

УДК 546.814'131'212:541.123

**СОЛОВЬЕВ В. П., ГРИГОРЬЕВ В. Ю., ГАВРИЛОВ Г. М.,  
ЕВДОКИМОВ В. И.**

**РАВНОВЕСИЕ КОНДЕНСИРОВАННАЯ ФАЗА — ГАЗ В СИСТЕМЕ  
ТЕТРАХЛОРИД ОЛОВА — ВОДА**

Тензиметрическим методом исследовано равновесие конденсированная фаза — газ в системе  $\text{SnCl}_4$  —  $\text{H}_2\text{O}$ . В интервале температур 340—470 К при давлениях до 100 кПа газовая фаза содержит оба компонента. В области существования расплава с  $N_{\text{H}_2\text{O}} < 0,90$  при температурах 340—420 К тетрахлорид олова медленно гидролизуется.

Тетрахлорид олова соединяется с водой с образованием гидратов различного состава, в которых  $\text{SnCl}_4$  может частично или полностью подвергаться гидролизу [1, 2]. В вопросе о существовании гидратов  $\text{SnCl}_4$  до настоящего времени нет полной определенности, несмотря на то что проведенные исследования в этой области достаточно обширны. В литературе описаны кристаллогидраты  $\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n=2, 3, 4, 5, 6, 8$  [3], при этом существование гексагидрата представляется сомнительным. В [4] указываются области стабильности гидратов в соприкосновении с насыщенным водным раствором тетрахлорида олова.

В представленной работе исследовано тензиметрическим методом равновесие конденсированная фаза — газ в системе  $\text{SnCl}_4$  —  $\text{H}_2\text{O}$  с целью определения степени гидролиза тетрахлорида олова и состава конденсированной фазы.

Методики очистки реагентов, газохроматографического определения чистоты  $\text{SnCl}_4$  и загрузки  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в стеклянные ампулы изложены ранее [5]. Для исследования равновесия с участием газовой фазы в системе  $\text{SnCl}_4$  —  $\text{H}_2\text{O}$  использована тензиметрическая установка измерения общего давления в герметичной кварцевой или стеклянной камере постоянного объема ~100 мл [5, 6].

В тензиметрическом методе исследования применены два подхода:

а) В первом случае брали малые количества  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (по 20—200 мг) для полного перехода всех реагентов в газовую фазу при давлениях ниже 100 кПа. Конструкция реакционной камеры позволяла вскрыть в вакууме ~1 Па ампулу с  $\text{SnCl}_4$ , измерить давление его насыщенного и ненасыщенного пара, вновь сконденсировать  $\text{SnCl}_4$  в ампулу и запаять. Аналогично измерялось давление пара воды. Затем вновь вскрывалась ампула с тетрахлоридом олова и наблюдалось взаимодействие его паров с жидкой водой и ее парами при 300 К. После установления равновесия снимались зависимости изменения давления от температуры в интервале 291,3—465,1 К и исходных мольных отношениях  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SnCl}_4)$  от 1,7 до 13,7.

б) Во втором случае брали большие количества  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (по 4—6 г) для того, чтобы можно было пренебречь изменением состава конденсированной фазы вследствие испарения в камере манометра. В вакууме (~ $10^{-1}$  Па) в камеру конденсировалось известное количество  $\text{SnCl}_4$ , а затем в нее порциями из калиброванного объема при температуре  $298 \pm 0,2$  К через бессмазочный тефлоновый кран путем переконденсации добавлялась вода на охлажденный до ~100 К тетрахлорид олова. Это позволяло с погрешностью ±0,02 мольной доли определить состав конденсированной фазы; давление газовой фазы измерялось с погрешностью ±50 Па.

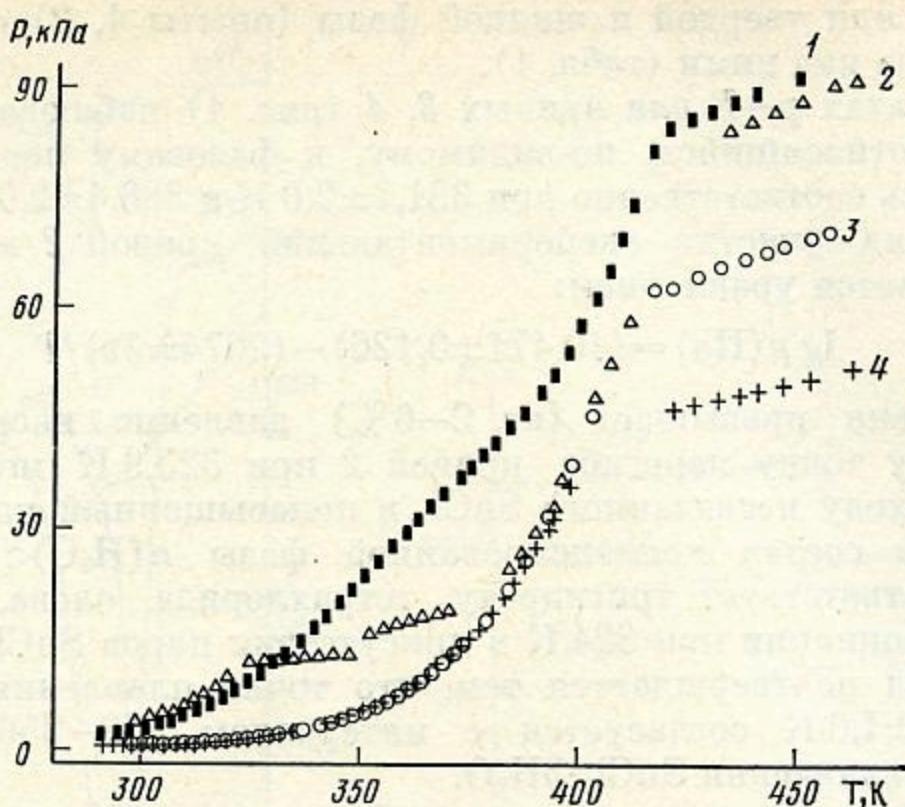


Рис. 1. Зависимость давления пара от температуры для процесса:  $(\text{SnCl}_4 + n\text{H}_2\text{O})$  кр., ж.  $\rightleftharpoons$   $(\text{SnCl}_4 + m\text{H}_2\text{O})$  г.  
1–4 – номера опытов с численными характеристиками, приведенными в табл. 1

Изотермы давления в зависимости от состава конденсированной фазы  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SnCl}_4)$  изучены при фиксированных температурах 288,15; 293,15; 298,15 К ( $\pm 0,2$  К).

ИК спектры твердых образцов получены на спектрофотометре UR-20 в среде вазелинового масла между пластинаами КВг. Термический анализ выполняли на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей в интервале 298–543 К в среде аргона при скорости нагрева 6 К/мин. Термодинамические расчеты, основанные на использовании баланса масс, закона Дальтона и закона действующих масс [7–9] и вычислительных программ для решения систем нелинейных алгебраических уравнений на языке FORTRAN IV [10–12], проведены на ЭВМ БЭСМ-6.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости  $p=f(T)$  для равновесия конденсированная фаза – газ в системе  $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$  представлены на рис. 1 и в табл. 1.

При взаимодействии газообразного  $\text{SnCl}_4$  с жидким водой и ее парами при комнатной температуре наблюдалось образование твердой фазы

Таблица 1

Исходные количества  $n_1 \text{SnCl}_4$  и  $n_2 \text{H}_2\text{O}$ , их соотношение, объем  $V$  реакционной камеры манометра и измеренные значения давления  $p$

	Номера опыта			
	1	2	3	4
$n_1$ , мкмоль	148,8±2,1	843,3±11,8	334,3±4,7	316,0±4,4
$n_2$ , мкмоль	2044,0±28,6	1415,0±19,8	1456,7±20,4	994,8±13,9
$n_2/n_1$	13,74±0,27	1,68±0,03	4,36±0,09	3,15±0,06
$V$ , см <sup>3</sup>	91,9±0,5	92,9±0,5	96,1±0,5	95,0±0,5
$p$ *, Па, при 298,1 К	2190	3160	726	391
303,1 К	2930	4362	811	483
313,1 К	5010	7028	1080	717
323,1 К	8140	11 000	1600	1225
333,1 К	12 700	12 240	2264	2100
343,1 К	18 065	12 890	3764	4040

\* Погрешность измерения давления ±50 Па, температуры — ±0,25 К.

(опыты 3, 4) или твердой и жидкой фазы (опыты 1, 2) с определенным давлением пара над ними (табл. 1).

В координатах  $p-T$  для кривых 3, 4 (рис. 1) наблюдается излом при  $312,4 \pm 2,0$  К, относящийся, по-видимому, к фазовому переходу; твердая фаза плавилась соответственно при  $331,7 \pm 2,0$  К и  $338,4 \pm 2,0$  К.

Давление на участке экспериментальной кривой 2 в области 298–324 К описывается уравнением:

$$\lg p(\text{Па}) = (10,471 \pm 0,126) - (2074 \pm 39)/T \quad (1)$$

и незначительно превышает (на 0–6 %) давление насыщенного пара  $\text{SnCl}_4$ , поэтому точку перегиба кривой 2 при 323,9 К можно отнести к полному переходу несвязанного  $\text{SnCl}_4$  в ненасыщенный пар, что позволяет определить состав конденсированной фазы  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SnCl}_4) = 3,1 \pm \pm 0,1$ . Это соответствует тригидрату тетрахлорида олова, для которого давление диссоциации при 324 К в присутствии паров  $\text{SnCl}_4$  равно 700 Па. Данный вывод подтверждается тем, что точка плавления твердой фазы в опыте  $352,6 \pm 1,0$  К согласуется с интервалом 353–356 К, указанным [1, 4, 13] для плавления  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Неожиданным является то, что в области от ~390 до ~420 К кривые 2–4 практически совпадают (рис. 1) и могут быть описаны общим уравнением:

$$\lg p(\text{Па}) = (10,494 \pm 0,323) - (2361 \pm 128)/T \quad (2)$$

Можно предполагать, что в этом случае система  $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$  является моновариантной. Однако это предположение опровергается опытами по перегонке расплава, во время которых было зафиксировано образование только двух фаз – жидкой и газообразной. То что температура кипения  $430,2 \pm 2,5$  К, полученная экстраполяцией уравнения (2) до давления 101,325 кПа (1 атм) совпадает с температурой кипения 433 К, полученной из дериватографических данных для образца исходного состава ( $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) (рис. 2), позволяет в качестве одного из наиболее приемлемых объяснений наблюдаемого явления считать образование в системе в интервале 390–430 К отрицательного азеотропа приблизительного состава  $N_{\text{H}_2\text{O}} = 0,75$ . В пользу этого свидетельствует тот факт, что в системе в области существования равновесия расплав – пар давление значительно ниже рассчитанного по закону Рауля. Следует подчеркнуть, что в закрытой системе в общем случае при образовании азеотропа кривые 2–4 не должны совпадать. По-видимому, близость исходных составов (суммарное содержание  $N_{\text{H}_2\text{O}} = 0,63–0,81$ ) к составу азеотропа обуславливает совпадение давлений при 390–430 К в пределах точности эксперимента.

Все политетмы давления в системе  $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 1) обратимы, однако выше 343–353 К кривые  $p=f(T)$  испытывают после каждого 5–7-часового цикла нагревания до 470 К положительный сдвиг по оси давления на 100–200 Па, что может быть объяснено частичным гидролизом  $\text{SnCl}_4$  в жидкой фазе (расплаве), поскольку этот сдвиг не наблюдается до плавления и после полного перехода компонентов в газовую фазу.

Данные дериватографического анализа подтверждают, что после испарения основной массы вещества до 430–440 К масса остатка при дальнейшем нагревании практически не менялась и составляла 4–6 % от первоначальной.

ИК спектр остатка (полосы поглощения с максимумами при  $560 \text{ см}^{-1}$ ,  $1660 \text{ см}^{-1}$  и широкая полоса в области  $2500–3000 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3400 \text{ см}^{-1}$ ) совпадали с ИК спектром гидратированного диоксида олова, полученного нагреванием металлического олова с конц.  $\text{HNO}_3$  (для  $\text{SnO}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O} - 570,1630$  и  $3400–3460 \text{ см}^{-1}$  [14]). Таким образом, остаток представлял собой  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \approx 2$ ) – продукт гидролизованного на 7,5–11,3 масс. % тетрахлорида олова.

Изотермические диаграммы состав – давление при температурах 288,15; 293,15; 298,15 К представлены на рис. 3, численные величины даны в табл. 2.

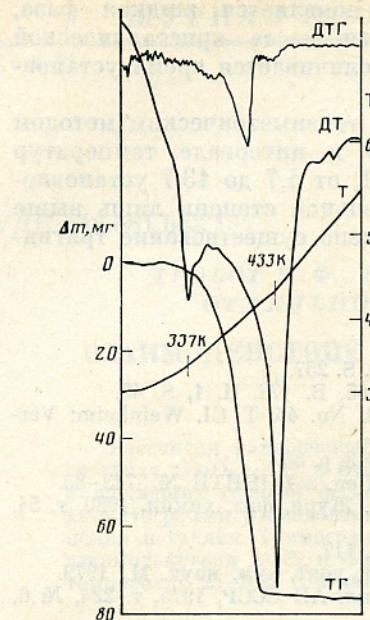


Рис. 2

Рис. 2. Дериватограмма твердого образца состава  $\text{SnCl}_4+5\text{H}_2\text{O}$  в среде аргона. Масса образца 80 мг, скорость нагрева 6 град/мин. Т – температурная кривая, ДТ – дифференциальная термическая кривая, ТГ – термогравиметрическая кривая, ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая

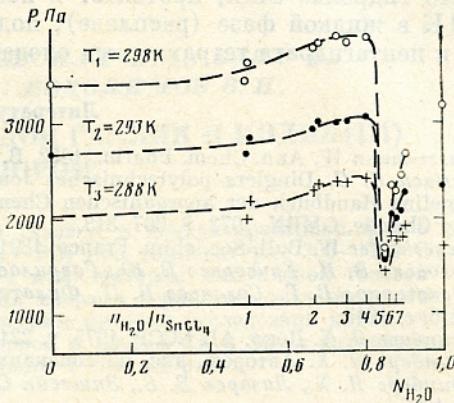


Рис. 3

Рис. 3. Диаграммы состав – давление для системы  $(\text{SnCl}_4+\text{H}_2\text{O})$  при трех фиксированных температурах

В области составов  $0 < N_{\text{H}_2\text{O}} < 0,85 \pm 0,02$  (рис. 3) в равновесии находятся 3 фазы – газовая, жидккая и кристаллическая, при этом с увеличением мольной доли воды до  $N_{\text{H}_2\text{O}}=0,80$  давление газовой фазы возрастает (табл. 2).

Минимальное давление в системе зафиксировано при  $N_{\text{H}_2\text{O}}=0,85 \pm 0,02$  для всех температур, при этом жидккая фаза отсутствует, а состав кристаллического вещества отвечает брутто-формуле  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Предварительно было установлено, что вещество такого состава нерастворимо в жидком  $\text{SnCl}_4$ , но хорошо растворимо в воде. Следовательно, в области составов  $0 < N_{\text{H}_2\text{O}} < 0,85$  жидккая фаза представляет собой тетрахлорид олова, а кристаллическая – пентагидрат тетрахлорида олова.

Таблица 2

**Зависимость давления пара в системе  $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$  от состава конденсированной фазы и температуры**

Состав $N_{\text{H}_2\text{O}}$	Давление, Па			Состав $N_{\text{H}_2\text{O}}$	Давление, Па		
	288,15 К	293,15 К	298,15 К		288,15 К	293,15 К	298,15 К
0,00	2040	2670	3400	0,80	2415	3050	3860
0,49 *	1990	2670	3420	0,85	1440	1550	1680
0,50	2180	2830	3610	0,86	1800	2040	2335
0,66	2290	2925	3770	0,88	1760	2000	2290
0,68	2360	3000	3810	0,89	1810	2070	2440
0,72	2375	3000	3880	0,90	1920	2270	2675
0,75	2375	3010	3810	1,00	1700	2340	3170

\* Погрешность определения состава  $\pm 0,02$  мольной доли.

В области составов  $0,85 < N_{\text{H}_2\text{O}} < 1$  вновь появляется жидкая фаза, с увеличением содержания воды уменьшается масса кристаллической фазы, на 100–300 Па возрастает давление, увеличивается время установления стационарного давления.

Таким образом, в результате исследования тензиметрическим методом фазового равновесия в системе  $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 290–470 К и мольных соотношений  $\text{H}_2\text{O} : \text{SnCl}_4$  от 1,7 до 13,7 установлено, что гидролиз  $\text{SnCl}_4$  протекает в незначительной степени лишь выше ~350 К в жидкой фазе (расплаве); подтверждено существование тригидрата и пентагидрата тетрахлорида олова.

### Литература

1. Gasselmann W. Ann. Chem. Pharm., 1852. B. 83, N. 3, S. 257.
2. Gerlach G. G. Dinglers polytechnisches Journal, 1865, B. 178, N. 1, S. 49.
3. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. Nu. 46, T. Cl. Weinheim: Verlag Chemie, GMBN, 1972, S. 307, 313.
4. Meyerhoffer W. Bull. Soc. chim. France, 1891, v. 6, № 3, p. 85.
5. Соловьев В. П., Григорьев В. Ю., Гаврилов Г. М. Деп. в ВИНИТИ № 5743–83.
6. Севастьянов В. Г., Соловьев В. П., Филатова Л. С. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 6, с. 1615.
7. Гринберг Я. Х. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 1, с. 117.
8. Гринберг Я. Х. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М., 1979.
9. Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б., Эпштейн С. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 6, с. 1345.
10. Химмельбау Д. Прикладное нелинейное программирование. Пер. с англ. М.: Мир, с. 534.
11. Inserti S., Parissi V., Zirilli F. SIAM. J. Numer. Anal., 1979, v. 16, № 5, p. 779.
12. Inserti S., Zirilli F., Parissi V. Computer J., 1981, v. 24, № 1, p. 87.
13. Delvin T. R. E., Pepper D. C. Cationic Polymerization and Related Complexes/Ed. Plesh P. H. Cambridge: W. Heffer Sons Ltd, 1953, p. 21.
14. Lepatey M., Santereau J., Bloch J. M. Compt. rend., 1971, t. 273, s. C., № 13, p. 755.

Поступила в редакцию  
20.VIII.1984