

546
Н 19

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР
БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ.С.М.КИРОВА

На правах рукописи

Назаров Кувват

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПАРООБРАЗНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

Специальность 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 1977

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова на кафедре общей и неорганической химии и кафедре физической и коллоидной химии.

Научный руководитель - доктор химических наук,
профессор ПОЛЯЧЕНКО О.Г.

Научный консультант - доктор химических наук,
профессор НОВИКОВ Г.И.

Официальные оппоненты: заслуженный деятель науки
и техники БССР, доктор химических наук, профессор
СВИРИДОВ В.В.

кандидат технических наук,
доцент ВОРОБЬЕВ Н.И.

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

Защита состоится 21 декабря 1977г. в 10⁰⁰ часов на заседании специализированного совета К-497/3 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова.

Адрес: 220630, Минск, Свердлова, 13а.

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

Автореферат разослан "16" ноября 1977 г.

Ученый секретарь специализированного совета,
кандидат химических наук Давыда Е.Д.

Актуальность темы. Одна из важнейших задач современной химии – предсказание и расчет энергии взаимодействия атомов в молекулах и молекул между собой, определение характера межатомных и межмолекулярных взаимодействий. В настоящее время эта квантовохимическая задача, ввиду ее исключительной сложности, решается с достаточной степенью точности лишь для некоторых простейших химических систем. Поэтому большая часть имеющихся данных такого рода получена экспериментально в результате изучения разнообразных физико-химических характеристик веществ и процессов.

4765ap

К числу важнейших в практическом отношении характеристик межмолекулярного взаимодействия относятся энthalпия парообразования, для определения которой используются, как правило, разнообразные тензиметрические методы. Однако эта характеристика является результатом коллективного взаимодействия большого числа молекул и пока не поддается теоретическому расчету. Точно так же сильно осложнены присутствием растворителя межмолекулярные взаимодействия в растворах. Поэтому особый интерес представляют непоосредствованные экспериментальные данные по химическому взаимодействию в газовой фазе двух или небольшого числа одинаковых молекул. Энергия этих процессов может измениться в широких пределах – от нескольких десятков килокалорий на моль, что характерно для обычных химических связей, до величин, соответствующих более слабым, вандерваальсовским взаимодействиям.

Среди всех классов неорганических соединений галогениды металлов обладают рядом несомненных преимуществ в отношении возможности изучения процессов полимеризации в газовой фазе – они являются одними из наиболее легко летучих и в то же время термически устойчивых соединений, многообразие форм и свойств галогенидов обеспечивает широкий набор условий и типов взаимодействия в газовой фазе. Существенным представляется также большое практическое значение галогенидов металлов.

В настоящее время получена обширная информация о термодинамике и устойчивости димерных молекул галогенидов. Что ка-

сается более сложных молекул, то здесь экспериментальных данных очень мало, в большинстве своем они носят качественный или оценочный характер.

Ц е л ь р а б о т ы. 1. Усовершенствовать методику высокотемпературных тензиметрических исследований парообразных галогенидов с целью более точного определения плотности ненасыщенного пара этих веществ.

2. Разработать методику термодинамической обработки тензиметрических данных для сложных газофазовых систем при одновременном присутствии в паре полимерных молекул нескольких типов.

3. Провести тензиметрическое исследование $CuCl$, $CuBr$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $ReCl_3$, $ScCl_3$ и $ScBr_3$ с целью определения устойчивости и термодинамических характеристик полимерных молекул.

О с н о в н ы е р е з у л ь т а т ы и и х н а -
у ч н а я н о в и з н а. 1. Разработана методика эксперимента, обеспечивающая высокую точность определения плотности ненасыщенного пара галогенидов и позволяющая проводить тензиметрические исследования процессов полимеризации и парообразования хлоридов и бромидов некоторых металлов, взаимодействующих с кварцевым стеклом.

2. Предложен способ обработки тензиметрических данных на ЭЦВИ, который дает возможность количественно охарактеризовать содержание в ненасыщенном паре мономерных, димерных и тримерных молекул хлорида и бромида скандия.

3. Определено содержание и устойчивость полимерных молекул в паре $CuCl$, $CuBr$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $ReCl_3$, $ScCl_3$ и $ScBr_3$.

4. Определена температурная зависимость давления насыщенного пара, термодинамические характеристики процессов парообразования и стандартные термодинамические характеристики изученных галогенидов.

П р а к т и ч е с к о е з н а ч е н и е. Полученные в работе новые экспериментальные термодинамические данные для газообразных галогенидов позволяют рассчитать равновесие высокотемпературных процессов с участием этих соединений и необходимы для разработки способов их практического применения.

ния в качестве оптически активных газовых сред, для получения тугоплавких покрытий, в технологии материалов высокой чистоты. Результаты работы свидетельствуют о возможности существенного расширения круга объектов и задач, решаемых статическим тензиметрическим методом. Они могут быть использованы для расчета состава пара и выбора условий эксперимента при изучении этих соединений структурными и спектроскопическими методами. Найденные в работе термодинамические характеристики могут быть использованы для проверки результатов теоретических и модельных расчетов энергии, структуры и молекулярных постоянных полимерных молекул галогенидов металлов.

Публикации и апробация работы. Основные результаты работы изложены в семи научных статьях. По материалам диссертации сделаны доклады на научно-технических конференциях БТИ им. С.М. Кирова в 1975-77 гг., на седьмой Всесоюзной конференции по калориметрии (Москва, 1977).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. В первой главе кратко рассмотрены основные особенности методов термодинамического исследования веществ в парообразном состоянии применительно к конкретной задаче - исследованию процессов полимеризации парообразных галогенидов. Здесь дается обоснование выбора статического тензиметрического метода в качестве основного экспериментального метода, формулируются основные задачи по усовершенствованию этого метода. Здесь же дается краткий обзор имеющихся экспериментальных данных по процессам полимеризации парообразных галогенидов I-VII групп Периодической системы и на основании этого производится выбор конкретных объектов исследований. В конце этой главы приводятся более подробные сведения о свойствах и полимеризации выбранных для исследования молекул в парообразном состоянии. Вторая глава посвящена методике эксперимента: дано краткое описание тензиметрической установки, техники измерений, подготовки тензиметрических опытов - при этом особое внимание уделено точности измерений и

ее повышению; рассмотрена задача предотвращения взаимодействия галогенидов с кварцевым стеклом; описана методика математической и термодинамической обработки результатов тензи-метрических измерений. В третьей главе приведены результаты тензиметрического исследования процессов полимеризации и парообразования хлористой и бромистой меди, дихлоридов цинка и олова, трихлорида рения, трихлорида и трибромиды скандия. В четвертой главе приведены результаты расчета термодинамических характеристик изученных галогенидов в паровом состоянии, рассмотрены некоторые особенности процессов их полимеризации и парообразования.

Объем диссертации составляет 162 страницы машинописного текста, из которых 71 страницу занимают 51 таблица, 27 рисунков, список литературы (193 наименования).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования процессов полимеризации и парообразования галогенидов металлов была собрана тензиметрическая установка с кварцевым мембранным нуль-манометром. Для изготовления нуль-манометров использовался оптический кварц, содержащий меньше примесей и слабее реагирующий с исследуемыми веществами. Кроме того, отсутствие в оптическом кварце газовых пузырей уменьшает газопроницаемость мембраны и позволяет применять такой нуль-манометр вплоть до 1000°C. Чувствительность нуль-манометров составляла 0,1-0,2 мм рт.ст., итоговая погрешность измерения давления ртутным манометром не превышала $\pm 0,4$ мм рт.ст. Объем мембранной камеры определялся по весу налитой воды с точностью $\pm 0,02$ мл.

Температура измерялась хромель-алюмелевыми (до 900°C) и платино-платинородиевой термопарами с точностью $\pm 0,5-1^\circ$. Контроль за температурным полем по высоте нуль-манометра осуществлялся двумя специальными термопарами, для устранения температурного градиента вводился дополнительный контролируемый обогрев верхней части нуль-манометра. Для установления термического и химического равновесия нуль-манометр выдерживался при постоянной температуре в течение 0,5-2 часов (для

быстро протекающих процессов). При малой скорости процессов (реакция с кварцем) температура длительное время поддерживалась постоянной ($\pm 1^{\circ}$) с помощью регулятора ЭПВ-2-IIIА.

При измерениях, проводимых при температурах 800-1000^oC, иногда происходила небольшая деформация мембраны нуль-манометра. В этих случаях производилось вымораживание всех газообразных продуктов жидким азотом и затем проводилось повторное изучение процесса с новым нулевым положением. Охлаждение нуль-манометра жидким азотом использовалось также для идентификации полученных газообразных продуктов (например, $SiCl_4$, HCl) по кривым температурной зависимости давления насыщенного пара этих веществ.

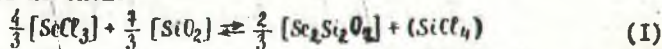
Синтез некоторых хлоридов проводился по разработанной ранее методике непосредственно в мембранной камере нуль-манометра из металла и хлора высокой чистоты. Однако при использовании этого способа для большинства галогенидов, изучавшихся в данной работе, возникли серьезные трудности: во-первых, не все металлы доступны в особо чистом состоянии, в некоторых из них могут присутствовать неметаллические примеси; во-вторых, серьезные осложнения возникают при синтезе из элементов точных навесок галогенидов низкой валентности; наконец, относительная погрешность взвешивания миллиграммовых навесок металла на микровесах оказывается в ряде случаев в излишней высокой (около 1%).

В связи с этим в работе были исследованы некоторые новые способы введения точных миллиграммовых навесок галогенидов металлов в мембранную камеру нуль-манометра - лучшие результаты были получены для ряда соединений в результате галогенирования навесок окислов тетрагалогенидом кремния. При разработке этой методики были решены две основные задачи: во-первых, удалось на порядок уменьшить относительную ошибку определения навески галогенида - определенное количество окисла в мембранной камере получалось из навески разбавленного азотнокислого раствора известной концентрации; во-вторых, были выяснены условия полного превращения окисла в соответствующий галогенид.

В связи с тем, что все изучавшиеся в работе галогениды в той или иной степени взаимодействуют при повышенных температурах с кварцевым стеклом, особое внимание было уделено изучению и предотвращению этого взаимодействия. Во многих случаях в результате такого взаимодействия образуется соответствующий газообразный тетрагалогенид кремния SiX_4 и равновесие этой реакции оказывается условно моновариантным. Таким образом, при введении в прибор избыточного давления SiX_4 , превышающего равновесное значение, реакция галогенида с кварцем оказывается полностью подавленной.

Опыты показали, что давление SiX_4 , образующегося в результате реакции с кварцем газообразных $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $CuCl$ и $CuBr$, сравнительно невелико, поэтому при исследовании этих галогенидов оказалось достаточным задавать избыточное давление SiX_4 порядка 50–100 мм рт.ст. В случае тригалогенидов скандия наблюдается значительно более интенсивное взаимодействие, поэтому для определения величины избыточного давления $SiCl_3$ пришлось провести специальное тензметрическое исследование реакции $ScCl_3$ с кварцем.

Для установления схемы взаимодействия $ScCl_3$ с SiO_2 было проведено рентгенографическое исследование твердых продуктов, образующихся на поверхности кварца. Было установлено, что это взаимодействие происходит не с образованием окисла или оксихлорида, как это предполагалось ранее, а с образованием силиката по схеме



Следствием такой сложной схемы взаимодействия является малая скорость установления равновесия даже при температурах 800—900°C. Обработка экспериментальных данных по изучению равновесия (I) позволила определить температурную зависимость равновесного давления $SiCl_4$:

$$\lg P(SiCl_4)_{\text{мм рт.ст.}} = (11,97 \pm 1,16) - (1100 \pm 1300)/T (1038 - 1187^\circ K) (2)$$

Найденные термодинамические характеристики реакции (I) ($\Delta H_{298}^\circ = 56 \pm 7$ ккал/моль, $\Delta S_{298}^\circ = 49 \pm 8$ э.в.) позволили впервые определить стандартную энтальпию образования $Sc_2Si_2O_7$ (-885 ± 10 ккал/моль).

В соответствии с уравнением (2) выбирались необходимые значения избыточного давления $SiCl_4$ (500–1000 мм рт.ст.) при изучении давления насыщенного и ненасыщенного пара трихлорида оокандия.

Математическая обработка полученных тензиметрических данных проводилась на ЭЦВМ "Проминь-2". Приведенные ниже погрешности в коэффициентах уравнений и термодинамических характеристиках реакций рассчитаны для доверительной вероятности 95%. При пересчете термодинамических характеристик к стандартным условиям к полученным величинам случайных погрешностей прибавлялась возможная ошибка в оценке теплотности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Д а в л е н и е н а с ы щ е н н о г о п а р а и з у ч е н н ы х г а л о г е н и д о в . Измерения давления насыщенного пара всех галогенидов производились в присутствии соответствующего тетрагалогенида кремния, что позволило исключить искажение результатов измерений за счет взаимодействия с материалом аппаратуры и за счет гидролиза. Поэтому в некоторых случаях наши результаты заметно отличаются от полученных в предшествующих работах; для $SiCl_4$ и $ZnCl_2$ наши результаты совпали с полученными ранее и обрабатывались вместе с ними. В табл. I представлены коэффициенты интерполяционных уравнений температурной зависимости общего давления насыщенного пара; здесь же указано число экспериментальных точек и температурный интервал измерений.

Для большинства изученных галогенидов пар имеет сложный состав и данные табл. I не позволяют непосредственно рассчитать термодинамические характеристики процессов паробразования.

Д а в л е н и е н е н а с ы щ е н н о г о п а р а . Для монохлорида меди в интервале температур 900–990°C получена степень полимеризации, равная $3,58 \pm 0,06$, что соответствует примерно одинаковому содержанию тримерных и тетрамерных молекул в паре; для бромистой меди – 3,22 (около 20% тетрамерных молекул). При расчете температурной зависимости константы равновесия I (табл. 2) была использована энтальпия

Таблица 1

Общее давление насыщенного пара

Галогенид	$\lg P_{\text{нм рт.ст.}} = A - \frac{B}{T}$		Число точек	Температурный интервал измерений, °С
	A	B		
CuCl	5,644±0,087	4459±96	24	590-1000
CuBr	5,68 ±0,12	4670±120	20	610-920
ZnCl ₂ *	22,51 ±0,12	7610±110	40	500-700
SnCl ₂ *	21,87 ±0,14	6330±110	30	400-570
ReCl ₃	14,59 ±0,46	10300±360	28	460-560
SeCl ₃	13,61 ±0,31	13470±360	90	810-950
ScBr ₃	13,65 ±0,90	13080±1020	33	800-920

$$\text{ж } \lg P = A - \frac{B}{T} - 4,026 \lg T$$

Таблица 2

Константы диссоциации полимерных молекул галогенидов

Р е а к ц и я	$\lg K_{\text{рнм рт.ст.}} = A - \frac{B}{T} - C \lg T$			ΔH_{298}° , ккал моль	ΔS_{298}° , а.е.
	A	B	C		
1. $3\text{Cu}_4\text{Cl}_4 \rightleftharpoons 4\text{Cu}_3\text{Cl}_3$	11,70	7220	1,510	32,1±3	20,3±5
2. $3\text{Cu}_4\text{Br}_4 \rightleftharpoons 4\text{Cu}_3\text{Br}_3$	11,70	4470	1,510	19,6±4	20,3±6
3. $2\text{Zn}_2\text{Cl}_4 \rightleftharpoons 2\text{ZnCl}_2$	11,54	4760	1,006	21,2±1,1	26,3±1,2
4. $\text{Sn}_2\text{Cl}_4 \rightleftharpoons 2\text{SnCl}_2$	16,12	5730	2,013	25,0±1,3	33,8±1,8
5. $\text{Se}_3\text{Cl}_9 \rightleftharpoons 3\text{SeCl}_3$	33,08	20350	4,026	91±8	71±6
6. $\text{Se}_2\text{Cl}_6 \rightleftharpoons 2\text{SeCl}_3$	16,54	10060	2,013	45±5	36±3
7. $\text{Sc}_3\text{Br}_9 \rightleftharpoons 3\text{ScBr}_3$	32,18	18400	4,026	82±8	67±6
8. $\text{Sc}_2\text{Br}_6 \rightleftharpoons 2\text{ScBr}_3$	16,09	8650	2,013	38±5	34±3

этого процесса, найденная масс-спектрометрически в работе (M. Guido, G. Balducci, G. Gigli, M. Spoliti. *J. Chem. Phys.* **55**, 4566, 1971). Полученное значение энтропии реакции было использовано для бромистой меди (реакция 2).

Содержание димерных молекул в парах дихлоридов цинка и олова не превышает 10%, тем не менее разработанная методика позволила определить температурную зависимость констант равновесия реакций 3 и 4 (табл. 2) непосредственно по экспериментальным данным.

Результаты измерения давления ненасыщенного пара трихлорида рения показали, что по крайней мере до температуры 570–580°C он существует в газообразном состоянии в строго равновесных условиях в виде тримерных молекул Re_3Cl_9 . При более высоких температурах наблюдается взаимодействие с кварцевым стеклом, которое не может быть полностью подавлено введением $SiCl_4$:



В случае трихлорида и трибромида скандия результаты измерения давления ненасыщенного пара указывают на значительную степень полимеризации в паре – экспериментальные точки находятся в области гипотетической линии, соответствующей присутствию в паре лишь димерных молекул Sc_2Cl_6 . При этом в опытах с малым давлением пара вещества экспериментальные точки даже при самых низких температурах располагаются выше этой линии, что свидетельствует о развитии процесса диссоциации димерных молекул и о присутствии значительных количеств мономерных молекул. По мере увеличения давления тригалогениды эти положительные отклонения закономерно уменьшаются и постепенно переходят в весьма значительные отрицательные. Это свидетельствует о присутствии в паре при больших давлениях трихлорида и трибромида скандия значительных количеств молекул более сложных, чем димерные. На основании имеющихся масс-спектрометрических данных (И.А. Ратьковский, Л.Н. Новикова, Т.А. Прибыткова. Сб. "Химия и химическая технология", 1975, вып. 9, 19, Минск) был сделан вывод о том, что в условиях тензиметрических измерений в паре трихлорида и

трибромида скандия находятся в сопоставимых количествах мономерные, димерные и тримерные молекулы. Таким образом, число неизвестных парциальных давлений оказывается больше, чем число независимых уравнений (общее давление, условие материального баланса) и обычный способ расшифровки состава насыщенного пара оказывается в данном случае непригодным.

Для решения этой сложной задачи в работе использовано то обстоятельство, что константы диссоциации полимерных молекул не зависят от давления и при заданной температуре являются постоянными для всех опытов. Искомые парциальные давления находились путем решения системы уравнений:

$$\begin{cases} P = P_1 + P_2 + P_3 \\ P_1^0 = P_1 + 2P_2 + 3P_3 \\ K_{2-1} = P_2^2 / P_1 \end{cases} \quad (3)$$

где P — измеренное общее давление; P_1, P_2, P_3 — парциальные давления мономерных, димерных и тримерных молекул; второе уравнение — условие материального баланса; K_{2-1} — константа диссоциации димерных молекул на мономерные. Константа K_{2-1} варьировалась в широких пределах, в качестве критерия правильности выбора K_{2-1} было выбрано условие минимального разброса значений K_{2-1} относительно среднего значения, рассчитанного по всем опытам. Расчеты проводились на ЭЦВМ "Проминь-2" и "Минск-22" для температуры 965°C ($Sc(\text{I}_2)$) и 952°C ($Sc(\text{Br}_3)$); были получены следующие значения констант диссоциации димерных и тримерных молекул на мономерные ($\lg K_{2-1}$, атм⁻¹): ($\lg K_{2-1} = -0,70$; $\lg K_{3-1} = -1,57$ ($Sc(\text{I}_2)$); $\lg K_{2-1} = -0,08$; $\lg K_{3-1} = -1,03$ ($Sc(\text{Br}_3)$). С использованием оцененных величин ΔS^0 получены выражения для температурной зависимости констант диссоциации, приведенные в табл. 2.

Д а в л е н и е н а с ы щ е н н о г о п а р а и т е р м о д и н а м и к а п а р о о б р а з о в а н и я о т д е л ь н ы х м о л е к у л я р н ы х ф о р м. В результате совместной обработки данных табл. 1 и 2 получены уравнения температурной зависимости парциального давления отдельных молекулярных форм в насыщенном паре изученных галогенидов, а также их энтальпия и энтропия сублимации (табл. 3).

Таблица 3

Парообразование отдельных молекулярных форм

Молекулы	$\lg P_{\text{нмрт.ст}} = A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2}$			Сублимация, 298°K	
	A	B	C	ΔH° ккал/моль	ΔS° э.е.
Cu_3Cl_3	15,98	6180	3,020	$35,5 \pm 1,3$	$31,9 \pm 1,3$
Cu_4Cl_4	17,41	5830	3,523	$36,6 \pm 1,7$	$35,8 \pm 1,8$
Cu_3Br_3	15,97	6000	3,020	37 ± 5	35 ± 5
Cu_4Br_4	17,39	6510	3,523	43 ± 5	40 ± 5
ZnCl_2	22,39	7530	4,026	$33,9 \pm 1,2$	$38,5 \pm 1,7$
Zn_2Cl_4	33,23	10290	7,046	$46,6 \pm 2,4$	$50,7 \pm 2,8$
SnCl_2	21,84	6350	4,026	$29,9 \pm 1,0$	$39,3 \pm 1,6$
Sn_2Cl_4	27,56	6960	6,039	$34,8 \pm 3,0$	$44,8 \pm 4,3$
ScCl_3	25,30	13210	4,026	$58,1 \pm 2,7$	$49,0 \pm 3,6$
Sc_2Cl_6	34,06	16360	6,039	71 ± 4	62 ± 4
Sc_3Cl_9	42,82	19280	8,052	83 ± 5	76 ± 5
ScBr_3	24,74	12080	4,026	$52,9 \pm 3,7$	$46,4 \pm 4,9$
Sc_2Br_6	33,39	15510	6,039	67 ± 5	59 ± 5
Sc_3Br_9	42,04	17840	8,052	77 ± 6	72 ± 6
Re_3Cl_9	14,46	10190	-	$47,7 \pm 0,5$	$55,4 \pm 0,9$

По данным табл.3, в работе рассчитано давление насыщенного пара и остаток насыщенного пара всех изученных галогенидов с шагом 50–100°; в табл.4 представлены результаты расчетов для нормальной температуры кипения.

С использованием данных табл.3 и литературных данных по стандартной энтальпии образования и энтропии веществ в твердой фазе рассчитаны стандартные термодинамические характеристики изученных галогенидов в парообразном состоянии (табл.5).

Таблица 4

Состав насыщенного пара в нормальной
точке кипения

Молекулы (темпера- тура °К)	Парциаль- ное давле- ние, мм рт.ст.	Мол. %	Молекулы (темпера- тура °К)	Парциаль- ное давле- ние, мм рт.ст.	Мол. %
Cu_3Cl_3	374	49	Cu_3Br_3	578	76
Cu_4Cl_4 (1689)	386	51	Cu_4Br_4 (1762)	182	24
$ZnCl_2$	686	90	$SnCl_2$	676	89
Zn_2Cl_4 (1010)	74	10	Sn_2Cl_4 (890)	84	11
$ScCl_3$	206	27	$ScBr_3$	266	32
Sc_2Cl_6	214	28	Sc_2Br_6	113	15
Sc_3Cl_9 (1257)	340	45	Sc_3Br_9 (1220)	381	53

Таблица 5

Стандартные термодинамические характеристики
изученных галогенидов-в парообразном состоянии

Молекулы	$\Delta H_f^{\circ}, 298$ ккал/моль	S_{298}° э.в.	Молекулы	$\Delta H_f^{\circ}, 298$ ккал/моль	S_{298}° э.в.
Cu_3Cl_3	-62,9±2,3	94,3±4,3	Cu_3Br_3	-37±6	104±6
Cu_4Cl_4	-94,6±3,1	119,0±5,8	Cu_4Br_4	-56±6	131±6
$ZnCl_2$	-65,3±1,4	65,1±1,7	$SnCl_2$	-48,5±1,3	71,8±3,6
Zn_2Cl_4	-151,8±2,8	104,0±2,9	Sn_2Cl_4	-121,9±3,5	112,6±2,2
$ScCl_3$	-167,1±3,0	79±6	$ScBr_3$	-136±6	83±7
Sc_2Cl_6	-379±6	123±8	Sc_2Br_6	-311±7	133±9
Sc_3Cl_9	-592±10	167±10	Sc_3Br_9	-490±12	182±12
Re_3Cl_9	-141,3±2,9	148,2±1,1			

Среди изученных полимерных галогенидов металлов оказались представители двух типов соединений: молекулы, в которых предполагается существенное взаимодействие металл-металл, и молекулы со значительным вкладом электростатической составляющей в энергию связи. Для последних, как было установлено ранее, можно применять обычные правила оценки ΔS° и ΔC_p различных процессов. Что касается первых, то здесь наблюдаются интересные особенности: энтропия диссоциации молекул Cu_4Cl_4 оказывается сильно заниженной (16 э.е. вместо обычных 30 э.е.); энтропия испарения молекул Cu_3Cl_3 и Cu_4Cl_4 также значительно меньше, чем по правилу Трутона (12 и 10 э.е. вместо 23 э.е.); ΔC_p сублимации Re_3Cl_9 (-3 кал/моль-град) оказывается существенно меньше ожидаемой величины (-12 кал/моль-град). Все это свидетельствует о необходимости осторожного применения известных термодинамических закономерностей к таким необычным молекулам.

В отличие от моногалогенидов меди, в случае тригалогенидов скандия наблюдается очень высокий темп роста давления насыщенного пара (большие значения ΔH сублимации, в особенности тримерных молекул). Поэтому сложные молекулы, присутствующие в насыщенном паре при температурах эффузионных измерений лишь в очень небольших количествах, останутся основным компонентом насыщенного пара при давлениях вблизи атмосферного. Для таких веществ статический тензиметрический метод является источником ценных сведений о свойствах полимерных молекул, исследование которых в условиях более низких температур и давлений может оказаться затруднительным. Такой же вывод можно сделать и в отношении некоторых процессов слабой полимеризации (Zn_2Cl_4 , Sn_2Cl_4). Однако наиболее эффективным оказывается совместное использование результатов тензиметрических и масс-спектрометрических исследований, что иллюстрируется полученными в работе результатами для хлористой меди, трихлорида рения и трихлорида скандия.

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Разработана методика точного введения малых навесок гигроскопических хлоридов и бромидов металлов в кварцевый мембранный нуль-манометр. Установлено, что эта методика позволяет надежно определить термодинамические характеристики процессов в ненасыщенном паре даже при малых содержаниях димерных молекул (от нескольких до десяти процентов — $ZnCl_2$, Sn_2Cl_4).

2. Проведено тензиметрическое исследование процессов парообразования и полимеризации в паре $CuCl$, $CuBr$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $FeCl_3$, $SeCl_3$ и $BcBr_3$. Установлено, что надежное определение состава пара и термодинамических характеристик этих веществ в паровом состоянии возможно лишь при условии подавления их химического взаимодействия с материалом аппаратуры — кварцевым стеклом.

3. Показано, что при температурах 900–1000°C пар хлористой и бромистой меди содержит значительное количество не только тримерных, но и более сложных — тетрамерных молекул. Повтому имеющиеся электронографические данные о структуре молекул Cu_3Cl_3 требуют пересмотра с учетом сложного состава пара.

4. Установлено, что тримерные молекулы трихлорида рения устойчивы в паре в равновесных условиях по крайней мере до температуры 600°C. Их разложение при более высоких температурах в условиях тензиметрических опытов вызывается химической реакцией с кварцевым стеклом.

5. Проведено тензиметрическое изучение реакции взаимодействия трихлорида скандия с кварцем. Установлено, что равновесие этого процесса устанавливается медленно, его твердым продуктом является силикат $Sc_2Si_2O_8$. По результатам определения равновесного давления $SiCl_4$ рассчитана стандартная энтальпия образования этого силиката.

6. Установлено, что при температурах 900–1000°C пар трихлорида и трибромида скандия содержит в сопоставимых количествах мономерные, димерные и тримерные молекулы. Разработана методика обработки экспериментальных тензиметрических

данных на ЭЦВМ с целью определения парциальных давлений всех этих молекул.

7. На основании экспериментальных результатов получены уравнения температурной зависимости общего давления насыщенного пара изученных веществ. Определена температурная зависимость констант и термодинамические характеристики диссоциации молекул Cu_2Cl_2 , Cu_2Br_2 , Zn_2Cl_2 , Sn_2Cl_2 , Sc_2Cl_6 , Sc_2Cl_9 , Sc_2Br_6 , Sc_2Br_9 .

8. Путем совместной обработки результатов тензиметрического исследования насыщенного и ненасыщенного пара определена температурная зависимость давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процессов парообразования Cu_2Cl_2 , Cu_2Cl_4 , Cu_2Br_2 , Cu_2Br_4 , $ZnCl_2$, Zn_2Cl_4 , $SnCl_2$, Sn_2Cl_4 , Rt_2Cl_9 , $ScCl_3$, Sc_2Cl_6 , Sc_2Cl_9 , $ScBr_3$, Sc_2Br_6 , Sc_2Br_9 .

Рассчитана стандартная энтальпия образования и энтропия этих молекул.

9. Рассмотрены особенности термодинамики некоторых процессов с участием полимерных молекул изученных галогенидов. Показано, что для полимерных молекул с предполагаемой непосредственной связью металл-металл величины ΔS° и ΔC_p процессов парообразования и диссоциации могут иметь необычно низкие значения.

10. Установлено, что для некоторых изученных галогенидов с повышением температуры содержание полимерных молекул в насыщенном паре быстро возрастает. Поэтому статический тензиметрический метод может рассматриваться как важный источник информации о сложных полимерных молекулах, исследование которых масс-спектрометрическим методом в условиях более низких температур и давлений может оказаться затруднительным. На ряде примеров показано, что особенно большие возможности открываются при совместной обработке результатов этих двух методов.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Л.Д.Поляченко, К.Назаров, О.Г.Поляченко. Тензметрическое изучение полимеризации паробразных галогенидов^с при малом содержании сложных молекул. -Ж.физич.химии, 1976, т.50, №8, с.2120.

2. О.Г.Поляченко, Г.П.Дудчик, В.И.Сонин, А.Махмадмуродов, Л.Д.Поляченко, К.Назаров. Летучесть и энергетика галогенидов элементов дополнительной подгруппы III группы и редкоземельных элементов. - XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (рефераты докладов и сообщений), 1975, т. I, с.70, "Наука", М.

3. Л.Д.Поляченко, К.Назаров, Г.П.Дудчик, О.Г.Поляченко. Термодинамические свойства хлористого скандия, найденные статическим тензметрическим методом в условиях развитой реакции с кварцем. - Седьмая Всесоюзная конференция по калориметрии (расширенные тезисы докладов), 1977, т.2, с.309, Черноголовка.

4. Л.Д.Поляченко, К.Назаров, О.Г.Поляченко. Тензметрическое исследование полимеризации паробразной хлористой и бромистой меди. -Ж.физич.химии, 1977, т.51, №2, с.540.

5. Л.Д.Поляченко, К.Назаров, О.Г.Поляченко. Тензметрическое исследование трихлорида рения. -Ж.физич.химии, 1977, т.51, №2, с.540.

6. Л.Д.Поляченко, Г.П.Дудчик, К.Назаров, О.Г.Поляченко. Тензметрическое исследование трихлорида скандия. - Изв.АН БССР, сер.химич.наук, 1977, №3, с.113.

7. Л.Д.Поляченко, К.Назаров, Н.В.Галицкий. Образование и устойчивость оксихлоридов олова (II). В об."Химия и хим. технология, 1975, вып.9, с.9. Издательство "Высшая школа", Минск.

Назаров Кувват

Тензиметрическое исследование полимеризации
некоторых пареообразных галогенидов

АТ 17268. Подписано в печать 4.XI.1977г. Формат 60x84 1/16.
Гираж 100 экз. Усл.печ.л. 0,9. Уч.-изд.л. 1,0. Заказ 768.
Бесплатно. Отпечатано на ротапринтере БТИ им.С.М.Кирова. Минок,
Свердлова, 13 .