	- 15
$2 [\text{Te}_2\text{OCl}_6] = [\text{TeO}_2] + 3 (\text{TeCl}_4)$	- 85,4	104,7
$11 [\text{Te}_2\text{OCl}_6] = [\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2] + 16 (\text{TeCl}_4)$	- 499,3	553,4
$[\text{Te}_2\text{O}_3\text{Cl}_2] + 4 [\text{TeO}_2] = [\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2]$	- 71,7	- 2,1
$2 [\text{Te}_2\text{O}_3\text{Cl}_2] = 3 [\text{TeO}_2] + (\text{TeCl}_4)$	- 84,2	40,7
$11 [\text{Te}_2\text{O}_3\text{Cl}_2] = 3 [\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2] + 4 (\text{TeCl}_4)$	- 552	156,5

Выводы

1. Двумя независимыми методами синтезирован полимерный оксихлорид теллура $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, изучено влияние условий проведения реакций на выход соединения.

Предложен удобный метод синтеза оксихлорида $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$.

2. Проведено калориметрическое определение энтальпии растворения оксихлорида $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в стехиометрической смеси $3\text{TeO}_2 + \text{NaCl}$. С использованием полученных величин впервые определены стандартные теплоты образования $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ из двуокиси⁶ тетраоксида теллура, а также из простых веществ.

3. Методом адиабатной низкотемпературной калориметрии впервые измерена зависимость теплоемкости $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ от температуры в интервале от 6 до 273°K . Значения теплоемкости до 300°K и до 0°K получены экстраполяцией. Расчитана стандартная термодинамическая величина $C_{p298}^0 = (91,8 \pm 0,1) \frac{\text{кал}}{\text{град}\cdot\text{моль}}$.

4. По сглаженным значениям теплоемкости вычислены величины изменения энтальпии и абсолютная энтропия $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, которые до этого никем не определялись и оказались равны $(16826,4 \pm 67,8) \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ и $(111,87 \pm 0,45) \text{е.е.}$ соответственно.

5. Проведено визуальное и рентгенографическое изучение перехода $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в пар. Установлено, что в равновесных условиях при температурах не превышающих 580°C , заметного разложения в твердой фазе не происходит.

Статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром измерено давление насыщенного и ненасыщенного пара $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, рассчитан средний молекулярный вес пара, который составил 1077 ед. массы. По экспериментальным данным рассчитаны энтальпия и энтропия сублимации этого соединения, равные $\Delta H_{820}^0 = (32,8 \pm 0,6) \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ и $\Delta S_{820}^0 = (33,9 \pm 1,0) \text{е.е.}$

При более высоких температурах, а также в неравновесных условиях, по-видимому, начинают развиваться конкурирующие процессы разложения $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$.

6. С учетом значения энтропии и энтальпии образования $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ в конденсированном состоянии и характеристик сублимации рассчитаны термодинамические свойства этого соединения в парообразном состоянии.

7. На основе полученных экспериментальных данных проведены термодинамические оценки возможности ряда процессов разложения $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, согласно которым данное вещество является достаточно прочным по отношению к диссоциации в исследованном интервале температур.

8. С помощью полуэмпирических методов расчета оценены абсолютная энтропия и теплоемкость $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$; которые хорошо совпали с экспериментальными величинами. Рассчитаны значения энтропии и стандартной теплоемкости для неисследованных оксихлоридов $\text{Te}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, Te_2OCl_6 , TeOCl_2 , а для последнего и теплоты образования в твердом, жидком и газообразном состояниях. С использованием экспериментальных и оцененных значений термодинамических характеристик построены термодинамические диаграммы для плеяды оксид-оксихлориды - хлорид теллура, по которым определены теплоты образования $\text{Te}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ и Te_2OCl_6 .

На основании термодинамического анализа химизма в системе $\text{TeO}_2 - \text{TeCl}_4$ сделано предположение о том, что образование полимерной формы в этой системе ведет к снижению устойчивости более простых форм.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. В.П.Глыбин, В.В.Звездина, В.П.Бочин. "Стандартная энтальпия образования оксихлорида теллура состава $Te_6O_{11}Cl_2$ ". "Х.физ.химии", 1975, т.49 № 9, с. 2459.
2. Г.И.Новиков, А.Л.Кузьменко, В.В.Звездина, В.В.Бадковский, В.П.Бочин. Синтез и тензиметрическое исследование полимерного оксихлорида теллура. "Х. физ.химия", 1975, т.49, № 11, с. 3016.
3. А.Л.Кузьменко, В.В.Звездина. Термическая диссоциация тетрахлорида теллура. Сб. "Химия и химическая технология", Минск, "Высшая школа", 1976, вып. 11, с. 3-8.
4. В.В.Звездина, Т.М.Яковлева, Г.И.Новиков, Н.П.Рыбкин, Н.Г.Нурулаев, В.П.Бочин. Теплоемкость и термодинамические свойства полимерного оксихлорида теллура. "Х. физ.химии", 1977, т. 51, № 8, с. 2143.
5. Г.И.Новиков, В.В.Звездина, В.П.Бочин. Термодинамические оценки свойств полимерного оксихлорида теллура. "Х.физ.химии", 1978, т. 52, № 4, с.1067 - 1068.

Технический редактор Н.И.Мазаева

Т-04682. 17.4.78 г. Формат 60x84/16. Уч.-изд. л. 1,50
Тираж 100. Заказ 342. ОНТИ. ИЛЭ