АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

УДК 546.814'131:541.123

N.5743-83Dep
RJH 4B3013Dep - 1984

В.П. Соловьев, В.Ю. Григорьев, Г.М. Гаврилов

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ХЛОРИДА ОЛОВА(IV)

Черноголовка - 1983

Проанализированы известные данные по давлению пара жидкого хлорида олова (IV) и измерено его давление насыщенного пара статическим методом с использованием кварцевого манометра Бурдона в температурном интервале 290–370 К. Точность поддержания температуры ± 0,05 К, погрешность измерения давления ± 50 Па. Давление насыщенного пара жидкого $SnCl_4$ описывается уравнением $\lg P_{calc}$ (Па) = 20,7879 – 2470,0/T – 3,6311 $\lg$ T со стандартным отклонением S_f = 64 Па и уравнением $\lg P_{calc}$ (Па) = $\sum_{s=0}^{s=4} a_s F_s(x)$ с S_f = 46 Па, здесь a_0 = 4,0587, a_1 = – 0,7072, a_2 = – 0,0098, a_3 = – 0,0016, a_4 = 0,0004, $F_s(x)$ – полиномы Чебышева первого рода степени s от аргумента x = (2/T – 1/T_{min} – 1/T_{max})/(1/T_{min} – 1/T_{max}), где T – температура в К, T_{min} = 291,1 К, T_{max} = 367,9 К. Полученные уточненные величины давления пара, температуры кипения $T_{кип}$ = 386,0 ± 0,5 К, энтальпии испарения ΔH_v ($SnCl_4$, 298 К) = 39,69 ± 0,22, ΔH_v ($SnCl_4$, 386 К) = 37,67 ± 0,12 кДж/моль согласуются с известными данными.

В первой известной работе [1] давление пара жидкого хлорида олова (IV) измерено с помощью ртутного манометра в интервале температур 263,60 – 582,65 К. Результаты представлены по температуре с точностью ± 0,05 К, по давлению с точностью ± 7 Па. Полученные данные включены в справочные издания [2].

В работе [3], посвященной исследованию комплексов хло-

рида олова (IV), измерено давление пара $SnCl_4$ в температурном интервале 273,3 - 371,3 К; температура поддерживалась с точностью ± 0,1 К, давление измерялось стеклянным манометром с погрешностью ± 13 Па. В более узком интервале температур 282,8 - 370,2 К (значения температур представлены с точностью ± 0,1 К) давление пара определено эбулиоскопически [4].

Следует отметить, что данные [1,3,4] не отвечают указанной точности поддержания температуры и измерения давления.

В остальных работах не приведены исходные экспериментальные данные по давлению пара жидкого $SnCl_4$. Представление данных по давлению пара $SnCl_4$ в виде уравнения $\lg P = a_0 + a_1/T$ [5 - 8] недостаточно корректно.

Настоящая работа посвящена анализу имеющихся экспериментальных данных и исследованию равновесия жидкость - пар хлорида олова (IV) с целью уточнения данных по давлению насыщенного пара, энтальпии испарения и температуре кипения $SnCl_4$.

Экспериментальная часть.

Хлорид олова (IV) квалификации "Ч" после перегонки и отбора фракции с температурой кипения 386 ± 1 К подвергался очистке и загрузке в ампулы по методу [9], включающему дегазацию и 3 - 5 - кратную вакуумную перегонку вещества. Для повышения эффективности очистки использовались бессмазочные тефлоновые краны и стеклянные фильтры. Максимальное содержание примесей в газообразном $SnCl_4$, определенное

хроматографическим методом (хроматограф ЛХМ – 8 МД, детектор по теплопроводности, стеклянная колонка 140 х 0,3 см, 15 мас.% сквалана на хромосорбе В, температура колонки 382 К, расход гелия 60 мл/мин), не превышало 0,90 ± 0,32 мас.% (статистика Стьюдента, доверительная вероятность 0,95). Основной примесью являлся CCl_4.

Измерение давления пара проводилось на установке [10], оборудованной индуктивным датчиком давления и жидкостным термостатом с вакуумированной оболочкой. Датчик сконструирован на основе активного элемента (катушки индуктивности) промышленного датчика давления ДДА-10. Кварцевый манометр Бурдона с индуктивным датчиком позволял фиксировать изменение давления ± 1 Па при использовании индуктивного высокочастотного преобразователя ИВП-2. Абсолютное давление измерялось ртутным манометром МБП с чувствительностью ± 5 Па и пределом погрешности ± 50 Па. В показания манометра введены поправки: на неравномерность шкалы, на приведение к нормальному ускорению силы тяжести и на приведение показаний к температуре 293 К. Температура поддерживалась с точностью ± 0,05 К и измерялась ртутным термометром с точностью ± 0,05 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Экспериментальные результаты измерения давления насыщенного пара жидкого хлорида олова (IV) представлены в таблице 1.

Экспериментальные данные настоящей работы и ряда авторов [1,3,4] представлены в табл. 2 в виде уравнений:

$$\lg P_{calc}\,(\text{Па}) = a_0 + a_1 /T \quad , \qquad (I)$$

$$\lg P_{calc}\,(\text{Па}) = 10^{(a_0 + a_1 /T)} \quad , \qquad (2)$$

В этой таблице и далее

$$S_f = \sum_{i=1}^{n} d_i^2/(n-k) \quad , \qquad (3)$$

где S_f – стандартное отклонение, n – число экспериментальных точек, k – число коэффициентов в уравнении, $d_i = P_{calc} - P_i$, P_{calc} и P_i – расчетное и экспериментальное значения давления при температуре T_i. Коэффициенты уравнений (I), (2) и всех последующих уравнений получены методом наименьших квадратов с использованием вычислительных программ [II,I2] на языке FORTRAN. Значения весовой функции для всех точек приняты равными I.

Обработка экспериментальных данных по уравнению (I) приводит, как следует из табл. 2, к смещению оценок коэффициентов a_0 и a_1 в соответствии с теорией [I3,I4]. Все экспериментальные результаты, представленные в виде уравнения (2), на графике зависимости d_i от температуры имеют приблизительно одинаковый вид с выраженным минимумом (рис. I), что свидетельствует о неадекватности модели (2) [I5]. Поэтому экспериментальные данные были аппроксимированы функцией, аналогичной описанной в работе [I6]:

$$P_{calc}\,(\text{Па}) = 10^{\sum_{s=0}^{s=4} a_s F_s(x)} \quad , \qquad (4)$$

где $F_s(x)$ – полиномы Чебышева первого рода степени s от аргумента $x = (2/T - I/T_{min} - I/T_{max})/(I/T_{min} -$

Таблица I. Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (4) значения давления насыщенного пара жидкого хлорида олова (IV).

T,K	P_i,Па	P_{calc},Па	d_i,Па	T,K	P_i,Па	P_{calc},Па	d_i,Па
29I,I0	2227	2I90	-37	329,45	I4I46	I4I09	-37
29I,45	2252	2234	-I8	333,85	I6940	I6869	-7I
292,60	2405	2384	-2I	334,I0	I7090	I7039	-5I
297,85	3I32	3I85	53	338,75	20465	20448	-I7
298,70	3287	3333	46	339,35	20889	20925	36
302,45	4048	4059	II	343,85	24837	248II	-26
304,90	4606	460I	- 5	344,30	25I55	2523I	76
3I0,05	5993	5935	-58	347,I0	2794I	27974	33
3I0,55	6098	6080	-I8	347,40	28220	28282	62
3I3,75	7II9	7078	-4I	352,90	34475	34448	-27
3I4,25	7223	7245	22	353,55	35230	35246	I6
3I8,25	860I	8704	I03	357,45	40447	40365	-82
3I8,60	8795	8842	47	357,80	40906	40852	-54
3I8,65	8873	8862	-II	363,I5	4896I	48964	3
323,85	III63	III4I	-22	363,65	49758	49788	30
324,50	II472	II457	-I5	367,55	56645	56626	-I9
329,40	I4097	I4080	-I7	367,90	57274	57278	4

Таблица 2. Температурная зависимость давления насыщенного пара $SnCl_4$, представленная в виде уравнений (I) и (2).

Данные	Интервал температур, К	Уравнение (I)			Уравнение (2)		
		a_0	a_1	S_f, Па	a_0	a_1	S_f, Па
[I]	264–387	I0,25I	-20I6	2062	9,9I4	-I900	350
[3]	273–37I	I0,233	-2006	68I	I0,I69	-I985	478
[4]	283–370	I0,II2	-I969	493	9,989	-I926	223
Н.Р.[I)]	29I–368	I0,II7	-I968	405	9,992	-I925	I22
[6]	378–408	I0,I06	-I972				
[7]	358–4I8	9,672	-I807				
[8]	298–388	9,990	-I925				
[5]	296–382	9,722	-I825				

I) Н.Р. – Экспериментальные данные настоящей работы.

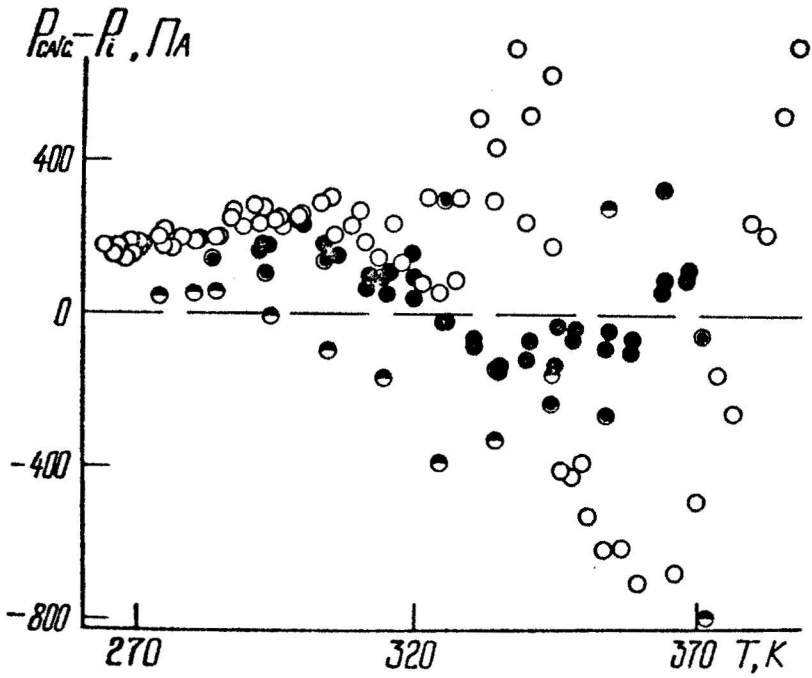

Рис.I. Зависимость $P_{calc}-P_i$ от температуры. Величины P_{calc} вычислены по уравнению (2) с численными значениями коэффициентов табл.2; ● – данные н.р., ○ – [I], ◐ – [3], ⊙ – [4].

Таблица 3. Температурная зависимость давления насыщенного пара $SnCl_4$, представленная в виде уравнения (4).

Данные	T_{max}, К	T_{min}, К	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	S_f
[I]	387,25	263,60	3,82I04	-I,20636	-0,020I3	0,00026	-0,00240	I98
[3]	37I,26	273,29	3,86449	-0,9573I	0,00I94	0,0I366	0,0I658	I95
[4]	370,I5	282,75	3,97I53	-0,8I742	-0,00002	0,00920	0,00547	I99
Н.Р.[I)]	367,90	29I,I0	4,05870	-0,70722	-0,00983	-0,00I58	0,00037	46

I) Н.Р. – Экспериментальные данные настоящей работы.

$- 1/T_{max}$), T_{max} и T_{min} – максимальная и минимальная температуры в эксперименте, a_s – расчетные коэффициенты уравнения, представленные в табл. 3.

Степень многочлена $\sum_{s=0} a_s F_s(x)$ подбиралась путем последовательного увеличения числа (S) полиномов Чебышева в уравнении (4) до прекращения уменьшения стандартного отклонения [15] .

Из табл. 3 следует, что экспериментальные данные [1,3,4] , описанные уравнением (4), имеют приблизительно одинаковое стандартное отклонение S_f = 200 Па; в настоящей работе S_f = 46 Па, величина которого свидетельствует по критерию Фишера об адекватности модели (4).

Экспериментальные значения давления не отклоняются от величин давления, рассчитанных по уравнению (4) с соответствующими коэффициентами (табл. 3), более, чем на 14,8% в работе [1] (максимальное отклонение по давлению $|d_i|_{max}$ = = 663 Па), на 12,6% (304 Па) – [3] , на 7,8% (265 Па) – [4], на 1,7% (103 Па) в настоящей работе (рис. 2).

Величины давлений, рассчитанные по уравнению (4) с коэффициентами a_s , соответствующими экспериментальным данным настоящей работы, согласуются с данными [3,4] в пределах 4–5% (максимальное отклонение по давлению $|d_i|_{max}$ = = 3316 Па [3] , 865 Па [4]), значения давлений [1] не отклоняются более, чем на 10,4% (максимальное отклонение по давлению 3769 Па), (рис. 3).

Путем экстраполяции уравнения (4) на 15–20 К вычислена нормальная температура кипения ($T_{кип}$) $SnCl_4$. По данным

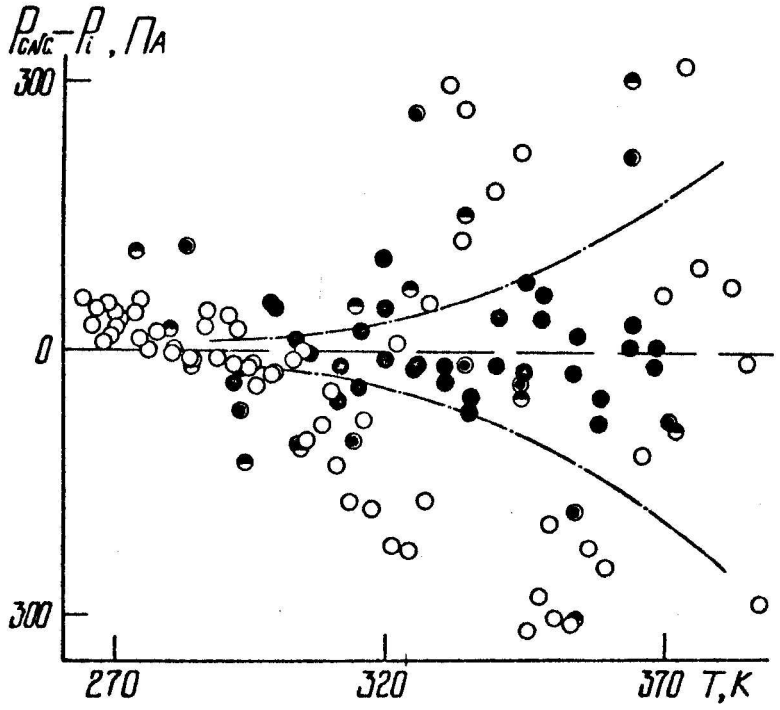

Рис.2. Зависимость $P_{calc} - P_i$ от температуры. Величины P_{calc} вычислены по уравнению (4) с численными значениями коэффициентов табл.3; ● - данные н.р., ○-[1], ⊖-[3], ◉-[4]. Штрихпунктирная линия отражает изменение P_{calc} настоящей работы при изменении температуры на ±0,1К.

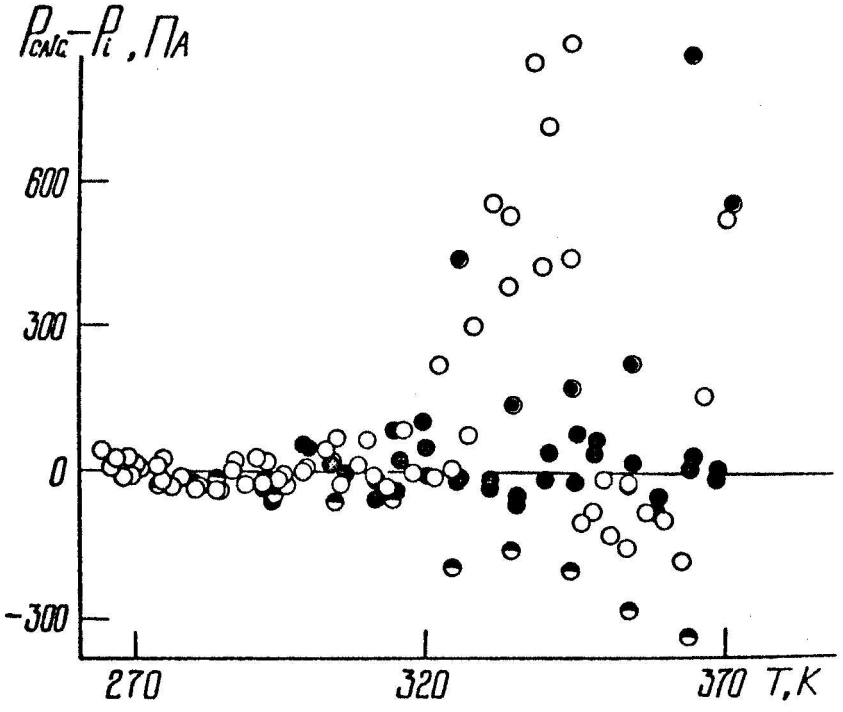

Рис.3. Зависимость $P_{calc} - P_i$ от температуры. Величины P_{calc} вычислены по уравнению (4) с численными значениями коэффициентов настоящей работы; ● - данные н.р., ○-[1], ⊖-[3], ◉-[4].

[3,4] получаются несколько заниженные значения $T_{кип}$, соответственно 381,5 К и 385,4 К. Результаты [3,4], представленные через полиномы Чебышева, не отражают также температурной зависимости энтальпии испарения $SnCl_4$. По данным [1] и настоящей работы значения $T_{кип}$ близки и составляют 387,3 и 386,0 ± 0,5 К. Значения энтальпий испарения хлорида олова (IV): ΔH_v (298,15 К) = 39,69 ± 0,22 кДж/моль, ΔH_v (386 К) = 37,67 ± 0,12 кДж/моль – по данным настоящей работы, ΔH_v (298,15 К) = 38,56 кДж/моль, ΔH_v (387,3 К) = 34,29 кДж/моль – по данным [1]. Погрешность энтальпии испарения вычислялась по методу [17], исходя из соотношения (4) и в предположении, что систематическая ошибка в измерении температуры может достигать 0,5 К. Полученная в настоящей работе величина энтальпии испарения хлорида олова (IV) ΔH_v ($SnCl_4$, 298 К) = 39,69 ± 0,22 кДж/моль хорошо согласуется со справочными данными: ΔH_v ($SnCl_4$, 298 К) = 39,75 ± 1,67 кДж/моль [18], 38,91 ± 1,25 кДж/моль [8].

ЛИТЕРАТУРА

I. Young S. J.Chem.Soc.,I89I,V.59,p.9II-936.

2. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, S.N.46,t.Cl-Weinheim: Verlag Chemie,GMBH,I972,S.283-286.

3. Hieber W., Reindl E. Z.Elektrochem.,I940,B.46,S.559-570.

4. Усанович М.,Дембицкий А. Ж.общей химии,I959,т.29,№6, с.I77I-I78I.

5. Kabesh A.,Nyholm R.S. J.Chem.Soc.,I95I,P.III,p.3245-3252.

6. Нисельсон Л.А.,Лапидус И.И.,Голубков Ю.В.,Могучева В.В. Ж.неорг.химии,I967,т.I2,№7,с.I952-I955.

7. Нисельсон Л.А.,Соколова Т.Д.,Голубков Ю.В. Ж.прикладн. химии,I974,т.47,вып.3,с.543-545.

8. Kubaschewski O., Evans E.L.,Alcock C.B. Metallurgical Thermochemistry. 4 Auflage. - London: Pergamon Press, I967,p.4I7.

9. Schäfer H.,Nickl J. Z.anorg.allgem.Chem.,I953,B.274, S.250-264.

I0. Севастьянов В.Г.,Соловьёв В.П.,Филатова И.С. Ж.физ. химии,I980,т.54,№6,с.I6I5-I6I8.

II. Форсайт Дж.,Малькольм М.,Моулер К. Машинные методы математических вычислений./Пер.с англ. - М.: Мир,I980, 280с.,илл.,с.249.

I2. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование./ Пер.с англ. - М.: Мир,I975,534с.,илл.,с.498.

I3. Айвазян С.А. Статистическое исследование зависимостей.- М.: Металлургия,I968,227с.,илл.,с.I72.

I4. Математика в химической термодинамике./Под ред. Коковина Г.А. - Новосибирск: Наука,I980,I93с.,илл.,с.94,98.

I5. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. - М.: Мир,I980, 456с.,илл.,с.I62,2I2.

I6. Ambrose D.,Lawrenson I.J.,Sprake C.H.S. J.Chem.Thermodynamics,I975,V.7,N.I2,p.II73-II76.

I7. A report of IUPAC Commission I.2 on Thermodynamics. J.Chem.Thermodynamics,I98I,V.I3,N.7,p.603-622.

I8. Термические константы веществ./Под ред. Глушко В.П., вып.4,ч.I. - М.: ВИНИТИ,I970,с.455.