

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С. ОСИМИ**

РУЗМАТОВА Гульноз Камоловна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ГИДРОФТОРИДОВ S-ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:
доктор химических наук,
член.-корр. АН РТ
профессор **А.Б. Бадалов**

Душанбе – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ, СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (обзор литературы)	9
1.1. Свойства и характеристика неводного растворителя – фтористого водорода.....	10
1.2. Синтез и общая характеристика гидрофторидов элементов I и II групп.....	12
1.3. Строение и физико-химические свойства гидрофторидов элементов I и II групп.....	19
1.4. Термическое разложение гидрофторидных соединений элементов I и II групп.....	22
1.5. Термодинамические характеристики гидрофторидов элементов I и II групп.....	25
1.6. Заключение по обзору литературы и задачи работы.....	29
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ГИДРОФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	31
2.1. Получение и анализ гидрофторидов лития, натрия и калия.....	31
2.2. Особенности работы с гидрофторидами.....	33
2.3. Методы исследования.....	34
2.3.1. Калориметрическая установка	35
2.3.2. Обработка результатов калориметрических экспериментов.....	43
2.3.3. Метод тензиметрии с мембранным нуль-манометром.....	46
2.3.4. Подготовка тензиметрических опытов и техника заполнения мембранной камеры.....	50
2.3.5. Обработка результатов тензиметрических опытов.....	52

ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОФТОРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ

I ГРУППЫ	55
3.1. Термическое разложение гидрофторидов элементов I группы.....	55
3.1.1. Термическое разложение гидрофторидов лития.....	56
3.1.2. Термическое разложение гидрофторидов натрия.....	67
3.1.3. Термическое разложение гидрофторидов калия.....	71
3.2. Процесс взаимодействия карбонатов элементов IA подгруппы с растворами плавиковой кислоты.....	78
3.2.1. Взаимодействие карбоната лития с растворами плавиковой кислоты.....	79
3.2.2. Взаимодействие карбоната натрия с растворами плавиковой кислоты.....	87
3.2.3. Взаимодействие карбоната калия с растворами плавиковой кислоты.....	92
3.3. Термодинамические характеристики гидрофторидов лития, натрия и калия.....	97
3.4. Термодинамические характеристики гидрофторидов элементов I группы.....	100
3.5. Сравнительный анализ термической устойчивости и термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I и II групп.....	110
ВЫВОДЫ	114
ЛИТЕРАТУРА	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Фтор и фторсодержащие соединения являются важными компонентами в современной химии, а также представляют интерес для техники и химической технологии. Это связано с тем, что запасы фторсодержащих минералов широко распространены, а атом фтора имеет уникальное электронное строение, а также химические свойства, представляющие огромный интерес. Фторсодержащие соединения нашли широкое применение в цветной и чёрной металлургии, атомной энергетике. Соединения фтора также используют, как окислители ракетного топлива; в химических источниках энергии - как электролиты и аноды; в медико-биологической и оптической промышленности – для изготовления чувствительных элементов дозиметрических приборов, люминофоров, различных видов лазеров. В настоящее время химия фторидов получила широкое развитие – исследуются строение, свойства, реакционные способности атомарного, ионизированного фтора, высокотемпературных фторсодержащих и фторорганических соединений, соединений фтора с бором, колебательно-возбужденных эксимерных фторидов, гидрофторид-анионов.

Так как фтор и его соединения в жизни современной цивилизации играют значительную роль, одними из основных проблем являются проблемы экологии и защиты окружающей среды от воздействия соединений, содержащих фтор.

Также в современной химии является чрезвычайно важным изучение процессов, протекающих при взаимодействии растворенных веществ с неводными растворителями, с получением полезных продуктов. В связи с этим особую актуальность приобретает проблема исследования свойств различных соединений фтора, в том числе и гидрофторидов, количество которых составляет несколько тысяч.

В настоящей работе проведены исследования по изучению термодинамических свойств и термической устойчивости гидрофторидов лития, натрия и калия, проведению сравнительного анализа термических и термодинамических характеристик гидрофторидов s-элементов Таблицы химических элементов Д.И. Менделеева.

леева. В литературных источниках данные сведения носят отрывочный характер или отсутствуют, не позволяя проводить системный анализ физико-химических свойств гидрофторидов щелочных металлов (ЩМ) и установить закономерности их изменения в пределах подгруппы.

Цель исследования.

Целью работы является разработка оптимальных условий получения, исследование термической устойчивости, определение характера и температурного интервала процесса термического разложения и термодинамических характеристик гидрофторидов лития, натрия, калия разных составов. Расчёт аналогичных характеристик более тяжёлых элементов I группы. Проведение сравнительного анализа физико-химических и термодинамических свойств гидрофторидов s-элементов и выявление закономерности их изменения, как в пределах подгрупп, так и между I и II группами.

Основные задачи работы:

- получение гидрофторидов лития, натрия и калия;
- изучение термической устойчивости гидрофторидов лития, натрия и калия, определение характера, интервала температур протекания и термодинамических характеристик процесса их термического разложения;
- определение термодинамических характеристик гидрофторидов лития, натрия и калия, проведение системного анализа термодинамических характеристик гидрофторидов щелочных металлов, а также выявление закономерности изменения термодинамических свойств этих соединений в пределах подгруппы;
- проведение сравнительного анализа изменения физико-химических и термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I и II групп.

Научная новизна.

Определены оптимальные условия и энтальпия процесса получения гидрофторидов лития, натрия и калия, дигидрофторидов натрия, калия и тетрагидрофторида калия взаимодействием их карбонатов с растворами плавиковой кислоты различной концентрации.

Изучена термическая устойчивость, определены термодинамические харак-

теристики при протекании термического разложения этих соединений, характер и химическая схема процесса, а также температуры протекания процесса.

Для гидрофторидов лития, натрия, калия, дигидрофторидов натрия, калия и тетрагидрофторидов калия найдены термодинамические характеристики, на основании которых с использованием полуэмпирического метода сравнительного расчета для гидрофторидов всех щелочных металлов найдены термодинамические характеристики.

Для гидрофторидов щелочных металлов найдены зависимости изменения термодинамических характеристик в пределах группы. Показано, что с увеличением порядкового номера ЩМ повышается термическая и термодинамическая устойчивость среди сходных гидрофторидов I и II групп.

Практическая значимость работы.

Сведения, полученные о термодинамических свойствах и термической устойчивости гидрофторидов лития, натрия и калия будут способствовать более широкому, научно обоснованному применению этих соединений в современных областях техники и технологии. Определённые термодинамические характеристики гидрофторидов представляют справочный материал и пополнят банк термодинамических величин новыми данными. Результаты данной работы используются и могут быть применены в научных исследованиях и в учебном процессе (Таджикском национальном университете, Таджикском техническом университете, Институте химии АН Республики Таджикистан и других).

Положения, выносимые на защиту:

- условия и энтальпия процесса получения гидрофторидов лития, натрия и калия взаимодействием их карбонатов с растворами плавиковой кислоты, зависимость состава гидрофторидов от концентрации кислоты;
- термическая устойчивость гидрофторидов составов $MH_nF_{(n+1)}$ ($n=1, 2$ и 4), температурный интервал, химическая схема и термодинамические характеристики при их термическом разложении;
- полученные по результатам экспериментов термодинамические характеристики гидрофторидов, и на их основе рассчитанные величины термодинамиче-

ских свойств гидрофторидов всех элементов I группы;

- установленные закономерности изменения термических и термодинамических свойств сходных составов в зависимости от природы катионов металлов в пределах I группы, также между I и II группами.

Апробация работы.

Основные разделы диссертационной работы доложены и обсуждены на:

- **международных** научных конференциях и школах: «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, ТТУ, 2008); «Химическая термодинамика в России» - XVII (Казань, 2009), - XVIII (Самара, 2011), - XIX (Москва, 2013); «Химия координационных соединений» - XXV (Россия, Суздаль, 2011); «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений» (Душанбе, ТНУ, 2011); «Перспективы науки и техники» (Прага, 2011); «Международная теплофизическая школа» (Душанбе, 2012, 2016); «Термический анализ и калориметрия» (Россия, СПбПУ, 2016); XVI Международной научной конференции «Химия и инженерная экология» (Казань, 2015; Душанбе, ТНУ, 2017).

- **республиканских** научных конференциях: «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, ТТУ, 2009 и 2011); «Химия: исследование, преподавание и технология», посвященной «Году образования и технических знаний» (Душанбе, ТНУ, 2010, 2011);

- научных семинарах факультета химической технологии и металлургии и научно-отчетных конференциях профессорско-преподавательского состава Таджикского технического университета (Душанбе, 2006-2016 гг.).

Публикации.

Основные результаты работы опубликованы в 54 научных работах, в том числе 9 статьях в рецензируемых журналах, вошедших в реестр ВАК-а при Президенте Республики Таджикистан и в материалах 45 международных и республиканских конференций и семинаров.

Личный вклад автора заключается в анализе и обобщении литературных сведений, постановке цели и способов решения поставленных в работе задач, в

подготовке и проведении экспериментальных исследований, обработке, анализе и публикации полученных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Объем и структура диссертации.

Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 125 страницах компьютерного набора и состоит из введения, трёх глав, заключения, общих выводов и списка использованной литературы. Работа иллюстрирована 29 рисунками и содержит 47 таблиц. Список литературы состоит из 144 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Многогранность химии фтора связана с его особым электронным строением, ограниченностью валентных возможностей и высокой окислительной способностью атома фтора. Фтор является единственным химическим элементом, способным к образованию бинарных устойчивых соединений с максимальным координационным числом типа RF_n , где $n = 4-7$ (BiF_5 , SF_6 , IF_7 , O_5F_7) и взаимодействию с инертными газами. Высокая донорная способность фторид-аниона позволяет ему входить во внутреннюю координационную сферу комплексообразователей и стабилизировать высшие степени окисления многих переходных и редкоземельных металлов [1-7].

На данном этапе развития химии фтора особое фундаментально-прикладное значение имеют следующие проблемы:

- исследование физико-химических и термодинамических свойств фтора - ионизированного и атомарного, гидрофторид-анионов, возбуждённых колебаниями эксимерных фторидов, технологических свойств высокотемпературных фторорганических соединений [8-10];

- исследование процесса растворения и продуктов взаимодействия с растворителями, в частности, с фтороводородной кислотой и другими фторсодержащими соединениями. По мере широкого применения фтора и фторсодержащих соединений, соответственно, возрастает опасность вредных воздействий их отходов на окружающую среду. Поэтому в современной цивилизации важна роль полного и всеобщего фторного мониторинга [1-3, 8-18].

Химия неорганических фторидов насчитывает несколько тысяч соединений, широко применяющихся в различных областях современной техники и технологии. Особенно бурное развитие она получила в связи с разделением изотопов урана и других полиизотопных химических элементов, с получением особых стёкол и других материалов для космической промышленности, с разработкой высокоселективных катализаторов на основе фтороборатов в тонком органическом синтезе, при изготовлении лазеров, люминофоров и высокочувствительных дозиметрических приборов.

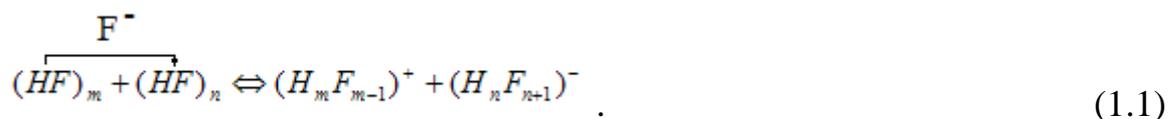
1.1. Свойства и характеристика неводного растворителя – фтористого водорода

В современной химии процесс синтеза многих сложных соединений высшего порядка проводится в неводных или смешанных с водой растворителях. Индивидуальные особенности кристаллического строения молекул неводных растворителей, воды и растворяемого вещества способствуют протеканию процессов сольватации, гидролиза и комплексообразования. Применение неводных растворителей способствует разработке способов синтеза, очистке и разделению многих веществ, изотопов и других технологических процессов, которые невозможно проводить в водных средах. Успешное применение неводных и смешанных растворителей в практических целях возможно лишь при всестороннем теоретическом изучении и обосновании процесса взаимодействия растворителя с растворяемым веществом, продуктов взаимодействия с растворителем [1-3, 19-38].

В химии фторидных соединений решающее значение имеет фтористый водород – как неводный растворитель и основной компонент химической системы. Имеющиеся сведения о физико-химических свойствах галогеноводородов, в том числе фторида водорода, свидетельствуют об идентичности не поделённых электронных пар в молекулах этих соединений. Считается, что молекула HF образуется в результате sp^3 -гибридизации атома фтора. Только на одной вершине тетраэдра атом водорода связан с атомом фтора σ -связью, а остальные три вершины образованы одинаковыми гибридными орбиталями. Об этом свидетельствуют прочность ковалентной связи ($E_{HF}=565,7\pm 1,3$ кДж/моль) и идентичность не поделённых электронных пар атома фтора.

Во всех трёх агрегатных состояниях фтористый водород находится в ассоциированном виде. Образование ассоциатов обусловлено большим электрическим моментом диполя ($\mu=0,64\cdot 10^{-29}$ Кл·м [2, 31-33] молекулы HF) и прочными водородными связями между молекулами ($E=83$ кДж/моль) [30-41]. Газообразные ассоциаты фтористого водорода существуют в линейных, зигзагообразных и циклических полимерах [33-45].

В жидком фтористом водороде имеет место гетеролитический процесс ассоциатов самоионизации [45,46] по схеме:



В работах [42, 43] указывается о возможности образования ионов в результате переноса протонов.

В растворах фтористого водорода процессу электролитической диссоциации подвергается в основном сам растворитель – фтористый водород, а не растворённое вещество [22, 26, 45, 47]. Происходит переход протона от растворителя к растворённому веществу.

Для достижения цели диссертационной работы необходимо изучить термодинамические свойства фторида водорода, а также его растворов в воде. При проведении термодинамических расчётов для фторидных систем основными базовыми величинами считаются термодинамические свойства фтороводорода. Исходя из этих величин, можно рассчитать достоверные термодинамические характеристики фторсодержащих соединений, в частности, неорганических гидрофторидов.

Следует отметить, что выполнение экспериментов с фторсодержащими соединениями требует особых мер предосторожностей, особый подход к подбору и подготовке конструкционных материалов и аппаратуры с учётом возможных побочных реакций [48].

Авторами [48] анализированы основные источники возможных систематических и случайных ошибок в экспериментах с фтором и фторсодержащими веществами. Эти сведения были нами учтены при подготовке, выполнении и расчётах результатов экспериментов. Авторы [48] считают весьма малонадёжными результаты экспериментов по определению энтальпии образования фтороводорода, которые были получены до 60-х годов прошлого столетия. При расчётах рекомендуется использовать величину стандартной энтальпии образования водного раствора фторида водорода, равную $\Delta_f H_{298,15 HF}^0$ (раствор 50 H_2O) = -320,83 ± 0,37 кДж/моль [49] и жидкого безводного фторида водорода, равную $\Delta H_{298,15}^0 =$

301,08±0,33 кДж/моль [49, 50], полученные методом определения неорганических веществ во фторе.

Решением специального комитета ИЮПАК в список базисных величин включены следующие значения стандартных энтальпий образования ($\Delta H_{298,15}^0 = -273,3 \pm 0,70$ кДж/моль) и энтропии ($S_{298,15}^0 = 173,665 \pm 0,035$ Дж/моль·К) газообразного фторида водорода [49]. В работах [49-52] определены и рекомендованы следующие значения энтальпии растворения жидкого фторида водорода, равной $\Delta H_{Sol}^0 = -32,099 \pm 0,159$ кДж/моль и энтальпии образования иона фтора, равной $\Delta_f H_{(F_{ag}^-)}^0 = -335,64 \pm 0,29$ кДж/моль, которое близко к стандартному значению $\Delta_f H_{(F_{ag}^-)}^0$, равному $-335,35 \pm 0,67$ кДж/моль.

Значения энтальпии диссоциации HF и HF^{2-} до ионов H^+ и F^- равны 13,3 и 16,3 кДж/моль, соответственно.

1.2. Синтез и общая характеристика гидрофторидов элементов I и II групп

Особые характерные свойства фторида водорода, как растворителя, и его водных растворов во многом связаны со способностями фтор- и гидрофторанионов. В совокупности ими определены широкие рамки процесса растворения и свойств более нескольких тысяч неорганических фторидов в растворах [1-3, 15, 45].

При различных химических связях растворяемого фторида и концентрации раствора фторида водорода, в двойных (MF_n-HF) и тройных (MF_n-HF-H_2O) системах могут происходить такие процессы, как сольватация, гидролиз и комплексобразование. В результате указанных процессов могут образоваться различные соединения - фтор- и оксофторкислоты, гидро- и оксофториды, гидратированные и безводные фториды. Образование и области существования этих соединений в многокомпонентных системах установлены в многочисленных работах при изучении диаграмм состояния двойных (MF_n-HF) и тройных систем

$(MF_n - HF - H_2O)$.

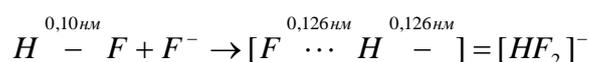
Показано, что в системах с участием фторидов элементов I и II групп и фторидов с преобладающей долей ионной связи доминирует сольватирующая способность фторида водорода, которая приводит к образованию гидрофторидов [45, 51-61].

Измерением электропроводности растворов фторидов щелочных металлов во фториде водорода показано, что процесс их диссоциации в указанных системах протекает по аналогичной схеме в воде [62, 63].

Гидрофториды относятся к самостоятельному классу неорганических фторидов. Они образуются при сольватации фторидов фторидом водорода за счёт прочных межмолекулярных водородных связей типа $F - H \cdots F$, которые приводят к образованию более сложных комплексных анионов $(H_n F_{n+1})^{-1}$ [3]. В соответствии с этим определением при сольватации многих фторидов фторидом водорода образуются комплексные соединения, не относящиеся к гидрофторидам [25-33, 45].

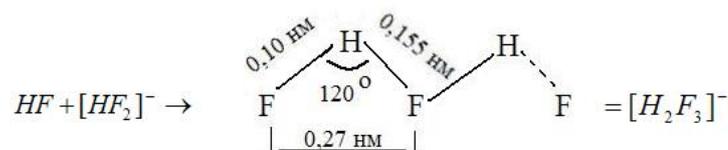
Гидрофториды синтезированы также в водных растворах фторида водорода – плавиковой кислоте. Энергия водородной связи в безводном фториде водорода прочнее, чем в воде.

Ассоциаты образуются в безводном фториде водорода за счёт водородных связей. Простейший из них - HF_2^- образуется по схеме:



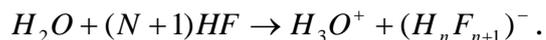
с характеристиками $\Delta H_{298,15}^0 = -642,3$ кДж/моль и $pK = -0,7$. Гидрофторид анион - HF_2^- является единственным ассоциатом с симметричным и эквивалентным мостиковым атомом водорода и атомом фтора.

Более сложные зигзагообразные частицы образуются по схеме:



и далее. Эти ассоциаты затрудняют протекание процессов гетеролитического распада фторида водорода в воде и первичную стадию ионизации фторида водорода

в воде:



Установлено, что образование гидрофторидов различного состава зависит от концентрации в системе фтороводорода. При увеличении в системе концентрации фтороводорода растёт количество молекул растворителя - HF , которые входят в состав образующегося гидрофторида, представляющего собой сложный сольват.

Условия и возможность образования фторидов водорода, содержащих одно- и двухвалентные катионы щелочноземельных, щелочных (Li , Na , K) металлов и аммония определены в работах [54, 55] исследованием диаграммы состояния двойных систем $MF - HF$ в среде безводного фторида водорода и тройных систем $MF - HF - H_2O$ в водной среде с различным содержанием фторида водорода [21, 56-62]. Гидрофториды различного состава образуются в двойных системах $HF - MF$ (где M - однозарядные катионы). Так, при изучении системы $HF - KF$ выявлено, что образуются гидрофториды, имеющие состав KF'_nHF , где $n = 1; 2; 2.5; 3; 4$ [54] (рисунок 1.1), - $NH_4F - HF$ - гидрофторидов состава $NH_4F'_nHF$, где $n = 1; 2; 3; 5$ [64] (рисунок 1.2) и - $CsF - HF$ - гидрофторидов состава CsF'_nHF , где $n = 1; 2; 3; 6$ [65] (рисунок 1.3). Установлены границы их существования в зависимости от температуры. Рисунки заимствованы из монографии [45].

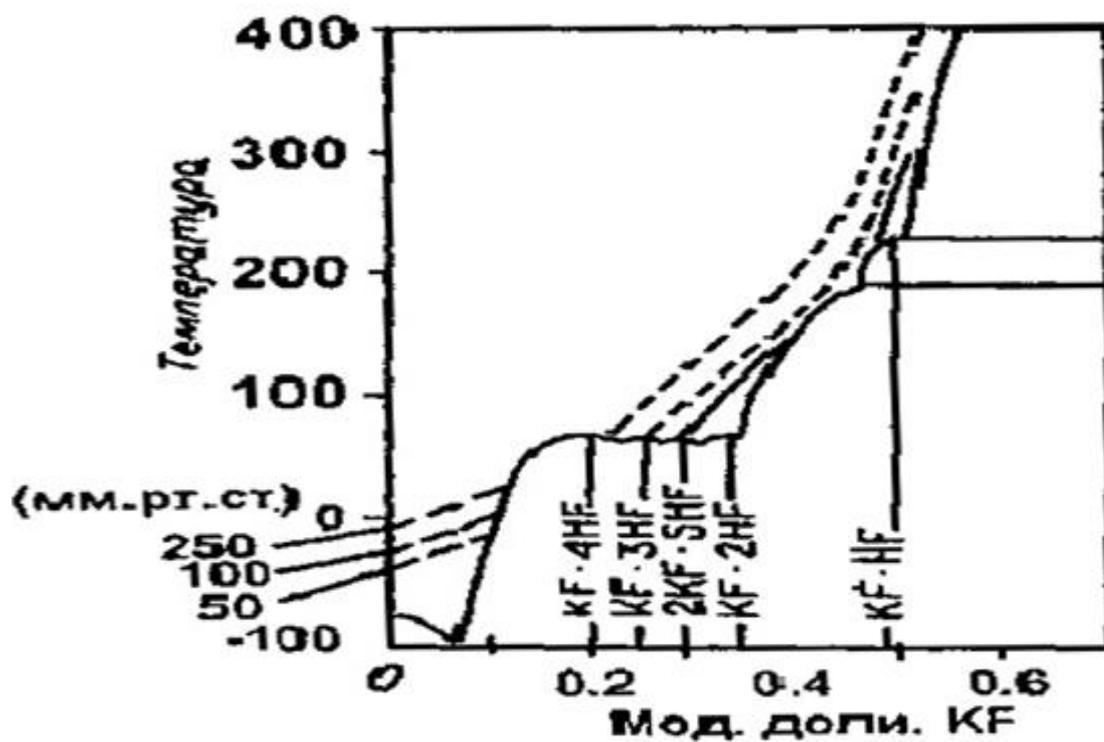


Рисунок 1.1 - Границы существования гидрофторидов системы HF-KF.

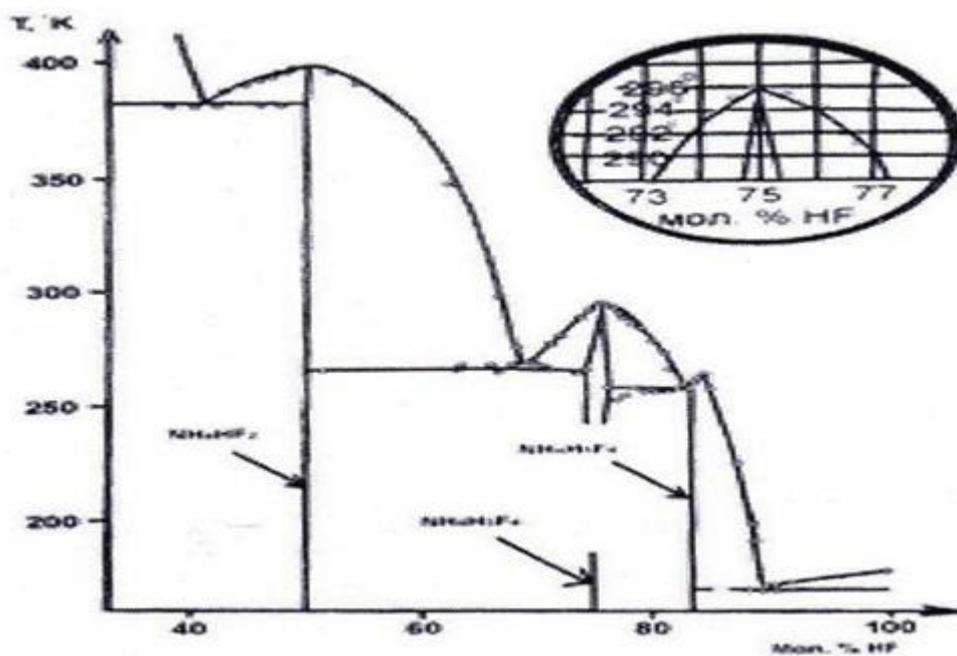


Рисунок 1.2 - Границы существования гидрофторидов системы HF-NH₄F.

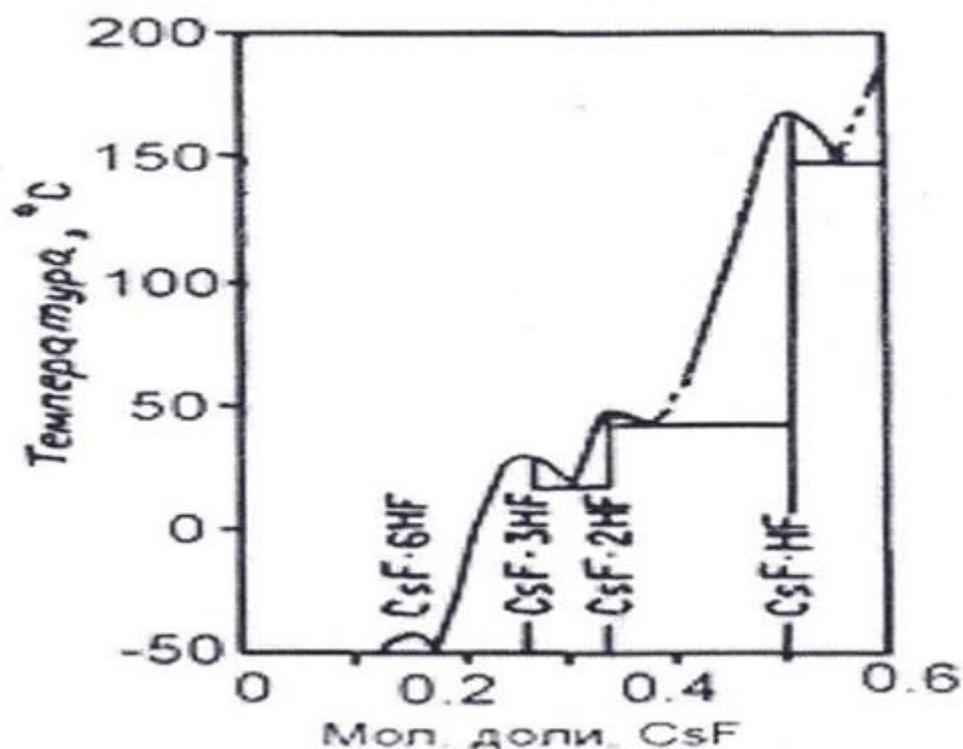
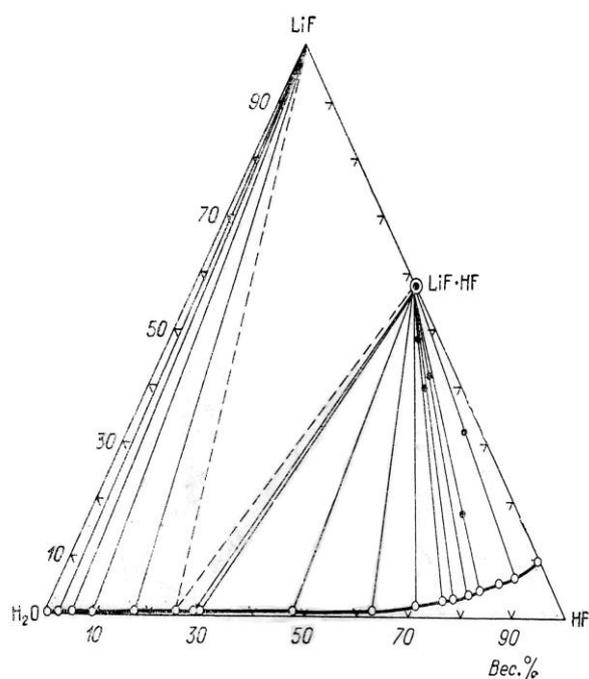
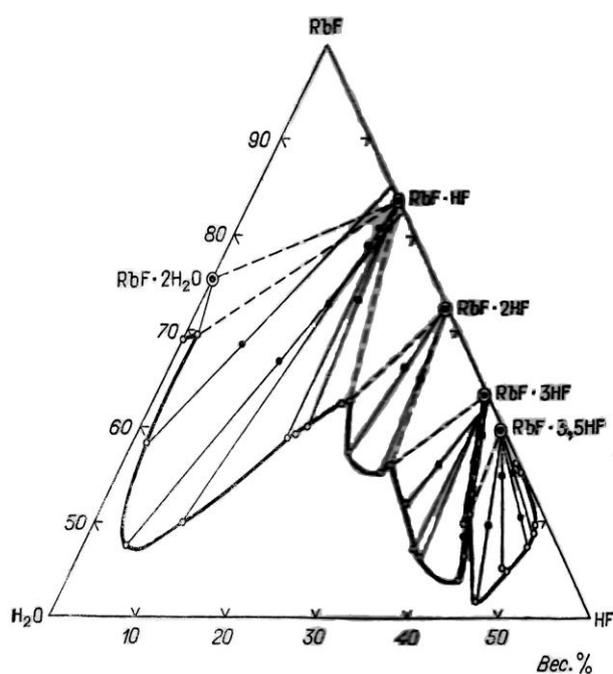
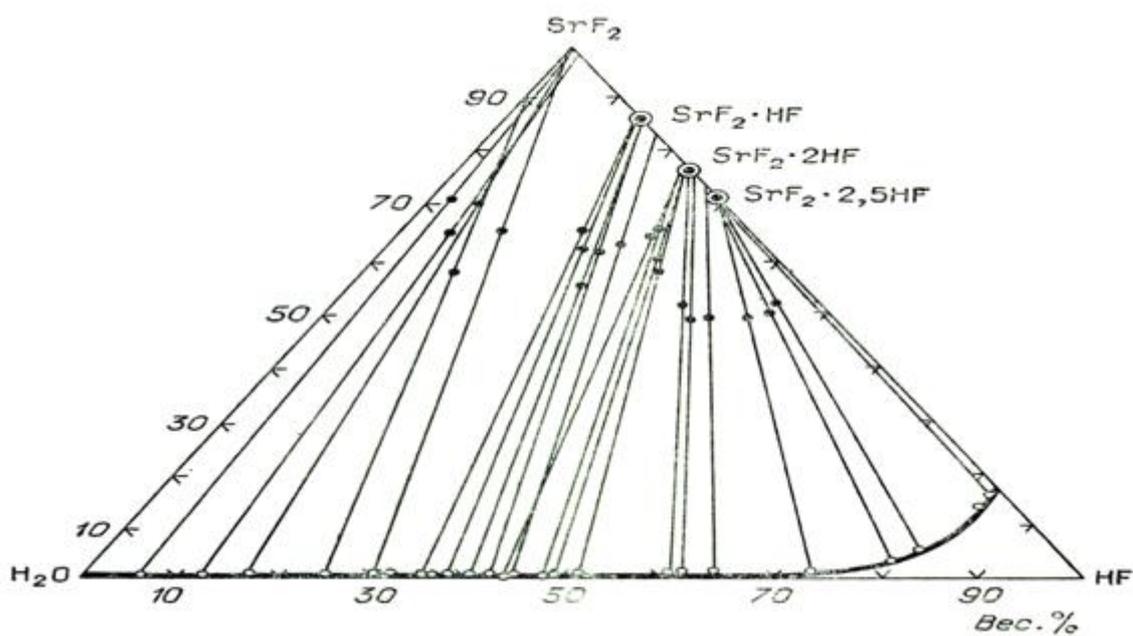


Рисунок 1.3 - Границы существования гидрофторидов системы HF-CsF.

Цикл фундаментальных исследований, в которых изучены диаграммы состояния тройных систем HF-MF-H₂O, где М – щелочные металлы, проведен акад. И.В. Тананаевым с сотрудниками [35, 55, 56, 66] и А.А. Опаловским с сотрудниками [18, 45, 57, 60, 61]. Ими установлены принципиальные возможности и условия получения из водных растворов гидрофторида всего ряда гидрофторидов щелочных металлов. Диаграмма состояния тройных систем типа $MF_n - HF - H_2O$ (где $n = 1, 2$; М – ЩМ и ЩЗМ) наглядно показывает области существования гидрофторидов в зависимости от концентрации раствора плавиковой кислоты. В системе HF-LiF-H₂O (рисунок 1.4) установлено образование лишь гидрофторида состава LiHF₂. В системах HF-RbF-H₂O (рисунок 1.5) и HF-SrF₂-H₂O (рисунок 1.6) установлено образование гидрофторидов различного состава. Рисунки заимствованы из монографии [45].

Рисунок 1.4 - Система HF-LiF-H₂O.Рисунок 1.5 - Система HF-RbF-H₂O.Рисунок 1.6 - Система HF-SrF₂-H₂O.

Авторами этих работ показано существование общей закономерности увеличения в одну и ту же сторону растворимости гидрофторидов щелочных металлов, а также их основных химических свойств от увеличения ионных радиусов катионов. За исключением бифторида лития, у которого сольватация происходит при концентрации фтористого водорода $>2.5\%$, сольватация фторидов с получением гидрофторидов щелочных металлов происходит при низких концентрациях HF, равных 2-3%. При увеличении концентрации фтористого водорода в гидрофторидах количество сольватированных молекул HF увеличивается. Показано, что при термическом разложении гидрофторидов, имеющих большое содержание сольватированных молекул фторида водорода, возможно получение членов гомологического ряда гидрофторидов.

Авторами [67-69] при изучении двойных систем MF_2 -HF ($M = Ca, Ba$) установлено образование гидрофторидов щелочноземельных металлов следующего состава $BaF_2 \cdot 2.5HF$ [68], $CaF_2 \cdot 2HF$ и $BaF_2 \cdot 2.5HF$ [69].

В работах [59, 70, 71] изучены тройные системы MF_2 -HF- H_2O ($M = \text{ЩЗМ}$) и установлено образование гидрофторидов, имеющих следующий состав: $BaF_2 nHF$ (где $n=1; 3; 4.5$) и $CaF_2 \cdot 2HF$, $SrF_2 nHF$ (где $n=1; 2; 2.5$). По аналогии с фторидами щелочных металлов, показано, что фториды щелочноземельных металлов способны к сольватации в двойных и тройных системах, в зависимости от увеличения ионного радиуса катиона щелочноземельного металла, но в меньшей степени.

Анализ литературных сведений свидетельствует о возможности образования гидрофторидов для других одно- (Ag, Tl) и двухвалентных металлов (Pb, Cu, Ni, Co и др.). Исходя из цели данной работы, мы считаем, что нет необходимости в подробном анализе этих систем.

Авторами работ [72-74] по результатам электропроводности и растворимости растворов фторидов одно- и двухвалентных металлов выявлено, что процесс их электролитической диссоциации в безводном фтороводороде протекает по следующей схеме:



Ионы фторидов сольватируются ассоциированными молекулами фторово-

дорода следующим образом:

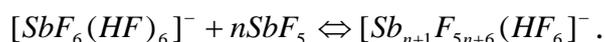
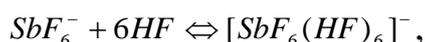
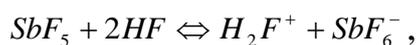


Данные процессы протекают одновременно и могут выражаться суммарной схемой:



Ионные фториды данных систем - доноры ионов фторида. Электролитическая диссоциация фторидов многовалентных металлов протекает по другим механизмам. Растворение во фториде водорода гексафторидов вольфрама и молибдена протекает по молекулярному механизму [75, 76]. Фториды железа (III) и элементов IIIA подгруппы в системах $HF - MF_3 - H_2O$ взаимодействуют с HF , образуя комплексные соли и комплексные анионы MF_6^{3-} [66, 77].

Ионные фториды, согласно электронной теории оснований и кислот [78], являются основаниями по отношению к фтороводороду, а фториды, проявляющие к фторид-ионам акцепторные способности, являются кислотами. Пентафторид сурьмы является характерным кислотным фторидом во фтороводороде. Методами АМР, комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии и спектрометрии [79] предложены механизмы диссоциации пентафторида сурьмы во фтороводороде:



1.3. Строение и физико-химические свойства гидрофторидов элементов I и II групп

Гидрофториды одно- и двухвалентных металлов представляют собой кристаллические бесцветные вещества. Бифториды щелочных металлов, кроме бифторида лития, представлены двумя модификациями. Гексагональную сингонию имеют бифториды лития [80] и натрия (низкотемпературная модификация) [81, 82]. Кубическую сингонию - при увеличении температуры тетрагональные

низкотемпературные модификации бифторидов цезия, рубидия и калия. В таблице 1.1 представлены плотности, параметры элементарных ячеек и температуры полиморфного превращения гидрофторидов щелочных металлов.

Таблица 1.1 - Параметры элементарных ячеек и плотности гидрофторидов

Свойства		LiFHF [80]	NaFHF [81, 82]	KFHF [83-85]	RbFHF [86]	CsFHF [86]	KF HF [87]	KF HF [88]
Параметры ячейки a - фазы, Å	A	3.003	3.476	5.670	5.900	6.140	8.520	6.384
	B	-	-	-	-	-	4.090	-
	C	13.186	13.760	6.810	7.260	7.840	6.690	13.227
Плотность a -фазы, г/см ³		2.22	2.14	2.36	3.270	3.86	2.06	1.70
Параметры ячейки β -фазы, Å	A	-	7.240	6.360	6.710	4.210	-	-
	B	-	6.105	-	-	-	-	-
	C	-	3.631	-	-	-	-	-
Плотность β -фазы, г/см ³		-	-	2.02	2.73	3.81	-	-
Температура полиформизма, К				469 [89, 90]	449 [91]	334 [90, 92]		

Авторами работы [88] по результатам работы [86] для тетрагональных бифторидов цезия, рубидия и калия рассчитаны энергии кристаллических решеток, приведенные в таблице 1.2.

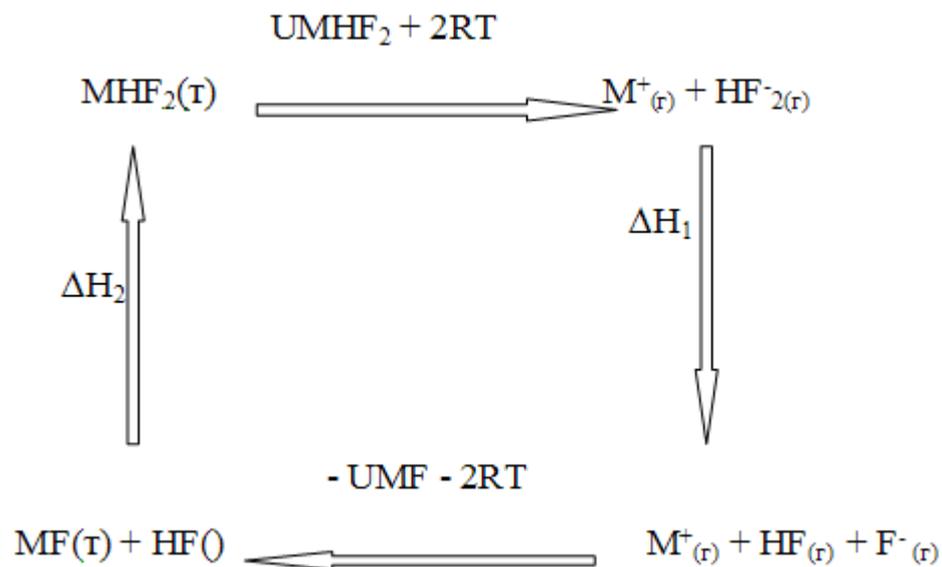
Для гидрофторидов калия KF_nHF ($n=1; 2; 4$) выявлено наличие образованных водородной связью F-H...F анионов. Показано, что анион при $n=1$ имеет симметричное линейное строение, а полимерный анион имеет несимметричное зигзагообразное строение при $n=2, 4$.

Таблица 1.2 - Энергии кристаллической решетки бифторидов щелочных металлов

Энергия, кДж/моль	KHF ₂		RbHF ₂		CsHF ₂	
	[89]	[90]	[89]	[90]	[89]	[90]
U _o	638.0600	653.5408	612.5376	637.2232	595.8016	629.2736
U ₂₉₈	641.8256	657.3064	616.3032	640.9888	599.5672	633.0392

В гидрофторидах водородная связь по значениям энергии намного прочнее других типов этой связи. Энергия обычной водородной связи ($E_{св}$) равна менее 45 Дж/моль. Энергия связи O-H...O составляет значения от 17 до 35 кДж/моль. В гидрофторидах энергия водородной связи колеблется от 160 до 240 кДж/моль.

Для гидрофторидов энергия водородной связи рассчитывалась в многочисленных теоретических работах, в которых использованы различные модели [88, 91-94] и термохимические циклы [95, 96]. Так, в работах [88, 91] для определения энергии водородной связи использован следующий термохимический цикл:



где U – энергия кристаллической решетки гидрофторидов и фторидов щелочных металлов при стандартных условиях и ΔH – энтальпии соответствующих реакций. Вычисленное авторами этих работ среднее значение энергии водородной связи (ΔH_1) в гидрофторидах состава MHF₂ составляет величину - 240 кДж/моль.

1.4. Термическое разложение гидрофторидных соединений элементов I и II групп

Среди гидрофторидных соединений элементов I и II групп относительно изучена термическая устойчивость гидрофторидов $M(HF_2)_n$, где $n = 1, 2$ [18, 45, 97, 98]. Исследования проведены, в основном, методом термогравиметрии в неизотермических условиях [99, 100] и измерением давления паров фтористого водорода [101-104].

Установлено, что термическое разложение $M(HF_2)$ (где M – ЩМ) протекает по следующей схеме:



Термическая устойчивость дифторогидридов ЩМ возрастает с повышением порядкового номера металла. Дифторогидрид лития, как наименее устойчивое соединение, разлагается при комнатной температуре с отщеплением фторида водорода [99, 100]. Исходя из давления пара, определены термодинамические характеристики процесса разложения дифторогидрида лития, которые равны: $\Delta G_{298}^0 = 14,85$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, $\Delta H_{298}^0 = 56,1$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta S_{298}^0 = 71,0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Измерением давления пара HF , образующегося при термическом разложении $NaHF_2$ в интервале температур от 310 до 540 К были получены уравнения зависимости давления от обратной температуры [103, 104]. На их основе определены значения энтальпии процесса разложения $NaHF_2$, которые изменяются в интервале от 61,9 до 82,0 кДж/моль.

Методом термогравиметрии установлено, что гидрофторид калия состава KHF_2 начинает разлагаться при более высоких температурах свыше 670 К [105, 106]. На основании измерения давления пара фторида водорода при разложении KHF_2 в интервале температур 470-510 К в работе [107] получено уравнение и определены термодинамические характеристики процесса, составившие $\Delta F^0 = 48,66$ кДж/моль, $\Delta S = 48,5$ Дж/моль·К.

Выявлено, что процесс термического разложения гидрофторидов подгруп-

пы калия (*K*, *Rb* и *Cs*), в отличие от *Li* и *Na*, вначале сопровождается полиморфным превращением и плавлением исходных веществ.

В монографии [45] обобщены результаты работ разных авторов по измерению давления паров фторида водорода при термическом разложении гидрофторидов ЩМ и на их основе определены энтальпии процесса (таблица 1.3).

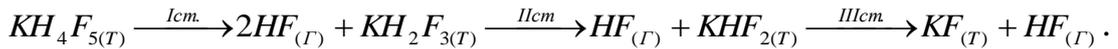
Таблица 1.3 - Условия и термическое разложение гидрофторидов элементов IA подгруппы

MHF_2	Т быстрого разложения, К [51]	Уравнение		ΔT , К	$\Delta H_{разлож}^0$, кДж/моль	Литература
		$\lg P_{мм} = A - \frac{B}{T} \cdot 10^3$				
		А	В			
<i>Li</i>	483	-	-	573-648	56,0	[99]
<i>Na</i>	543	3,94	9,56	310-373	75,3	[101]
		4,29	11,92	313-393	82,0	[102]
		3,83	9,97	399-478	73,2	[103]
		3,52	9,48	430-542	67,4	[104]
<i>K</i>	583-713	4,00	8,57	469-512	89,2	[107]
					88,5	[108]
<i>Rb</i>	773-873	-	-	-	94,5	[107]
					91,2	[108]
<i>Cs</i>	823-943	-	-	-	98,6	[108]
					104,6	[45]

Данные таблицы 1.3 указывают на возрастание термической устойчивости гидрофторидов IA подгруппы с увеличением порядкового номера ЩМ. Следует отметить, что температура быстрого разложения гидрофторидов ЩМ определена в неравновесных условиях и носит приближённый характер.

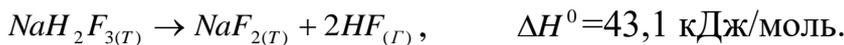
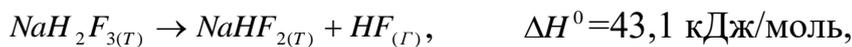
Исследование термической устойчивости более богатых полигидрофтори-

дов ЦМ составов $MH_nF_{(n+1)}$ (где $n > 2$) носит отрывочный характер [54, 109-111]. Относительно подробно изучено термическое разложение полигидрофторидов образованных в системе $HF - KF$. Используя данные работы [54] по давлению пара над системой $HF - KF$ в интервале температур 571-823 К, авторами [109] рассчитаны энтальпии процесса разложения полигидрофторидов калия, протекающих по схемам:



Энтальпии отдельных стадий процесса равны (кДж/моль): 80,75; 59,83 и 88,3, соответственно.

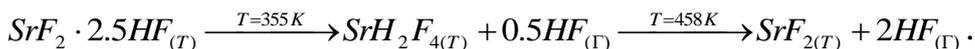
В работе [112] предложены следующие схемы процесса термического разложения полигидрофторидов натрия состава $NaH_2F_{3(T)}$:



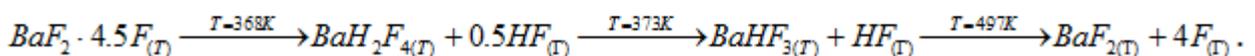
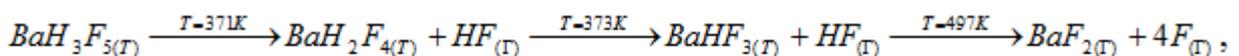
Сведения о термической устойчивости более тяжёлых щелочных металлов (*Rb* и *Cs*) носят качественный характер. В целом, указывается, что с увеличением координированного числа молекул фтористого водорода (n) и образованием полигидрофторидов ЦМ их термическая устойчивость уменьшается.

Исследование процесса термического разложения гидрофторидов элементов II группы проведено методом термогравиметрии [102, 103, 113, 114]. Нами данный процесс изучен методами тензиметрии с мембранным нуль-манометром и калориметрии [115-121].

По данным термогравиметрии [45], процесс термического разложения гидрофторида стронция состава $SrF_2 \cdot 2.5HF$ протекает в две ступени по схемам:



Процесс термического разложения полигидрофторидов бария разных составов протекает многоступенчато по следующим схемам и образуется фторид бария:



В работах [115-123] на основании тензиметрического метода измерения давления паров $HF_{(г)}$ в изотермических условиях и химического анализа продуктов предлагается ступенчатый механизм процесса термического разложения гидрофторидов стронция и бария. Температурный интервал, уравнения зависимости давления пара от температуры (барограммы) и термодинамические характеристики отдельных стадий процесса приведены в таблице 1.4. Согласно данным этих работ, процесс разложения $SrH_2F_{4(г)}$ протекает с отщеплением двух молей газообразного $HF_{(г)}$. Разложение $BaH_2F_{4(г)}$ - с образованием одного моля $HF_{(г)}$ и $BaH_2F_{3(г)}$ - в конденсированной фазе.

1.5. Термодинамические характеристики гидрофторидов элементов I и II групп

Данные более ранних работ [87, 109, 107], посвященных определению термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I группы, приведены в монографии [45]. Обобщённые сведения этих и более поздних работ приведены в таблице 1.5.

В литературе сведения о термодинамических свойствах полигидрофторидов щелочных металлов носят отрывочный характер.

Термодинамические характеристики гидрофторидов элементов ПА подгруппы, определённые нами способами калориметрии растворения и тензиметрии с мембранным нуль-манометром [115-123, 124-128] и справочные данные [129-135] приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.4 - Уравнения и термодинамические характеристики процесса термического разложения гидрофторидов стронция и бария

Гидрофторид Me ²⁺	Уравнение барограммы, $LgK_p = B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$		ΔT , К	Термодинамические характеристики отдельных ступеней процесса			Источник
	A	B		ΔH_T^0 , кДж/моль	ΔS_T^0 , Дж/моль·К	ΔG_T^0 , кДж/моль	
<i>SrF₂ · 2,5HF</i>	1302±105	4,89±0,15	305-380	24,9±1,7	38,5±1,2	10,4±2	[117, 121]
<i>SrH₂F₄</i>	4634±98	17,86±0,21	304-384	88,8±2,9	287,0±8,9	3,3±3	[119, 121]
<i>SrHF₃</i>	8932±115	9,57±0,16	308-384	47,7±2,5	128,2±8,9	9,5±3	[120,121]
<i>BaH₂F₄</i>	6624±110	9,53±0,13	302-360	51,0±2,9	135,0±6,2	11,8±3	[116, 117]
<i>BaHF₃</i>	5000±120	10,20±0,20	360-400	95,7±3,0	140,1±7,1	53,9±3	[119]

Таблица 1.5 - Стандартные термодинамические характеристики гидрофторидов состава MHF_2 I группы

Термодинамические функции	$LiHF_2$	Источник	$NaHF_2$	Источник	KHF_2	Источник	$RbHF_2$	Источник	$CsHF_2$	Источник
$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	921,3 938,1	[129] [107]	906,9 912,1 906,3 920,3	[129] [111] [131] [130]	897,4 920,5 927,7	[132] [131] [130]	897,0 909,1 922,6	[129] [131] [130]	904,2 983,8	[112] [130]
$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	870,7	[107]	807,5 852,2	[107]	859,7	[120]	856,6	[120]	858,9	[120]
S_{298}^0 , Дж/моль·К	71	[107]	90,9 90,9	[107] [120]	104,3 104,3	[120] [130]	120,1 120,1	[109] [130]	135,2 135,2	[109] [130]
C_p^0 , Дж/моль·К	70,2	[107]	75,0 75,0	[107] [130]	76,9 76,9	[120] [130]	79,4 79,4	[109] [130]	87,3 87,3	[109] [130]

Таблица 1.6 - Стандартные термодинамические характеристики гидрофторидов элементов II группы [128]

Термодинамические функции	MHF_3				MH_2F_4				$SrF_2 \cdot 2,5HF$
	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ra</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ra</i>	
$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	1536,6*	1542,8 1542,9	1556,7* 1548,3	1554,7*	1862,1*	1826,2 1887,5*	1907,7 1907,6*	1936,8*	2045,4
S^0 , Дж/моль·К	125,2*	127,2	129,4	131,3*	130,5*	142,2	167,8	190,5*	190,4
C_p^0 , Дж/моль·К	90	99	108	116	-	-	-	-	-

* - данные получены полуэмпирическим методом.

1.6. Заключение по обзору литературы и задачи настоящей работы

По мере расширения и углубления научных исследований и накоплению фундаментальных сведений по фторсодержащим соединениям появляются возможности получения новых гидрофторидов и их производных со смешанными, комплексными анионами и с органическими катионами. В практическом аспекте становится возможным синтез гидрофторидов с заранее заданными характеристиками. Большое теоретическое значение этих исследований проявляется в образовании водородной связи с уникальными свойствами в различных средах – водных, неводных и смешанных.

С учётом тематики диссертационной работы относительно подробно рассмотрены особенности строения и физико-химических свойств фтористого водорода и его водного раствора (плавиковой кислоты). Показано, что в зависимости от природы катиона металла фторидов, концентрации плавиковой кислоты и температуры в двойных (MF_n-HF) и тройных (MF_n-HF-H_2O) системах могут протекать различные сложные процессы – сольватация, комплексообразование и гидролиз. Литературные сведения по установлению границы существования гидрофторидов различного состава в тройных системах с участием элементов IA и IIA подгрупп в зависимости от концентрации раствора плавиковой кислоты явились основой для получения нами гидрофторидов.

Гидрофториды элементов IA и IIA подгрупп в будущем могут быть ключевыми исходными соединениями для получения различного класса фторсодержащих соединений со смешанными катионами и анионами. Однако, имеющиеся литературные сведения по термической устойчивости и характеру процесса термического разложения гидрофторидов указанных элементов являются малочисленными и отрывочными. Для полигидрофторидов эти сведения или отсутствуют или являются единичными. Характер и термодинамические характеристики процесса термического распада этих гидрофторидов и самых индивидуальных соединений изучены недостаточно, а имеющиеся сведения различаются между собой.

Отсутствие или отличающиеся сведения о таких важных прикладных характеристиках гидрофторидов элементов I и II групп не позволяют проводить сравнительный анализ физико-химических и термодинамических свойств среди сходных гидрофторидов этих элементов. Поэтому становится невозможным установить закономерности изменения этих характеристик гидрофторидов, как в пределах групп, так и между группами.

На основании вышеизложенных фактов и сведений были определены цель и задачи данной диссертационной работы по получению и исследованию термических и термодинамических свойств гидрофторидов элементов I и II групп различного состава.

ГЛАВА 2.

ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ГИДРОФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Научно-практический интерес представляет определение корреляции между поляризационной способностью катионов и Н-акцепторной способностью фторид-иона (F^-). В силу наивысшей Н-акцепторной способности, фтор-анион способен к образованию прочной водородной связи с разным числом молекул фтористого водорода с образованием комплексных гидрофторид-анионов. Многочисленными исследованиями установлено, что энергия водородной связи в гидрохлорид-анионах, в частности, в бифторидах (HF_2^-) составляет более 240 кДж/моль, что соответствует энергии обычного химического взаимодействия.

Фундаментальное значение имеет исследование закономерности изменения физико-химических свойств гидрофторидов в зависимости от химической природы катионов в пределах групп и периодов Периодической таблицы химических элементов.

Известно, что катионы щелочных и щелочноземельных металлов обладают наименьшим эффективным зарядом и поляризационной способностью в пределах периодов. Поэтому они в системах с участием фторсодержащих анионов с высокой акцепторной способностью образуют гидрофториды.

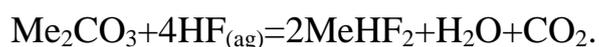
2.1. Получение и анализ гидрофторидов лития, натрия и калия

Многочисленными исследованиями [54-56, 60, 61] систем типа $HF-MeF-H_2O$ (где $Me = Li, Na, K, Cs$) показано, что в зависимости от природы катионов металла и концентраций растворов плавиковой кислоты образуются гидрофториды различных составов. При неизменных катионах металла с повышением концентрации плавиковой кислоты увеличивается число присоединенных, координированных молекул фтористого водорода в гидрофторидах. Установлено, что в подгруппе щелочных металлов количество координирован-

ных молекул фтористого водорода в гидрофторидах увеличивается с ростом порядкового номера щелочных металлов [45].

По диаграммам состояния тройных систем HF-MeF-H₂O, используя литературные сведения, нами выбраны концентрационные интервалы растворов плавиковой кислоты и области кристаллизации для получения гидрофторидов щелочных металлов - Li, Na и K. Синтез гидрофторидов этих металлов осуществлен взаимодействием карбонатов соответствующих металлов марки «ОСЧ» и растворов плавиковой кислоты различных концентраций. Растворы плавиковой кислоты соответствующих концентраций получены из 45% кислоты разбавлением дистиллированной водой.

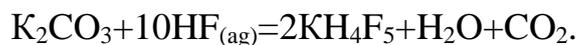
Моногидрофториды ЩМ состава MHF₂ (M - Li, Na и K) были получены взаимодействием карбонатов соответствующих металлов с 30% раствором плавиковой кислоты по схеме:



Дигидрофториды ЩМ состава MH₂F₃ (M - Na и K) были синтезированы при взаимодействии карбонатов ЩМ с 40% раствором плавиковой кислоты по схеме:



Тетрагидрофторид калия состава KN₄F₅ получен растворением карбоната калия в 45% растворе плавиковой кислоты. Процесс выражается уравнением:



Полученные гидрофториды были высушены в вакууме в интервале температур ΔT=280-340 К.

Химический анализ проведён методами изотермической растворимости, анализ фаз - методом Скрейнемакерса. В жидкой и твердой фазах содержание плавиковой кислоты определялось тензиметрически по давлению пара в мембранной камере и титрованием щелочью. Содержание фторидов щелочных металлов определено комплексометрическим титрованием трилоном Б в присутствии эрихрома черного при pH=10.

Результаты исследований приведены в таблице 2.1. Соотношения между компонентами системы выражены в массовых процентах.

Таблица 2.1 – Результаты анализа гидрофторидов щелочных металлов

Гидрофториды	Мас%, по теории		Мас%, найдено			
			HF по титрованию KOH	MeF, определено вес. путем	данные тензи-метрии	
	HF	MeF, Me = Li, Na и K			HF	MeF, Me = Li, Na и K
LiHF ₂	43,533	56,467	42,635	56,845	44,405	55,54
NaHF ₂	32,271	67,729	35,087	64,755	33,515	66,451
NaH ₂ F ₃	49,795	51,205	51,467	48,235	48,853	51,147
KHF ₂	25,615	74,385	25,085	74,565	24,845	75,155
KH ₂ F ₃	40,784	59,216	41,478	58,122	41,460	57,852
KH ₄ F ₅	57,522	42,478	56,132	42,248	55,945	43,650

2.2. Особенности работы с гидрофторидами

При исследовании тройных систем HF-MeF-H₂O необходимо учесть возможности протекания различных по характеру процессов сольватации, гидролиза и комплексообразования в зависимости от концентрации плавиковой кислоты, природы катионов металла и других факторов. Другой характерной особенностью процесса электролитической реакции фтористого водорода является взаимодействие молекулы воды с фтористым водородом, диссоциация самого растворителя, а не растворенного вещества.

В водных и не водных системах с участием фтористого водорода наиболее ярко проявляется проблема сольватации компонентов системы. С одной стороны, наличие большого дипольного момента молекулы фтористого водо-

рода, приводящее к образованию ассоциатов в жидкости, к её высокой температуре кипения, а с другой - низкая величина вязкости и поверхностного натяжения, способствующих большей подвижности ионов и протеканию различных физико-химических процессов.

При получении гидрофторидов калия, натрия и лития использованы карбонаты этих металлов и концентрированные растворы (40-45 мас%).

Очистка исходных веществ в данных системах носит принципиальный характер, так как очистка направлена не только на обеспечение необходимой препаративной чистоты, но в основном на изыскание способов получения особо чистых материалов.

Синтезированные гидрофториды лития, натрия и калия были растворены в избытке 40% фтороводородной кислоты. Растворение проводилось в платиновой чашке. Растворы с содержанием гидрофторидов ЦМ, выпаривали до небольшого объема, так как эти фториды в растворах плавиковой кислоты растворяются значительно. Осадок отфильтровывали декантацией, промывали несколько раз 20-30% раствором этанола. Синтезированные фториды высушивали в вакуумной среде при непрерывной откачке воздуха при температуре от 290 до 330 К.

2.3. Методы исследования

Изучение энтальпии химических процессов растворения, протекающих в изучаемых системах, произведено методом калориметрии растворения в модифицированной установке с изотермической оболочкой. Термическое разложение гидрофторидов щелочных металлов исследовали тензиметрическим способом с использованием мембранного нуль-манометра. Мембрана была приготовлена из стекла марки «пирекс»-а, позволяющая проведению измерений с фторсодержащими соединениями до температуры 700 К.

2.3.1. Калориметрическая установка

Процесс взаимодействия карбонатов щелочных металлов (Li, Na и K) с растворами плавиковой кислоты различной концентрации проведен непосредственно в калориметрической установке.

Энтальпия данного процесса измерена в калориметре с изотермической оболочкой, общий вид которого изображен на рисунке 2.1. Термостат (1) снабжен нагревателем (2), который регулируется контактным термометром и мешалкой (3). Температура в термостате (298 К) измеряется с помощью чувствительного термометра (4) с точностью $\pm 0,05$ градусов. Калориметр, представляющий собой сосуд Дьюара (5) высотой 300 мм и объемом 300 мл, был вставлен в цилиндр из латуни (6). Герметичность цилиндра создавалась закрытием поджимающимися болтами латунной шайбы и тефлоновой крышки.

Учитывая особенности работы с плавиковой кислотой, внутренняя поверхность сосуда покрыта слоем парафина. Входящие через отверстия в крышке (7) теристоры (8) и нагреватель (9) помещались в тефлоновую пленку. Мешалка (10) и ампулодержатели были изготовлены из тефлона и прикреплялись к крышке. В сосуд могут быть помещены одновременно две ампулы (11), которые разбивались медным бойком (12). Ампулы представляют собой специальные приспособления из тефлона. В собранном виде калориметр опускается в гнездо термостата.

В работе был использован также модифицированный калориметрический сосуд, изображенный на рисунке 2.2.

В калориметре температура измерялась термистором марки ММТ-4 с величиной сопротивления 22 кОм. При температуре 298 К сопротивление термистора составляет 21637,37 Ом.

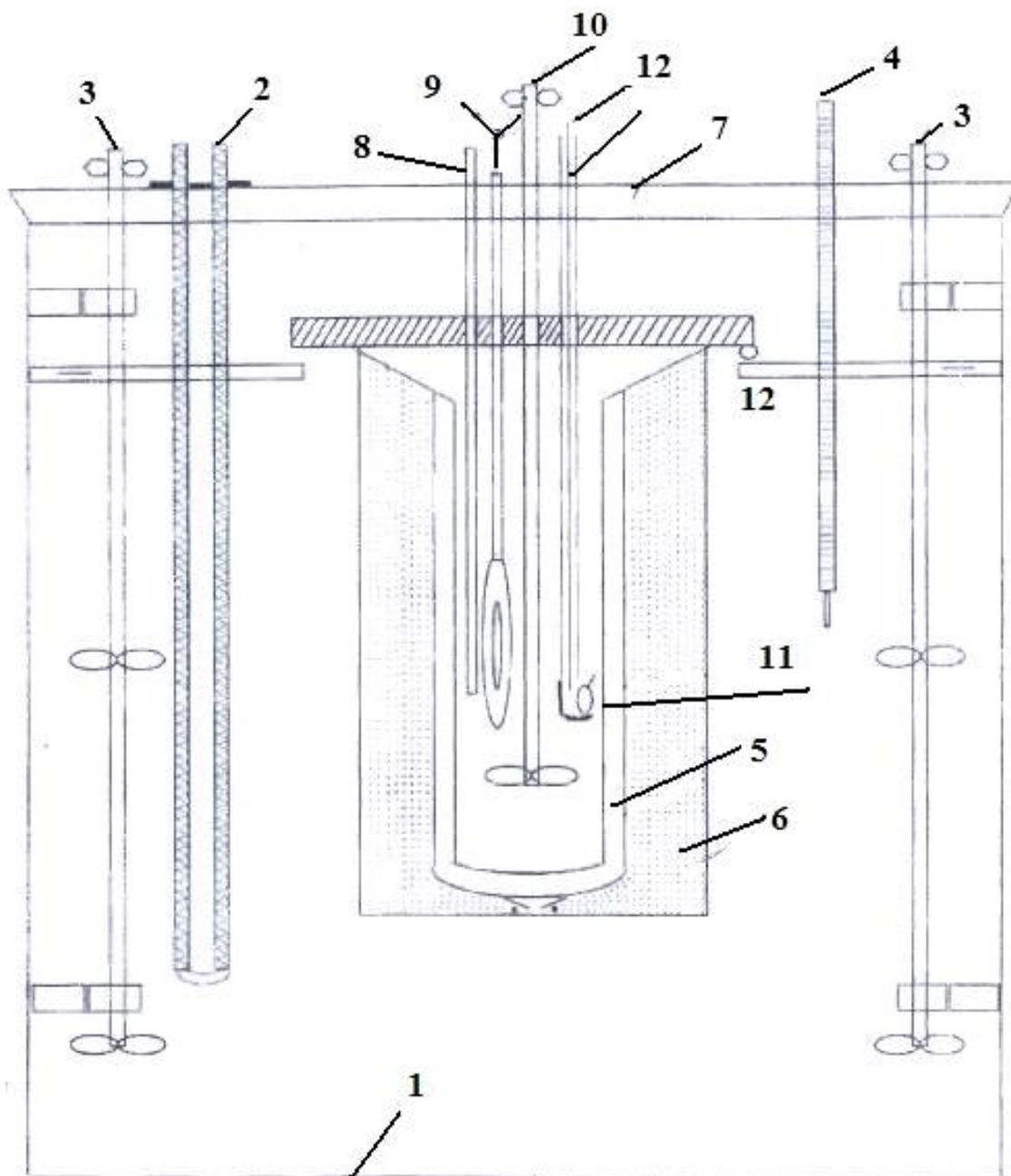


Рисунок 2.1 - Общий вид калориметрической установки (1 – термостат, 2 – нагреватель термостата, 3 – мешалка, 4 – термометр, 5 – сосуд Дьюара, 6 – медный сосуд, 7 – верхняя крышка, 8 – термистор, 9 – нагреватель калориметра, 10 – мешалка калориметра, 11 – ампула с веществом, 12 – медный боёк).

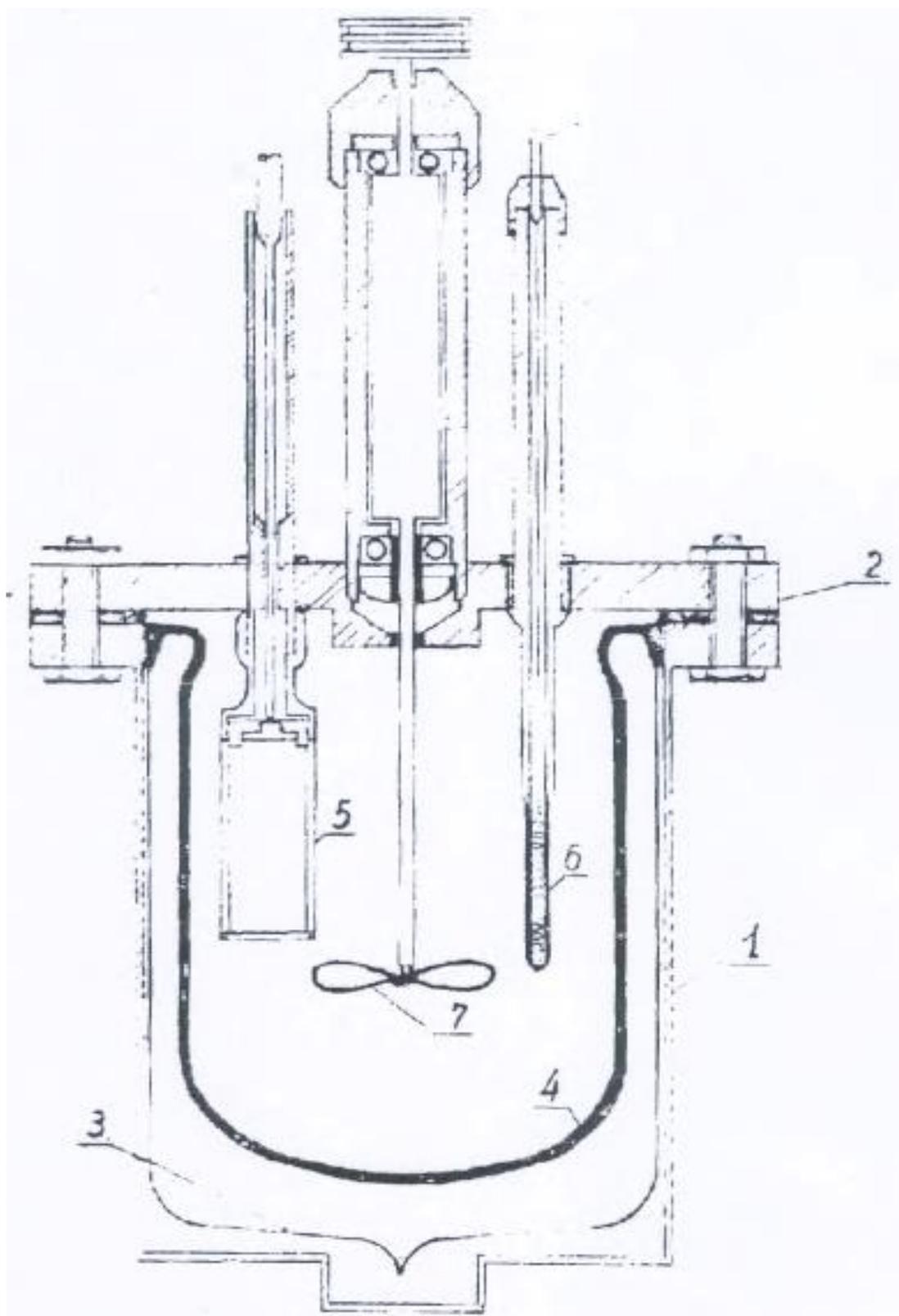


Рисунок 2.2 – Схема калориметрического сосуда (1 – медный чехол, 2 – тефлоновая крышка, 3 – сосуд Дьюара, 4 – полиэтиленовое покрытие, 5 – тефлоновый контейнер, 6 – нагреватель, 7 – мешалка).

Основой принципа измерений в калориметрии является то, что при проведении в калориметре исследуемого процесса проводят наблюдения за изменением состояния калориметрической системы, затем по величине этих изменений рассчитывают количество теплоты, выделяемой (или поглощаемой) в данном процессе.

Перед использованием калориметра для проведения измерений, его обычно градуируют. Градуировка калориметра позволяет установить соотношение между изменением наблюдаемого свойства калориметрической системы и количеством теплоты, введенной в калориметр, то есть тепловое значение калориметра.

При проведении опытов в калориметре наблюдают вызванное изученным процессом изменение температуры калориметрической системы. Если это изменение (Δt) найдено, то теплота Q проведенного в калориметре процесса может быть найдена по уравнению:

$$Q = W \cdot \Delta t,$$

где W – суммарная теплоемкость всех частей, составляющих калориметрическую систему в интервале температур Δt .

Данное вычисление дает правильные результаты лишь в редких случаях, поэтому используют сравнительный способ измерения, сущностью которого является следующее: считают, что в данном калориметре в первом опыте проведен процесс с теплотой Q_x , которую необходимо вычислить. Вызванное этим процессом изменение температуры обозначают Δt_x и по соотношению:

$$\frac{Q_x}{Q_{x1}} = \frac{\Delta t}{\Delta t_1}$$

вычисляют неизвестное значение ΔQ_x , которое находят по следующему уравнению:

$$Q_{x1} = W \Delta t_x, \text{ где } W = \frac{Q_x}{\Delta t}.$$

Наиболее часто применяют способ градуировки калориметра с помощью электрического тока. Данный способ является наиболее распространенным и весьма удобным.

В нашей работе калибровка калориметра, то есть установление зависимости между сопротивлением термистора и количеством выделившегося в калориметре тепла, произведена также электрическим током. Количество тепла, выделившегося в калориметре при нагревании его электрическим током, вычисляется по формуле Джоуля-Ленца:

$$Q = 0.239 \cdot I^2 R t.$$

На рисунке 2.3 представлена электрическая схема для измерения напряжения. Электрический ток подается в систему через стабилизатор напряжения постоянного тока В7-16. Можно попеременно измерять снижение напряжения на нагревателе при помощи переключателя K_2 и на стационарной катушке K_1 – в сеть включён секундомер.

При работе для вычисления Q нами использована следующая формула:

$$Q = \frac{0.239 \cdot V_n \cdot V_{cm} \cdot \tau}{R_{cm}},$$

где: τ – время нагревания, в секундах;

V_n – напряжение на контактах нагревателя, в вольтах;

V_{cm} - напряжение на контактах стандартного сопротивления, в вольтах;

R_{cm} – величина стандартного сопротивления, Ом.

Калибровку калориметра с использованием электрического тока проводим следующим образом. В гнездо термостата погружается калориметр и некоторое время выдерживается при температуре 298°C , в калориметре при этом устанавливается тепловое равновесие. Проведение опыта начинают, когда изменение сопротивления устанавливается не более 0,1 Ом за 30 сек и увеличение температуры устанавливается стабильно. В течение опыта необходимо через каждые 30 сек измерять изменение сопротивления термистора.

В начальный период входят первые одиннадцать отсчетов, необходимые для установления хода температуры в калориметре. По окончании начального периода на нагреватель в течение 5-6 минут подается ток в систему включением переключателя K_2 и начинается главный период, который продолжается по-

сле прекращения подачи электрического тока до установления постоянного хода калориметра.

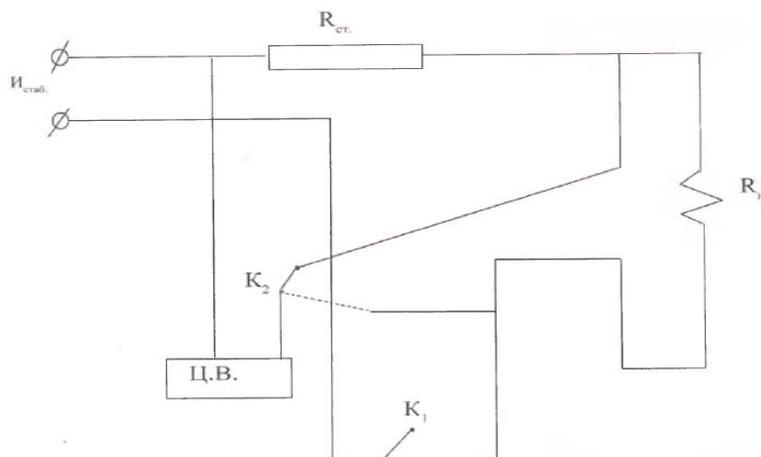


Рисунок 2.3 – Электрическая схема измерения напряжения ($R_{ст}$ – стандартное сопротивление; R_n – нагреватель; ЦВ – цифровой вольтметр; K_1 и K_2 – переключатели).

Когда окончен главный период, проводят еще одиннадцать отсчетов, составляющие конечный период. По формуле Ренье-Пфаундлера-Усова вычисляют поправку на теплообмен, не пересчитывая сопротивление на температуру следующим образом:

$$\Delta(\Delta R) = n\Delta\tau + \frac{\Delta\tau - \Delta\tau_1}{R_0 - R_n} \cdot \left(\frac{\tau_0 + \tau_1}{2} + \sum_1^{n-1} \tau - nR \right).$$

где: n – число отсчетов главного периода;

$\Delta\tau$ – средний ход сопротивления за один отсчет в начальном периоде;

$\Delta\tau_1$ – средний ход сопротивления за один отсчет в конечном периоде;

R_0 – среднее сопротивление в начальном периоде;

R_n – среднее сопротивление в конечном периоде;

τ_0 – последний отсчет среднего сопротивления в начальном периоде;

τ_1 – первый отсчет среднего сопротивления в конечном периоде;

\sum_1^{n-1} – сумма отсчетов сопротивления главного периода без последнего.

Для примера в таблице 2.2 представлен протокол опыта по градуировке калориметра с помощью электрического тока, а также по градуировке калори-

метра с помощью электрического тока и 200 мл воды (таблица 2.3).

Таблица 2.2 – Градуировка калориметра электрическим током. Время нагрева $\tau=633,3$ сек; $V_n=1,999$; $V_{ст}=0,215$

№ опыта	Начальный период	Главный период	Конечный период
1	21746,0	21744,6	21610,7
2	21745,9	21741,6	21610,0
3	21745,8	21737,0	21610,1
4	21745,7	21743,0	21610,7
5	21745,6	21717,8	21611,0
6	21745,5	21710,9	21611,9
7	21745,4	21704,0	21611,6
8	21745,3	21698,0	21612,1
9	21745,2	21691,4	21612,3
10	21745,1	21685,0	21612,6
11	21744,9	21678,1	21612,9
12		21672,0	
13		21664,9	
14		21658,9	
15		21645,9	
16		21639,9	
17		21633,2	
18		21626,6	
19		21620,8	
20		21614,8	
21		21611,0	
22		21609,4	
23		21609,5	

Таблица 2.3 – Градуировка калориметра электрическим током в 200 мл

ВОДЫ

Напряжение на стандартной катушке, В	Напряжение на нагревателе, В	Время прохождения тока, сек	Количество выделившегося тепла, Дж	Измерение сопротивления термистора, Ом	Постоянная калориметра, Дж/Ом	Среднее
2,123	0,231	605,08	571,304	296,729	2,173	2,10±0,03
1,985	0,218	603,47	531,401	261,123	2,056	
2,195	0,240	604,32	634,399	318,360	2,009	
2,049	0,221	633,23	565,584	286,729	1,960	
1,999	0,215	633,30	551,919	272,294	2,076	
1,980	0,211	603,05	498,670	251,918	2,082	
1,975	0,213	604,92	506,414	254,470	2,102	
2,180	0,235	635,65	626,302	325,641	2,175	
2,185	0,238	605,15	642,286	642,285	-	

Электрический метод градуировки калориметра нами был проверен при растворении в воде (200 мл) навесок хлористого калия. Применяя электрический метод, было получено тепловое значение калориметра «а», с помощью которого рассчитали теплоту растворения в воде хлористого калия. Были экспериментально получены значения энтальпии растворения хлористого калия (таблица 2.4), которые хорошо согласуются со справочным значением.

$$\Delta\tau_0=0,107, \quad \Delta\tau_n=-0,329,$$

$$R_0=21745,48, \quad \Delta R=135,25, \quad R_n=21611,34,$$

$$\tau_0=21744,95, \quad \sum_{i=0}^{n-1} \tau_i=541822,45, \quad \tau_n=21609,70,$$

$$\Delta(\Delta R)=0,5032, \quad \Delta R_{исп}=131,912.$$

Находим значение $Q=0,215 \cdot 1,999 \cdot 633,3=272,18$ Дж.

$$A = \frac{Q}{\Delta R} = \frac{272,18}{131,912} = 2,06.$$

Таблица 2.4 – Градуировка калориметра растворения хлористого калия в 200 мл воды

Масса КСl, г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделившегося тепла, Дж	АН ₂₉₈ ⁿ реакции, кДж/моль ⁻¹	
			Опыт	Справочное значение
0,5182	17,91	123,218	17,715	17,530±0,20
0,5016	17,46	120,123	17,840	
0,6819	24,17	166,356	18,167	
0,5071	17,58	120,917	17,769	
С _{ср} : 17,847±0,20				

2.3.2. Обработка результатов калориметрических экспериментов

Для калориметрических опытов использованы карбонаты лития, натрия и калия марки «ОСЧ», их навески около 0,2-0,5 г взвешивались с точностью до 0,0001 г на аналитических микровесах.

Для приготовления растворов использовалась плавиковая кислота марки «ОСЧ», были приготовлены растворы нужных концентраций из раствора, содержащего 45 мас% плавиковой кислоты. Приготовление растворов проведено в полиэтиленовых сосудах, разбавлением раствора плавиковой кислоты (45%) предварительно взвешенным точным количеством воды. Вода взвешивалась с точностью до 0,05 г на теххимических весах. Готовился заданной концентрации раствор, который затем нагревали до температуры 25°C и наливали в калориметрический сосуд с тефлоновой крышкой, которую затягивали до полной герметизации восемью болтами с резьбой. В специальном гнезде термостата надежно закрепляли сосуд с раствором, к которому присоединяли специальными клеммами провода нагревателя и термистора. К мешалке присоединяли гибкий провод от электромотора, установленного на постоянное число оборо-

тов около 250 в минуту. Когда устанавливались термический ход калориметра и равновесие, после одиннадцатого отсчета заглушку при помощи бойка нажимаем легко отделяли от контейнера, так как плавиковая кислота вступала в химическую реакцию с карбонатами. Процесс взаимодействия карбонатов калия, лития и натрия с плавиковой кислотой является экзотермическим и выделяющееся в калориметре тепло снижало сопротивление термистора.

По окончании реакции сопротивление термистора начинает увеличиваться и идет конечный ход калориметра, составляющий одиннадцать последних отсчетов калориметрического опыта. За изменение сопротивления термистора берется разность между последним отсчетом начального периода (r_0) и первым отсчетом конечного периода (r_n) – К. К этому изменению сопротивления вводится поправка (ΔR), которая рассчитывается по эмпирической формуле Ренье-Пфаундлера-Усова.

Чтобы вычислить теплоту реакции, кроме значения $R_{исп}$ – изменения сопротивления термистора с поправкой, нужно знать тепловое значение калориметра «а», которое для каждой заданной концентрации находилось нами с помощью электрического метода (электрический метод градуировки калориметра описан нами ранее во 2 главе, п.2.2).

Для данной навески карбонатов определяли теплоту реакции определяли, как произведение «а» на $R_{исп}$, которая выражалась в джоулях: $q = a \cdot R_{исп}$. Затем количество теплоты пересчитывали на мольную массу карбонатов и вычисляли ΔH° реакции (кДж/моль⁻¹) карбонатов лития, натрия и калия по формуле:

$$\Delta H^\circ = \frac{m}{M}, \quad (2.1)$$

где: M – мольная масса карбонатов, г/моль;

m – навеска карбонатов бария, г.

Отклонения от среднеарифметического значения «а» были рассчитаны в соответствии с рекомендациями Совета по химической термодинамике по формуле [133]:

$$\Delta = \pm 2 \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}. \quad (2.2)$$

Для примера в таблице 2.5 приводится протокол одного из калориметрических опытов, в котором изучена реакция взаимодействия плавиковой кислоты и карбоната лития. Мы калориметрическим методом в калориметре растворения исследовали реакцию взаимодействия карбонатов лития, натрия и калия с растворами плавиковой кислоты 5, 10, 20, 30, 39, 40 и 43%. В таблице 2.5 приводится протокол опыта по исследованию взаимодействия 43% раствора плавиковой кислоты и карбоната лития.

Таблица 2.5 – Протокол опыта по исследованию взаимодействия карбоната лития с 43% раствором плавиковой кислоты ($m=0,22847$ г)

№ опыта	Начальный период	Главный период	Конечный период
1	21738,50	21712,20	21673,72
2	21738,35	21684,20	21673,96
3	21738,21	21676,50	21674,10
4	21737,80	21674,60	21674,23
5	21737,47	21673,60	21674,40
6	21737,44	21673,44	21674,42
7	21737,17	21673,54	2674,52
8	21736,82	21673,59	21674,62
9	21736,44	-	21674,73
10	21736,48	-	21674,86
11	21736,22	-	21674,88

$$\Delta r_0 = 0,229; \quad \Delta r_{0n} = 1,832; \quad \Delta(\Delta R) = -0,5032;$$

$$\Delta r_n = -0,116; \quad \Delta r_n - \Delta r_0 = -0,345; \quad \Delta R_{\text{исп}} = 61,99;$$

$$R_0 = 21737,365; \quad R_n - R_0 = -62,968; \quad q = 107,654 \text{ Дж};$$

$$R_n = 21674,404; \quad \frac{r_0 + r_n}{2} = 21704,97;$$

$$r_0 = 21736,22; \quad n \cdot R_0 = 173898,92;$$

$$r_n = 21673,72; \quad \sum_1^{n-1} r = 151767,92;$$

$$\Delta R = 62,50; \quad n = 8.$$

2.3.3. Метод тензиметрии с мембранным нуль-манометром

Для исследования процесса термического разложения гидрофторидов щелочных металлов в качестве основного экспериментального метода исследования применялся статический метод с мембранным нуль-манометром.

Использование метода тензиметрии с мембранным нуль-манометром, как основного экспериментального метода связано с особенностями изучаемых объектов – замедленностью изучаемых процессов, а также легкой окисляемостью и гигроскопичностью компонентов системы.

Изучение термического разложения гидрофторидов ЩЗМ проводилось на тензиметрической установке с использованием мембранного нуль-манометра. В работах [136, 137] приведены принцип работы установки, описание устройства, а также методика измерений. Тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром широко применяется при исследовании процессов, протекающих в гетерогенных и гомогенных газовых системах. Особенно эффективно в сочетании с методами непосредственного анализа пара.

В качестве нуль-манометра в наших исследованиях служила плоская мембрана из стекла «пирекс», которая по сравнению с мембранами других типов обладала рядом положительных свойств и удобством в обращении. На рисунке 2.4 представлена использованная в нашей работе схема мембраны с нуль-манометром.

Мембрана (1), чувствительная к разности давлений, отделяет мембранную камеру (2) от компенсационного объема (3). В верхнем конце мембраны прикреплен подвижной шток (4) - часть механической системы, служит для наблюдения за положением мембраны. К боковой поверхности мембранной трубки припаян дополнительный шток (5), который обеспечивает большой угол

отклонения основному штоку (4). Место соединения штоков представляет собой растянутую тонкую иглу (6), которая и определяет разности давления в мембранной камере и компенсационном объеме. Компенсационный объем мембраны служит для определения нулевого положения иглы.

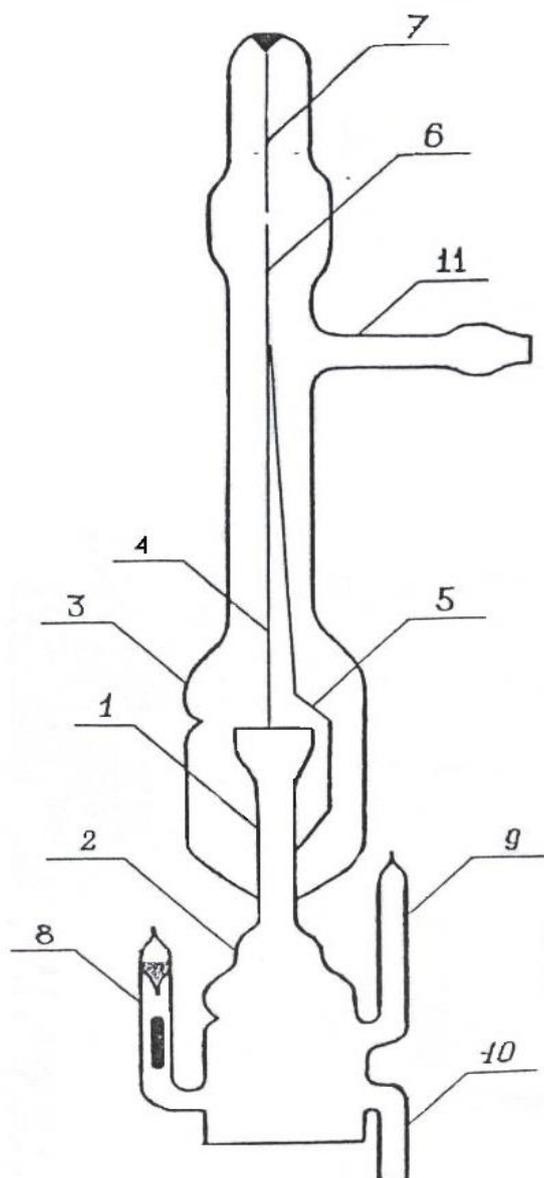


Рисунок 2.4 - Схема мембранного нуль-манометра: 1 – мембрана; 2 – мембранная камера; 3 – компенсационный объем; 4 – подвижный шток; 5 – дополнительный шток; 6 – игла; 7 – неподвижный шток; 8, 9 – отростки для заполнения и отбора исследуемого вещества; 10 – отросток для герметизации мембранной камеры; 11 – отросток для откачки.

По обе стороны от мембраны игла (6), когда имеется разность давлений, сдвигается с равновесного положения, что визуально фиксируется отклонением иглы от наземного положения штока (7). Для заполнения мембранной камеры исследуемым веществом, герметизации, забора для изучения состава образующихся при разложении промежуточных и конечных продуктов служат отростки (8-10). К компенсационно-измерительной системе мембрана присоединяется через отросток (11).

У нуль-манометра чувствительность определяется качеством мембраны, толщиной штоков и методом наблюдения за положением указателя и иглы. При наблюдениях для увеличения чувствительности применяли простую оптическую систему линз, при помощи которых изображения указателя и иглы проектировались на экран, точность составляла ± 1 мм рт. ст. Поскольку вся система мембраны была чувствительной и нестабильной, погрешность при измерениях была не более ± 2 мм рт. ст.

На рисунке 2.5 приведена схема тензиметрической установки, используемой для измерения давлений и компенсации.

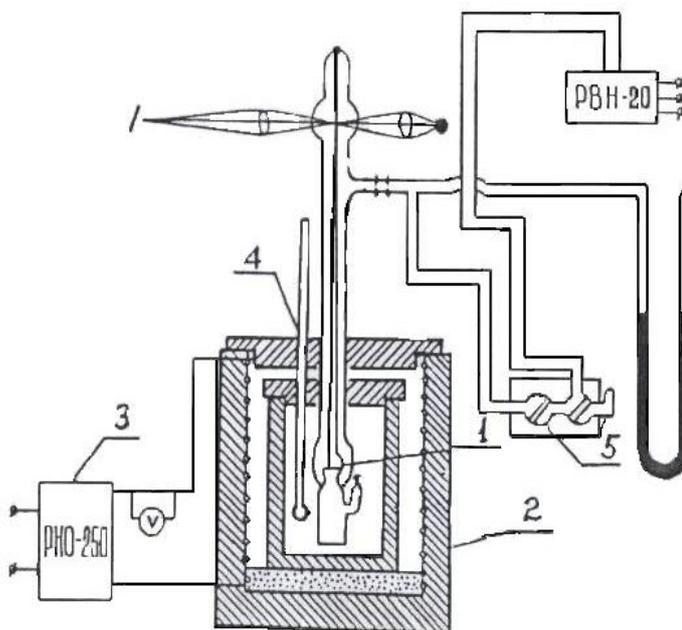


Рисунок 2.5 - Схема тензиметрической установки: 1 – мембрана; 2 – печь; 3 – авторегулятор температуры; 4 – термометр; 5 – вакуумная система.

Мембрану (1) устанавливали в печь (2) ТЭЛ-1, напряжение, подводимое к печи, измеряли вольтметром и регулировали автотрансформатором РНО-250-5. Постоянную температуру поддерживали с помощью авторегулятора типа КСП-4. При проведении низкотемпературных процессов, проводимых при температурах <600 К, температуру в печи поддерживали терморегулятором ТРК-2У.

При проведении низкотемпературных исследований ($<100^{\circ}\text{C}$) использовали термостат вместо печи. При этом мембранный нуль-манометр, приведенный на рисунке 2.4, располагался в термостате, наполненном маслом или водой.

Измеряли температуру и проводили наблюдения за ее изменением при низких температурах термометром (4), который имел чувствительность $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, а также термопарами (три-четыре хромель-алюминиевые термопары в различных зонах контролировали отсутствие температурного градиента), при высоких температурах >700 К – контроль проводился только термопарами. При использовании потенциометра типа ПП-63 погрешность измерений была равна $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ мВ, что соответствовало точности порядка $0,3^{\circ}\text{C}$. В целом, точность измерения температуры составляла порядка $0,5^{\circ}\text{C}$.

Давление в системе измерялось ртутным манометром, что позволяло измерять давление до 2 атм., точность измерений составляла до 1 мм рт. ст. Вакуумная система, в которой применялся форвакуумный насос РВН-20, давала возможность создания в нуль-манометре вакуума порядка 10^{-3} мм рт. ст. При давлениях выше 1000 мм рт. ст., в компенсационный объем нуль-манометра для компенсации давления из баллона подавался воздух, находящийся там под давлением.

Отличие статического метода заключается в том, что в процессе разложения гидрофторидов ЦМ время установления равновесия практически не ограничено, поэтому при исследовании очень медленно протекающих процессов данный метод является предпочтительным. Достоинствами статического метода с мембранным нуль-манометром являются:

- возможность исследования гигроскопичных и легко окисляющихся соединений, которые являются объектами нашего исследования;

- возможность измерения давления в областях насыщенного пара над конденсированной фазой;
- возможность определения термодинамических характеристик индивидуальных соединений и процессов (по зависимости давления пара от температуры барограммы процесса);
- установление по той же зависимости характера химических превращений, протекающих в конденсированной фазе.

2.3.4. Подготовка тензиметрических опытов и техника заполнения мембранной камеры

Отбор исследуемых веществ был проведен в атмосфере инертного газа в сухой камере. В тензиметрических количественных опытах с известным объемом мембранной камеры пробы исходных веществ необходимых количеств производили следующим образом: ампулу (1) высушивали и взвешивали с точностью до $\pm 2,10^{-3}$ г, с помощью переходника (2) и вакуумной трубки (3) присоединяли к ампуле с веществом (4). После того, как в системе создавался вакуум, бойком (5) разбивали тонкую перегородку клапана ампулы (4).

При помощи переходника из системы удалялись осколки разбитой перегородки. Ампула(1) при непрерывной откачке заполнялась исследуемым веществом, затем герметизировалась. Масса взятого вещества находилась по разности масс пустой и заполненной ампул. При этом потери воздуха при вакуумировании учитывались сравнением масс ампулы с веществом до и после откачки.

Ампулу с известной навеской вещества после помещения внутрь мембранной камеры бойка, припаивали к мембранной камере, которая под вакуумом в пламени газовой горелки тщательно высушивалась нагреванием. Высушив и охладив мембрану, разбивали бойком перегородку камеры и пересыпали в мембранную камеру вещество.

В зависимости от программы опытов выбиралась конструкция мембранной камеры. Для изучения процесса термолиза исследуемых комплексов применялась мембранная камера такой конструкции, позволяющей удалять про-

дукты разложения и десольватации без необходимости выноса из печи мембраны (рисунок 2.6).

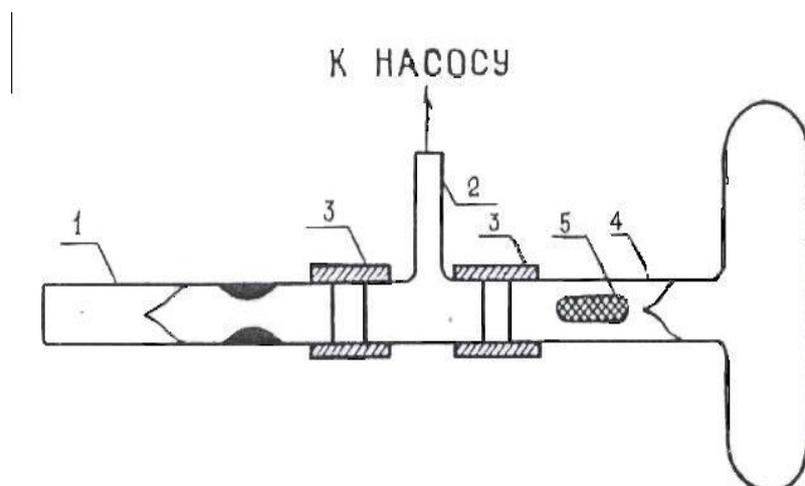


Рисунок 2.6 - Система для отбора вещества: 1 – ампула; 2 – стеклянный переходник; 3 – шланг вакуумный; 4 – ампула с веществом; 5 – боек.

На рисунке 2.7 схематически представлены типы мембран с несколькими отводами, применяемых нами при проведении предварительных опытов в неравновесных условиях.

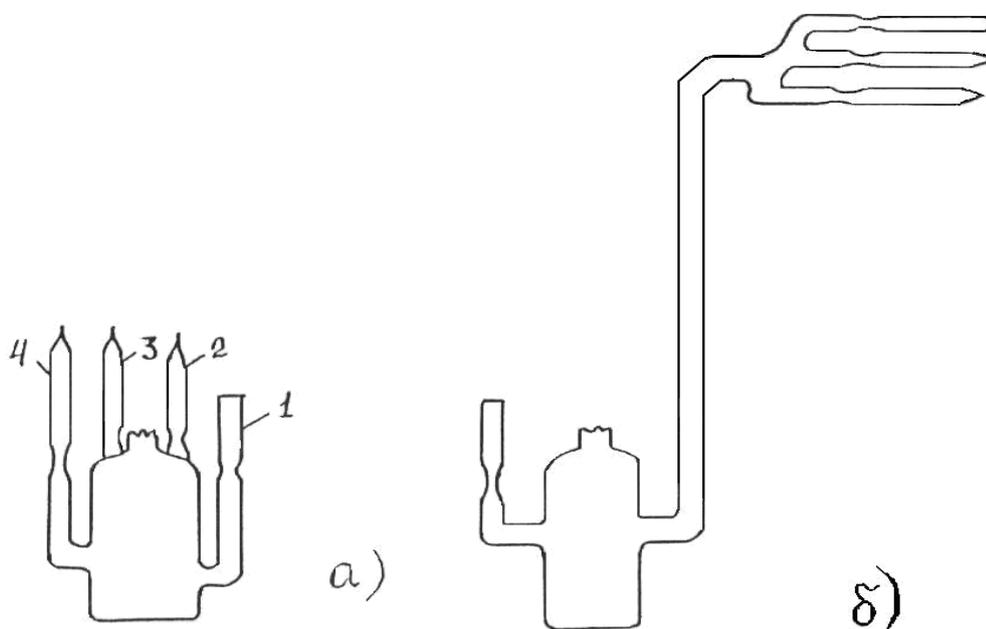


Рисунок 2.7 - Схема мембранных камер для исследования процесса термализации (а) и проведения предварительных опытов (б).

Из рисунка 2.7 видно, что отвод (1) служит для откачки системы и введения вещества; отвод (2) - для отпаивания из прибора части вещества; отвод (3) - для вскрытия прибора после окончания эксперимента; отвод (4) – является дополнительным.

2.3.5. Обработка результатов тензиметрических опытов

Для исследуемых веществ термодинамические характеристики определены с использованием полученной экспериментально температурной зависимости равновесного давления по уравнениям:

а) при стабильности значений теплоемкости ($\Delta C_p=0$) и малого температурного интервала ($\Delta T \approx 150^\circ\text{C}$) измерений результаты приемлемой (достаточной) точности в исследуемом интервале рассчитывались по уравнению:

$$\lg P_{HF} = A - \frac{B}{T} = \frac{\Delta S}{19,5} - \frac{\Delta H}{19,5}, \quad (2.3)$$

б) более точные результаты получили при использовании уравнения:

$$\lg P - C \lg T = A - \frac{B}{T}, \quad (2.4)$$

где: $A_{am} = \frac{\Delta S}{2,3R} - \int \frac{\Delta C}{RT} \cdot dT$ - энтропийный коэффициент;

$B = \frac{\Delta H}{2,3R}$ - энтальпийный коэффициент;

$C = \frac{1}{R} \int \Delta C_p dT$ - теплоемкостный коэффициент.

В уравнениях (2.3) и (2.4) коэффициенты А и В были получены обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов регрессионным анализом, расчет проводился на компьютере:

$$A = \frac{(\sum x)(\sum x_1 y_1) - (\sum y_1)(\sum x_1)}{(\sum x) - n \sum x_1};$$

$$A = \frac{(\sum x)(\sum x_n) - \sum x_1 y_1}{(\sum x) - n \sum x_1},$$

где $X_1 = \frac{1}{T}$, соответствующее $x_1 = \lg P$ для уравнения (2.3) и соответствующее $y_1 \lg P - C \lg T$ для уравнения (2.4), n – число «точек» измерения.

Коэффициент C рассчитывали по оцененным заранее значениям ΔC_p .

Используя уравнение (2.4), по температуре проведена далекая экстраполяция результатов измерений.

Стандартная ошибка аппроксимации или стандартное остаточное отклонение S_y рассчитывалась по уравнению:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum d}{n-1}},$$

где: $d = \lg P_{\text{теор}} - \lg P_{\text{экспер}}$.

Для коэффициентов A и B стандартные ошибки аппроксимации рассчитывались по уравнениям:

$$S_A^2 = \frac{\sum y \sum x}{1n \sum x - \sum x / n'},$$

$$S_B^2 = \frac{S_y^2}{1 \sum x - (\sum x) / n'}.$$

Доверительные интервалы при коэффициенте линии регрессии по используемой методике вычисляли по уравнениям:

$$(\delta)E_A = \pm t_{\text{значение}} \cdot \sqrt{S_A^2},$$

$$(\delta)E_B = \pm t_{\text{значение}} \cdot \sqrt{S_B^2},$$

где $t_{\text{значение}}$ – коэффициент t -распределения Стьюдента, позволяющий оценивать значения в интервале доверительного уровня до 90-95%.

В исследуемых процессах в температурном интервале их протекания стандартные остаточные отклонения в значениях $\delta(\Delta S_T^o)$ и $\delta(\Delta H_T^o)$ вычисляли по формулам:

$$\delta(\Delta S_T^o) = \delta_A \cdot 19,15 ; \delta(\Delta H_T^o) = \delta_B \cdot 19,15 .$$

Ошибки эксперимента рассчитывали методом наименьших квадратов, обработку данных проводили при помощи регрессивного анализа на компьютере.

ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОФТОРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IA ПОДГРУППЫ

Получение точных сведений о фундаментальных физико-химических свойствах, исследование термической устойчивости, разработка схем и изучение процессов термического разложения, изучение термодинамических характеристик соединений, содержащих фтор, в частности, гидрофторидов, способствуют более широкому использованию в различных областях современной технологии и техники гидрофторидов. Разрабатываются и совершенствуются передовые технологии, подбираются оптимальные условия по получению тугоплавких и редких металлов, находят широкое применение комплексные анионы на основе соединений на основе фтора [138-141].

3.1. Термическое разложение гидрофторидов элементов IA группы

В данном разделе диссертационной работы приведены результаты исследования процесса термического разложения гидрофторидов лития, натрия и калия. В качестве основного метода для изучения термического разложения гидрофторидов применялся тензиметрический метод с использованием мембранного нуля-манометра. На основе данных кривых температурных зависимостей давления пара, полученных в условиях равновесия, рассчитаны уравнения баграмм, и по ним для исследуемых процессов найдены значения термодинамических характеристик. На основе термодинамических характеристик процессов рассчитаны термодинамические свойства индивидуальных гидрофторидов щелочных металлов.

Калориметрическим способом растворения рассчитаны энтальпии процесса взаимодействия карбонатов ЩМ с концентрированными растворами плавиковой кислоты. На их основании получены термодинамические характеристики гидрофторидов щелочных металлов.

Приведены результаты сравнительного анализа термодинамических характеристик гидрофторидов элементов IA и IIA подгрупп.

3.1.1. Термическое разложение гидрофторидов лития

Гидрофторид лития LiHF_2 получен по вышеприведенной методике (гл.2, п.2.1). По характеру барограммы - кривой температурной зависимости давления пара и литературным данным установлено, что в интервале температур $T=(296-384)$ К процесс термического разложения LiHF_2 протекает в одну стадию по схеме:



Тензиметрическое исследование, проведенное в равновесных условиях, показало хорошее совпадение хода прямых барограммы процесса, как при прямом ходе - нагревании мембраны, так и при обратном ходе – её охлаждении (рисунок 3.1). Это свидетельствует о достижении равновесия в системе.

Результаты предварительных экспериментов по измерению давления пара фтористого водорода при термическом разложении невысушенного LiHF_2 приведены в таблице 3.1. На рисунке 3.1а представлена кривая барограммы процесса (3.1). Полученные в результате эксперимента данные, приведенные в виде LgP от обратной температуры ($\text{lg } P_{\text{ам, HF}} = f(1/T \cdot 10^3)$), обрабатывались на МНК с использованием t-значения коэффициента Стьюдента с доверительным интервалом свыше 90%. Из рисунка 3.1б видно, что данная зависимость состоит из двух взаимно пересекающихся прямых линий.

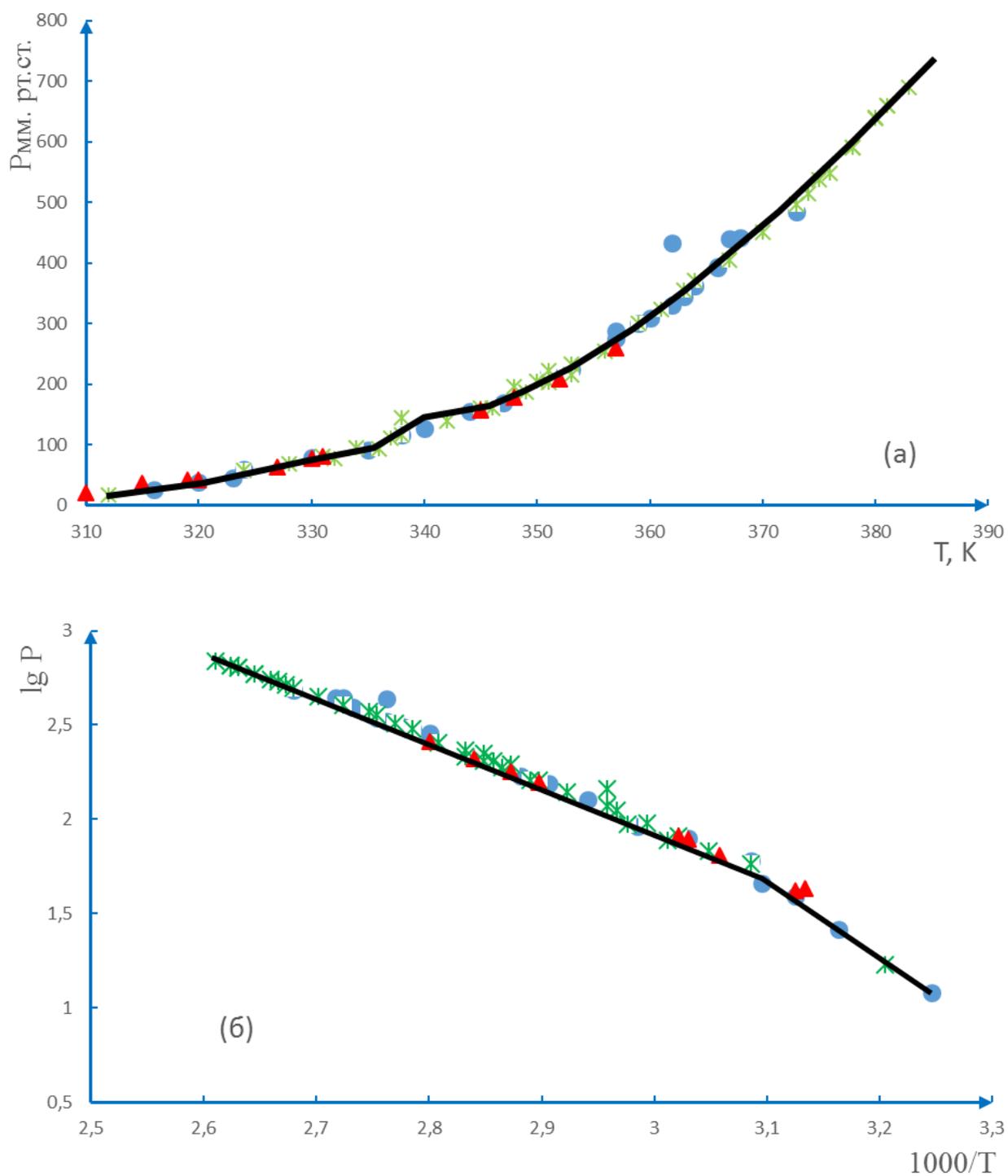


Рисунок 3.1 – Барограмма (а) и зависимость $\lg P_{HF} = f(1/T \cdot 10^3)$ (б) процесса термического разложения невысушенного гидрофторида состава LiHF₂.

Таблица 3.1 - Давления фтористого водорода от температуры при разложении невысушенного LiHF_2

Опыт №1							
Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	$1/T \times 10^3$	Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	$1/T \times 10^3$
308	12	1,079	3,246	357	288	2,459	2,801
316	26	1,414	3,164	359	300	2,477	2,785
320	39	1,591	3,125	362	330	2,518	2,762
323	46	1,662	3,095	364	362	2,558	2,747
324	60	1,778	3,086	366	394	2,595	2,732
330	79	1,897	3,03	368	442	2,645	2,717
335	92	1,963	2,985	362	434	2,637	2,762
338	116	2,064	2,958	351	218	2,338	2,849
340	128	2,107	2,941	357	276	2,44	2,801
344	155	2,19	2,906	360	310	2,491	2,777
347	170	2,23	2,881	363	345	2,537	2,754
351	211	2,324	2,849	366	392	2,593	2,732
353	225	2,352	2,832	367	440	2,643	2,724
				373	484	2,684	2,68
Опыт №2							
Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	$1/T \times 10^3$	Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	$1/T \times 10^3$
302	4	0,602	3,311	380	640	2,806	2,631
303	7	0,845	3,3	378	590	2,77	2,645
308	13	1,113	3,246	375	538	2,73	2,666
312	17	1,23	3,205	373	496	2,695	2,68
324	58	1,763	3,086	370	450	2,653	2,702
328	68	1,832	3,048	367	405	2,607	2,724
331	81	1,908	3,021	364	372	2,57	2,747

334	95	1,977	2,994	363	356	2,551	2,754
338	117	2,068	2,958	361	324	2,51	2,77
342	139	2,143	2,923	359	300	2,477	2,785
346	161	2,206	2,89	356	254	2,404	2,808
349	188	2,274	2,865	353	233	2,367	2,832
351	204	2,309	2,849	351	222	2,346	2,849
353	216	2,334	2,832	350	205	2,311	2,857
374	515	2,711	2,673	348	196	2,292	2,873
376	549	2,739	2,659	345	161	2,206	2,898
378	590	2,77	2,645	338	145	2,161	2,958
380	638	2,804	2,631	337	112	2,049	2,967
381	659	2,818	2,624	336	94	1,973	2,976
383	690	2,838	2,61	332	77	1,886	3,012
381	659	2,818	2,624				
Опыт №3							
Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³	Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³
296	4	0,602	3,378	348	178	2,25	2,873
310	21	1,322	3,225	345	158	2,198	2,898
315	37	1,568	3,174	331	81	1,908	3,021
320	42	1,623	3,125	330	78	1,892	3,03
357	259	2,413	2,801	327	64	1,806	3,058
352	208	2,318	2,84	319	43	1,633	3,134
				300	8	0,903	3,333

Экспериментальные данные прямых линий (рисунок 3.1а), обработанные отдельно, выражаются следующими уравнениями:

$$\lg P_{am, HF} = (7,13 \pm 0,71) - \left(\frac{2699 \pm 615}{T} \right), \quad (3.2)$$

в интервале температур $\Delta T = (295-320)$ К,

$$\lg P_{am, HF} = (11,59 \pm 1,0) - \left(\frac{4500 \pm 640}{T} \right), \quad (3.3)$$

в интервале температур $\Delta T = (320-380)$ К.

Используя уравнения (3.1)-(3.3), найдены значения термодинамических характеристик процесса разложения гидрофторида лития.

Константа равновесия процесса определена выражением $K_p = P_{общ.} = P_{ат, HF}$. Значения термодинамических характеристик равны:

а) по уравнению (3.2):

$$\Delta H_T^0 = 51,67 \pm 2,50 \text{ кДж/моль и } \Delta S_T^0 = 136,65 \pm 6,69 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

б) по уравнению (3.3):

$$\Delta H_T^0 = 86,10 \pm 2,90 \text{ кДж/моль и } \Delta S_T^0 = 221,91 \pm 7,53 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Согласно литературным сведениям, LiHF_2 разлагается без плавления. Поэтому протекание этих двух процессов нельзя отнести к процессу плавления LiHF_2 . Можно предположить, что исходное вещество – гидрофторид лития – содержит некоторое количество адсорбированных молекул воды и/или фтористого водорода. Для получения чистого гидрофторида лития нами проведена сушка полученного исходного образца гидрофторида лития в течение суток при комнатной температуре и периодической откачке в вакууме.

Полученные, таким образом, высушенные образцы гидрофторида лития определенной массы, были заправлены в мембранную камеру под вакуумом. Результаты измерения в процессе термического разложения этих образцов в интервале температур 277-385 К приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Давление фтористого водорода при термическом разложении высушенного LiHF_2

Опыт №1							
Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³	Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³
296	7	0,845	3,378	347	173	2,238	2,881
310	22	1,342	3,225	349	192	2,283	2,865
314	28	1,447	3,184	354	239	2,378	2,824
320	40	1,602	3,125	355	251	2,399	2,816
324	47	1,672	3,086	354	236	2,372	2,824
328	60	1,778	3,048	351	215	2,332	2,849
331	73	1,863	3,021	349	193	2,285	2,865
335	97	1,986	2,985	347	184	2,264	2,881
338	111	2,045	2,958	342	132	2,12	2,923
340	121	2,082	2,941	336	113	2,053	2,976
342	137	2,136	2,923	330	86	1,934	3,03
343	149	2,173	2,915	298	7	0,845	3,355
Опыт №2							
Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³	Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³
302	9	0,954	3,311	372	466	2,668	2,688
305	15	1,176	3,278	375	503	2,701	2,666
310	22	1,342	3,225	377	536	2,729	2,652
312	26	1,414	3,205	378	558	2,746	2,645
315	33	1,518	3,1746	380	592	2,772	2,631
320	42	1,623	3,125	381	615	2,788	2,624
336	96	1,982	2,976	382	630	2,799	2,617
339	121	2,082	2,949	383	651	2,813	2,61
345	168	2,225	2,898	384	682	2,833	2,604

348	184	2,264	2,873	382	635	2,802	2,617
350	204	2,309	2,857	380	594	2,773	2,631
354	234	2,369	2,824	377	535	2,728	2,652
357	268	2,428	2,801	375	508	2,705	2,666
360	303	2,481	2,777	373	471	2,673	2,68
361	322	2,507	2,77	370	425	2,628	2,702
362	344	2,536	2,762	368	397	2,598	2,717
365	376	2,575	2,739	366	371	2,569	2,732
367	405	2,607	2,724	362	315	2,498	2,762
368	418	2,621	2,717	361	304	2,482	2,77
367	409	2,611	2,724	360	292	2,465	2,777
369	436	2,639	2,71	359	280	2,447	2,785
371	363	2,559	2,695	323	49	1,69	3,095
372	481	2,682	2,688	324	51	1,707	3,086
373	498	2,697	2,68	328	71	1,851	3,048
374	511	2,708	2,673	330	80	1,903	3,03
372	444	2,647	2,688	333	92	1,963	3,003
371	463	2,665	2,695	336	103	2,012	2,976
369	432	2,635	2,71	339	122	2,086	2,949
367	410	2,612	2,724	342	141	2,149	2,923
365	374	2,572	2,739	344	156	2,193	2,906
361	338	2,528	2,77	347	176	2,245	2,881
359	292	2,465	2,785	360	199	2,298	2,777
357	265	2,423	2,801	354	236	2,372	2,824
355	247	2,392	2,816	355	254	2,404	2,816
348	186	2,269	2,873	358	273	2,436	2,793
347	180	2,255	2,881	360	311	2,492	2,777
346	165	2,217	2,89	363	349	2,542	2,754
343	148	2,17	2,915	368	414	2,617	2,717

341	125	2,096	2,932	369	433	2,636	2,71
357	278	2,444	2,801	372	466	2,668	2,688
360	246	2,39	2,777	371	478	2,679	2,695
362	314	2,496	2,762	374	511	2,708	2,673
363	332	2,521	2,754	372	575	2,759	2,688
365	350	2,544	2,739	378	597	2,775	2,645
366	368	2,565	2,732	379	650	2,812	2,638
368	395	2,596	2,717	378	538	2,73	2,645
369	427	2,63	2,71	371	481	2,682	2,695
370	434	2,637	2,702	366	359	2,555	2,732

Барограмма процесса термического разложения высушенного образца LiHF_2 приведена на рисунке 3.2а. Экспериментальные данные, приведенные в виде зависимости $\lg P_{am.} = f(1/T \cdot 10^3)$, хорошо ложатся на одной прямой линии в исследуемом температурном интервале (рисунок 3.2б). Данная зависимость выражается уравнением

$$\lg P_{am.} = (7,27 \pm 0,14) - \left(\frac{2726 \pm 117}{T} \right) \quad (3.4)$$

в интервале температур $\Delta T = (298-385)$ К.

Константа равновесия процесса определена по давлению пара фтористого водорода $K_p = P_{\text{HF}}$.

По уравнению (3.4) были рассчитаны значения термодинамических характеристик процесса (3.1), составившие:

$$\Delta H_T^0 = 52,17 \pm 2,10 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_T^0 = 138,41 \pm 7,10 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$\Delta G_T^0 = 10,92 \pm 2,00 \text{ кДж/моль}.$$

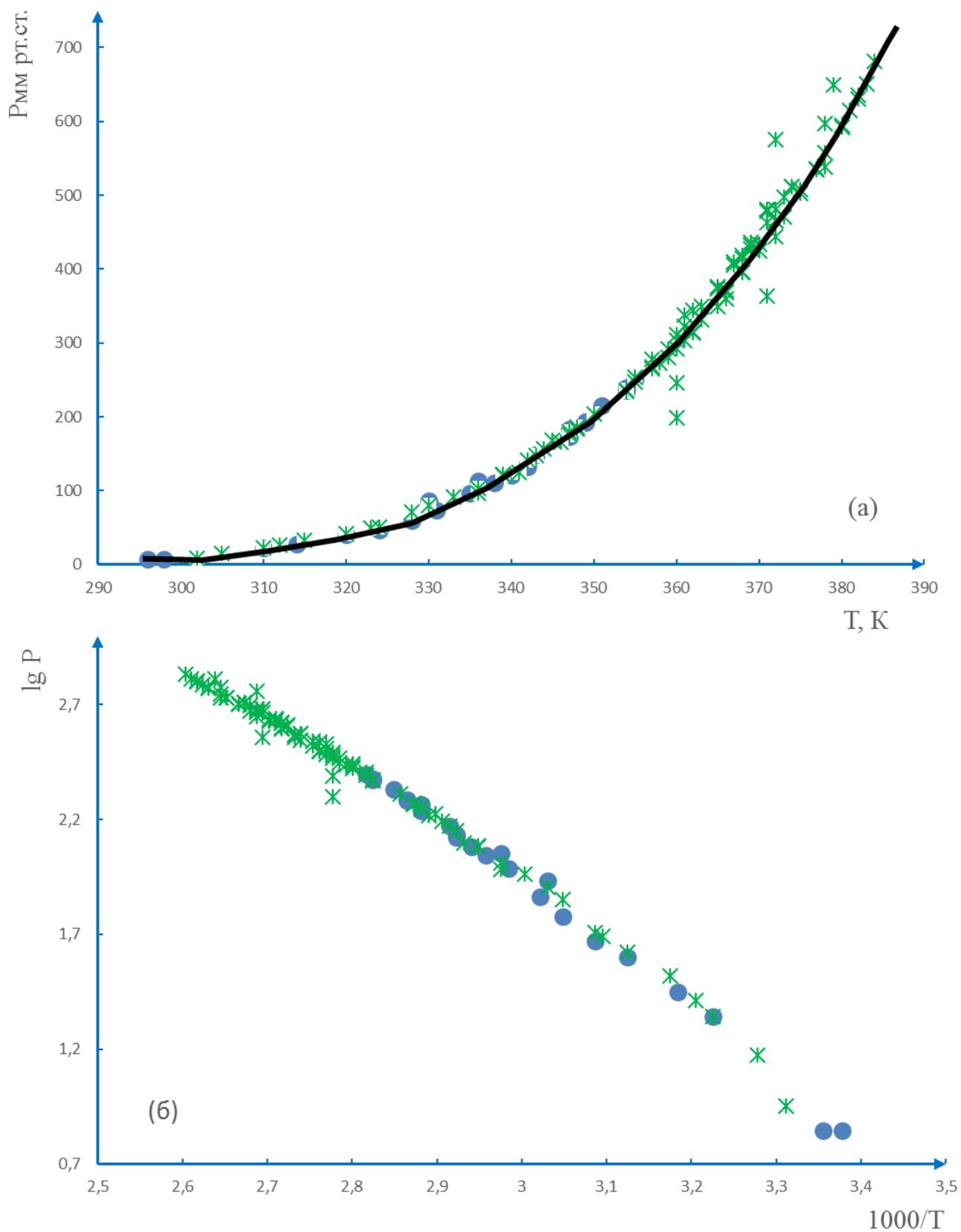


Рисунок 3.2 - Барограмма (а) и зависимость $\lg P_{HF} = f(1/T \cdot 10^3)$ (б) процесса термического разложения гидрофторида состава LiHF₂.

Используя полученные данные, а также справочные значения [130-135] термодинамических характеристик других компонентов системы ($\text{LiF}_{(\text{тв.})}$ и $\text{HF}_{(\text{пар})}$) (таблица 3.3), нами определены термодинамические характеристики LiHF_2 (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Справочные и экспериментальные значения термодинамических характеристик системы LiHF_2

Вещество	$-\Delta_f H^0$, кДж/моль	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К	C_p , Дж/моль·К	Источник
$\text{LiF}_{(\text{тв.})}$	616,0	587,7	35,7	41,6	[130-132]
$\text{HF}_{(\text{пар})}$	273,3	275,4	173,8	-	[130-135]
$\text{LiHF}_{2(\text{тв.})}$	921,3	870,7	71,0	70,1	[130,131]
	938,1	-	-	-	
	836,6*	852,2*	71,2*	-	
* определенные нами величины по данным тензиметрии.					

Дальнейшей задачей исследования явилось изучение длительности воздействия, проводимое в течение 6 месяцев в условиях равновесия паров плавиковой кислоты различных концентраций (10, 15, 20, 30, 35 и 40%) на фторид лития. Целью данного исследования было изучение возможности получения гидрофторида лития путем воздействия на фторид лития газообразного фтороводорода. Нами также проведено тензиметрическое исследование продуктов, полученных от воздействия паров растворов фтороводородной кислоты с целью идентификации с чистым гидрофторидом лития.

При тензиметрическом исследовании продукта, полученного от воздействия паров 10% фтороводородной кислоты, мы получили давление пара над продуктом, почти не отличающееся от давления над «чистым» гидрофторидом лития. Результаты зависимости $\lg P$ от обратной температуры практически совпадают с прямой линией, найденной по уравнению при обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов:

$$\lg P_{\text{ат.}} = 7,21 - \left(\frac{2652 \pm 33}{T} \right). \quad (3.5)$$

Для процесса разложения гидрофторида лития по уравнению (3.5) найдены значения термодинамических характеристик, составившие:

$$\Delta H = 50,79 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 138,03 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Ниже приводятся результаты проведенных экспериментов, а также данные для других концентраций (С, мас%) плавиковой кислоты:

$$C=15\%: \lg P_{\text{ат.}} = (7,52 \pm 0,33) - \left(\frac{2777 \pm 29}{T} \right),$$

$$\Delta H = 53,17 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 143,97 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

$$C=20\%: \lg P_{\text{ат.}} = (6,27 \pm 0,54) - \left(\frac{2312 \pm 54}{T} \right),$$

$$\Delta H = 46,77 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 121,42 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

$$C=30\%: \lg P_{\text{ат.}} = (5,36 \pm 0,29) - \left(\frac{2043 \pm 32}{T} \right),$$

$$\Delta H = 39,12 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 102,63 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

$$C=35\%: \lg P_{\text{ат.}} = (6,26 \pm 0,37) - \left(\frac{2337 \pm 37}{T} \right),$$

$$\Delta H = 44,72 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 119,87 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

$$C=40\%: \lg P_{\text{ат.}} = (7,37 \pm 0,37) - \left(\frac{2739 \pm 33}{T} \right),$$

$$\Delta H = 52,42 \text{ кДж/моль}, \Delta S = 141,08 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Как видно из результатов тензиметрических исследований семи систем, в шести случаях наблюдаются взаимосогласованные данные, как в уравнениях зависимости давления паров фтороводорода от температуры, так и в значениях термодинамических характеристик.

Используя основное уравнение химической термодинамики $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и данные эксперимента ΔH и ΔS процесса разложения гидрофторида лития, мы рассчитали ΔG процесса:

$$\Delta G_{(\text{LiHF}_2)} = 10,92 \pm 2,00 \text{ кДж/моль}.$$

3.1.2. Термическое разложение гидрофторидов натрия

В работе приведены результаты процесса термического разложения гидрофторидов натрия составов NaHF_2 и NaH_2F_3 . Исходные вещества получены по описанной выше методике при соответствующих концентрациях растворов плавиковой кислоты, определённых при изучении диаграммы состояния данной системы. Исследование процесса проведено на двух установках - в классическом варианте с помещением мембраны в печи и в масляном термостате.

Тензиметрическое исследование процесса термического разложения гидрофторида натрия состава NaHF_2 было проведено в условиях равновесия и показало, что начало процесса происходит при температурах свыше 310 К. В исследованном интервале температур $\Delta T=(310-380)$ К процесс разложения образца протекает в одну стадию (рисунок 3.3) по следующей схеме:



Экспериментальные значения давления пара, полученные при процессе (3.6), представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Давление пара фтористого водорода при термическом разложении гидрофторида состава NaHF_2

T, К	P, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³	T, К	P, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³
310	16	1,204	3,225	369	400	2,602	2,71
315	20	1,301	3,174	373	458	2,66	2,68
324	25	1,397	3,086	381	559	2,747	2,624
331	29	1,462	3,021	377	501	2,699	2,652
335	33	1,518	2,985	374	465	2,667	2,673
343	40	1,602	2,915	368	395	2,596	2,717
355	67	1,826	2,816	363	315	2,498	2,754
359	126	2,1	2,785	353	101	2,004	2,832
363	260	2,414	2,754	339	42	1,623	2,949
365	320	2,505	2,739	330	35	1,544	3,03

Барограмма процесса приведена на рисунке 3.3а. Данные, приведенные в виде $\lg P_{ат., HF}$ от обратной температуры (рисунок 3.3б), описываются уравнением:

$$\lg P_{ат., HF} = (4,34 \pm 0,37) - \left(\frac{5590 \pm 65}{T} \right)$$

в интервале температур $\Delta T = (310-380)$ К.

По данному уравнению найдены значения термодинамических характеристик процесса (3.6), составившие:

$$\Delta H_T^0 = 100,58 \pm 3,1 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S_T^0 = 120,00 \pm 17,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К,}$$

$$\Delta G_T^0 = 44,82 \pm 3,5 \text{ кДж/моль.}$$

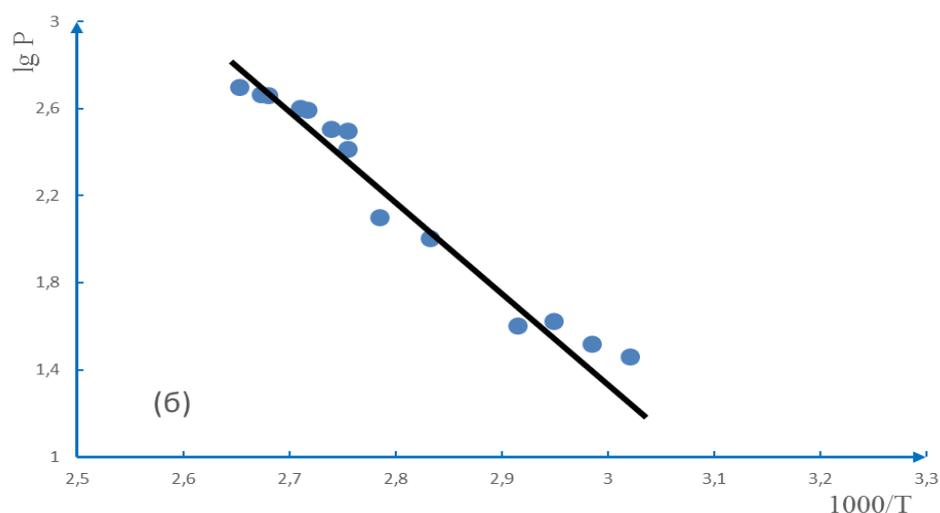
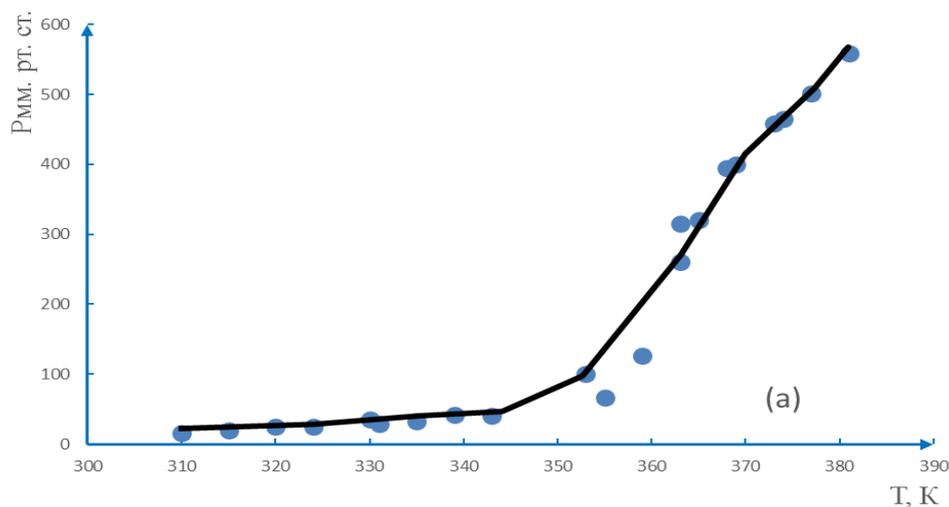


Рисунок 3.3 - Барограмма (а) и зависимость $\lg P_{HF} = f(1/T \cdot 10^3)$ (б) процесса термического разложения гидрофторида состава NaNF_2 .

Изучение процесса термического разложения дигидрофторида натрия, полученного по вышеописанной методике, проведено методом тензиметрии. Установлено, что процесс разложения NaH_2F_3 протекает по схеме:



в интервале температур $\Delta T=(220-360)$ К в равновесных условиях. Экспериментальные данные по измерению давления пара приведены в таблице 3.5 и изображены на рисунке 3.4.

Таблица 3.5 - Давление пара фтористого водорода при термическом разложении NaH_2F_3

T, К	P, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³	T, К	P, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³
293	15	1,176	3,412	342	360	2,556	2,923
298	18	1,255	3,355	343	406	2,608	2,915
301	22	1,342	3,322	355	450	2,653	2,816
308	24	1,38	3,246	357	470	2,672	2,801
312	32	1,505	3,205	360	500	2,698	2,777
316	36	1,556	3,164	363	560	2,748	2,754
319	45	1,653	3,134	349	489	2,689	2,865
323	61	1,785	3,095	342	396	2,597	2,923
327	86	1,934	3,058	340	340	2,531	2,941
329	101	2,004	3,039	338	300	2,477	2,958
331	124	2,093	3,021	335	210	2,322	2,985
334	141	2,149	2,994	331	160	2,204	3,021
336	174	2,24	2,976	327	104	2,017	3,058
337	199	2,298	2,967	323	62	1,792	3,095
338	260	2,414	2,958	313	32	1,505	3,194
341	310	2,491	2,932	300	21	1,322	3,333

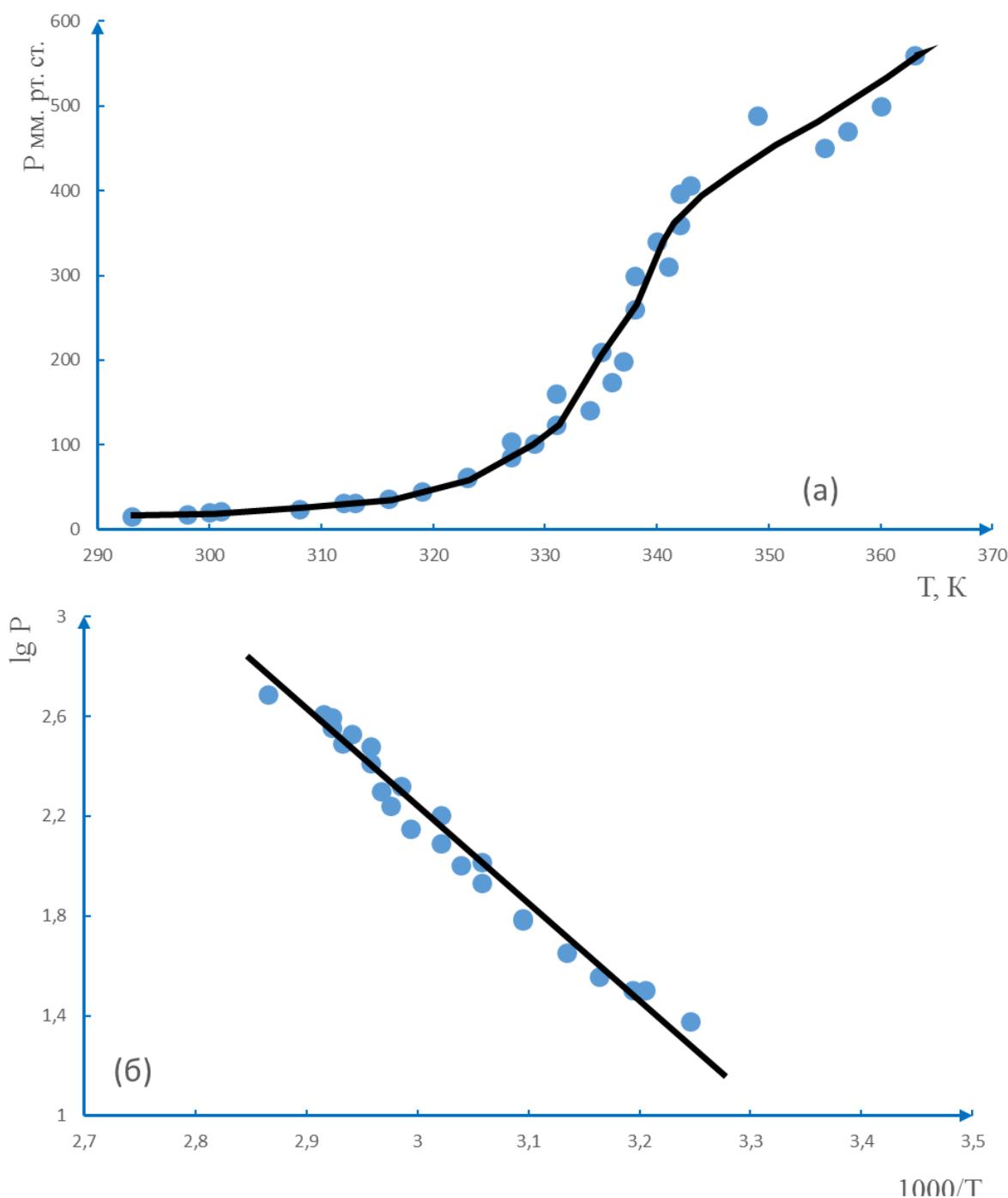


Рисунок 3.4 - Барограмма (а) и зависимость $\lg P_{HF} = f(1/T \cdot 10^3)$ (б) процесса термического разложения гидрофторида состава NaN_2F_3 .

Из рисунка 3.4а видно, что барограммы значений давления пара хорошо совпадают между собой при нагревании и охлаждении мембраны. Экспериментальные данные, приведенные в виде $\lg P_{HF} = f(1/T \cdot 10^3)$, хорошо ложатся на одной прямой линии. Уравнение прямой линии имеет следующий вид:

$$\lg P_{HF} = (10,89 \pm 0,67) - \frac{(5480 \pm 55)}{T}$$

при $\Delta T = (220-360)$ К.

Константа равновесия процесса ($K_p = P_{HF}^2$) позволила рассчитать значения термодинамических характеристик процесса (3.7), составившие:

$$\Delta H_T^0 = 104,89 \pm 2,3 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S_T^0 = 257,85 \pm 5,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К,}$$

$$\Delta G_T^0 = 27,46 \pm 3,0 \text{ кДж/моль.}$$

3.1.3. Термическое разложение гидрофторидов калия

Как показано тензиметрическим исследованием, что процесс термического разложения гидрофторида калия KNF_2 начинается при температуре 430 К и протекает в одну стадию по следующей схеме:



в интервале температур $\Delta T = (430-503)$ К.

Экспериментальные данные процесса (3.8), приведенные в таблице 3.6, позволили составить уравнение барограммы процесса (рисунок 3.5), которое имеет вид:

$$\lg P_{am.} = (3,39 \pm 0,72) - \frac{(5226 \pm 51)}{T}$$

в интервале температур $\Delta T = (430-503)$ К.

По этому уравнению, исходя из зависимости ($K_p = P_{HF}^2$) и $\lg P = \lg K_p$, рассчитаны значения термодинамических характеристик процесса (3.8), составившие:

$$\Delta H_T^0 = 80,05 \pm 3,3 \text{ кДж/моль,}$$

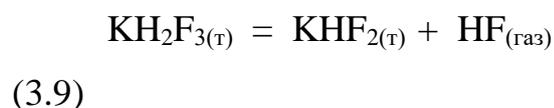
$$\Delta S_T^0 = 126,14 \pm 6,1 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К,}$$

$$\Delta G_T^0 = 42,20 \pm 3,1 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 3.6 - Давления пара фтористого водорода при разложении KNF_2

T, К	P, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³	T, К	P, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³
433	4	0,602	2,309	488	320	2,505	2,049
441	8	0,903	2,267	491	400	2,602	2,036
447	10	1	2,237	497	520	2,716	2,012
451	20	1,301	2,217	500	690	2,838	2
455	38	1,579	2,197	496	660	2,819	2,016
458	70	1,845	2,183	493	600	2,778	2,028
461	80	1,903	2,169	490	532	2,725	2,04
465	100	2	2,15	487	380	2,579	2,053
468	120	2,079	2,136	477	280	2,447	2,096
474	162	2,209	2,109	469	140	2,146	2,132
480	196	2,292	2,083	459	66	1,819	2,178
483	240	2,38	2,07	453	29	1,462	2,207

Тензиметрическое исследование процесса термического разложения дигидрофторида калия состава KN_2F_3 проведено в масляном термостате. Литературные сведения и наши количественные экспериментальные данные показывают, что процесс протекает по следующей схеме:



в интервале температур $\Delta T=(350-403)$ К.

Экспериментальные данные (таблица 3.7), приведенные в виде $\lg P = f(\frac{1}{T})$ хорошо ложатся на прямой линии (рисунок 3.6). Корреляционную прямую можно выразить следующим уравнением:

$$\lg P_{\text{ам. HF}} = (3,69 \pm 0,63) - \frac{(4381 \pm 49)}{T}$$

в интервале температур $\Delta T=(350-403)$ К.

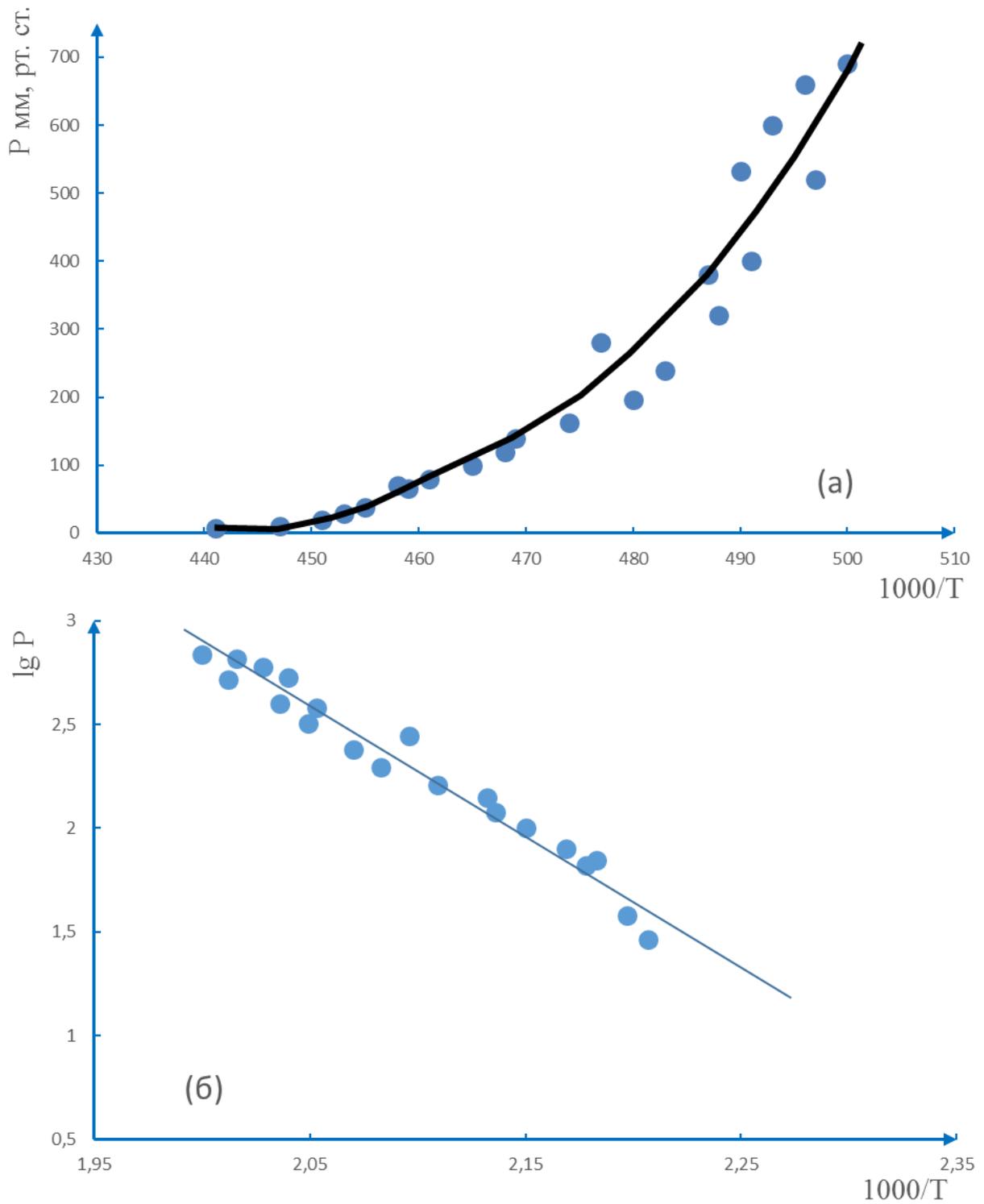


Рисунок 3.5 - Барограмма (а) и зависимость $\lg P_{HF} = f(1/T \cdot 10^3)$ (б) процесса термического разложения гидрофторида состава KHF₂.

Константу равновесия процесса (3.9) можно представить в виде ($K_p = P_{ам. HF}^2$) и $\lg P = 2 \lg K_{HF}$. Значения термодинамических характеристик процесса (3.9), рассчитанные по этим уравнениям, составили:

$$\Delta H_T^0 = 83,84 \pm 2,5 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S_T^0 = 165,47 \pm 5,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К,}$$

$$\Delta G_T^0 = 57,34 \pm 3,0 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 3.7 - Давление пара фтористого водорода при разложении KN_2F_3

Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³	Т, К	Р, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³
348	4	0,602	2,873	427	360	2,556	2,341
353	8	0,903	2,832	429	401	2,603	2,331
368	22	1,342	2,717	433	596	2,775	2,309
379	44	1,643	2,638	437	698	2,843	2,288
385	64	1,806	2,597	433	640	2,806	2,309
391	80	1,903	2,557	431	574	2,758	2,320
398	102	2,008	2,512	428	440	2,643	2,336
401	118	2,071	2,493	425	338	2,528	2,352
406	110	2,041	2,463	419	220	2,342	2,386
412	158	2,198	2,427	415	192	2,283	2,409
415	180	2,255	2,409	403	122	2,086	2,481
417	198	2,296	2,398	389	46	1,662	2,57
420	240	2,380	2,38	373	46	1,662	2,68
424	300	2,477	2,358	354	9	0,954	2,824

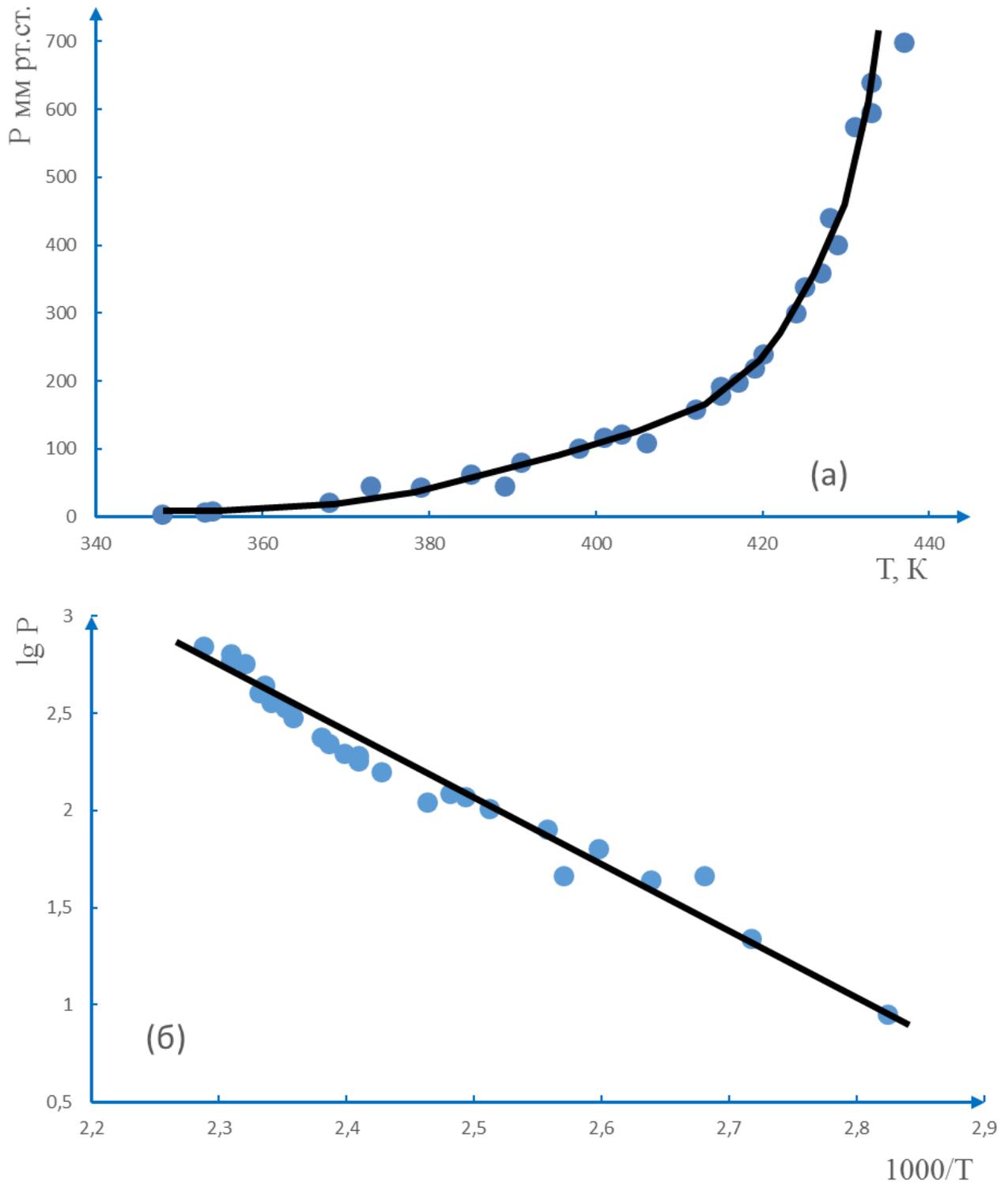


Рисунок 3.6 - Барограмма (а) и зависимость $\lg P_{HF} = f(1/T \cdot 10^3)$ (б) процесса термического разложения гидрофторида состава KN_2F_3 .

Согласно литературным и нашим данным, термический распад тетрагидрофторида калия состава KN_4F_5 происходит по схеме:



Тензиметрические опыты показали, что процесс термического разложения KN_4F_5 в равновесных условиях начинается уже при температуре 300 К и в интервале температур $\Delta T=(300-350)$ К протекает в одну стадию. Экспериментальные данные (таблица 3.8) барограммы (рисунок 3.7) хорошо ложатся на прямую линию, уравнение которой имеет вид:

$$\lg P_{\text{ам.}} = (12,10 \pm 0,75) - \frac{(4634 \pm 51)}{T}$$

в интервале температур $\Delta T=(300-350)$ К.

Таблица 3.8 - Давление пара HF при термическом разложении KN_4F_5

T, К	P, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³	T, К	P, мм рт. ст.	lg P	1/T×10 ³
294	4	0,602	3,401	364	372	2,57	2,747
303	16	1,204	3,3	371	425	2,628	2,695
308	22	1,342	3,246	373	540	2,732	2,68
312	36	1,556	3,205	377	660	2,819	2,652
323	46	1,662	3,095	373	620	2,792	2,68
333	78	1,892	3,003	371	520	2,716	2,695
338	106	2,959	2,512	367	404	2,606	2,724
343	158	2,198	2,915	355	281	2,448	2,816
350	210	2,322	2,857	351	181	2,257	2,849
354	261	2,416	2,824	333	82	1,913	3,003
359	300	2,477	2,785	323	44	1,643	3,095
362	362	2,558	2,762	305	20	1,301	3,278

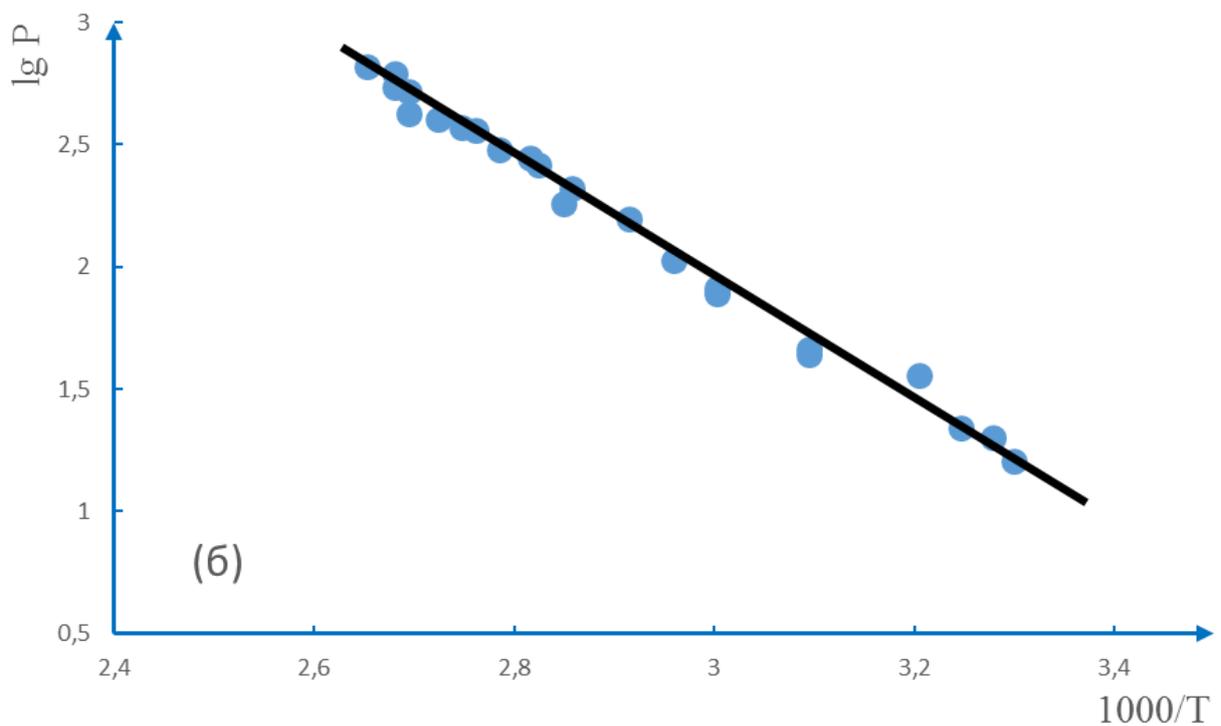
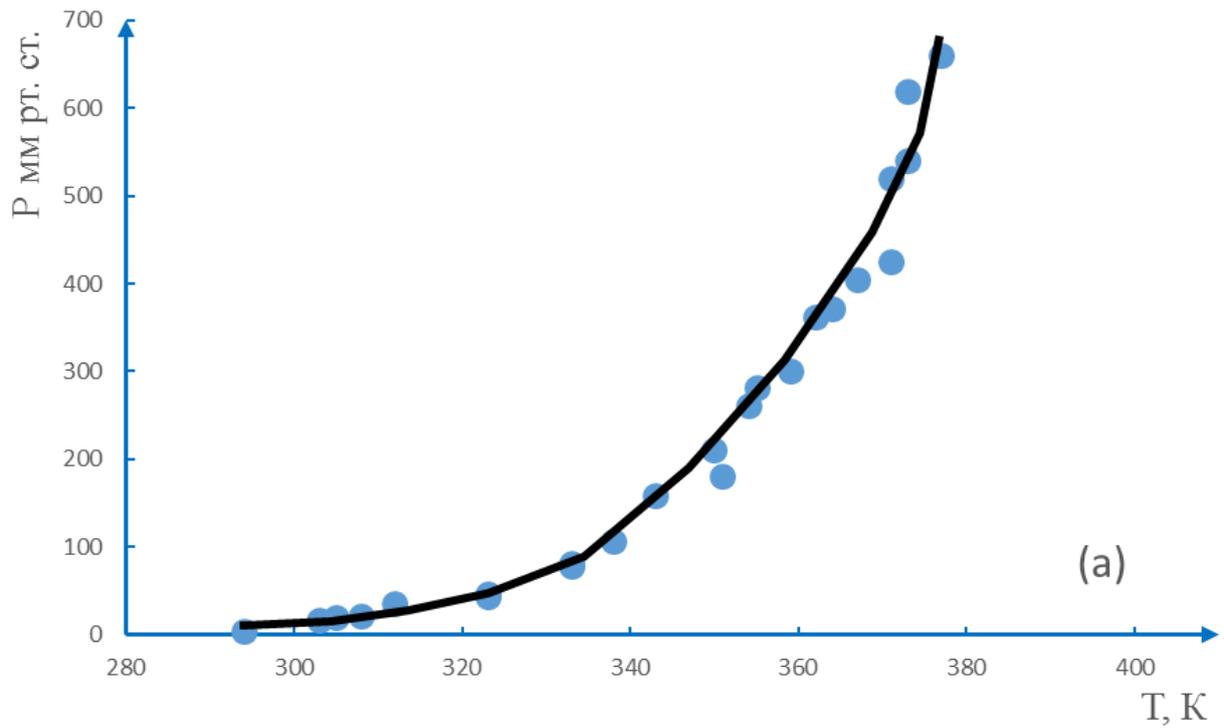


Рисунок 3.7 - Барограмма (а) и зависимость $\lg P_{HF} = f(1/T \cdot 10^3)$ (б) процесса термического разложения гидрофторида состава KN_4F_5 .

По этому уравнению рассчитаны термодинамические характеристики процесса разложения гидрофторида калия состава KN_4F_5 :

$$\Delta H_T^0 = 88,70 \pm 2,7 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S_T^0 = 186,77 \pm 9,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$\Delta G_T^0 = 3,26 \pm 0,45 \text{ кДж/моль}.$$

3.2. Процесс взаимодействия карбонатов элементов IA подгруппы с растворами плавиковой кислоты

Исследование процесса взаимодействия карбонатов элементов IA подгруппы с растворами плавиковой кислоты различной концентрации проведено с целью определения оптимальных условий получения гидрофторидов щелочных металлов, измерения энтальпии процесса и индивидуальных гидрофторидов элементов IA подгруппы. Исследование проведено непосредственно в калориметре растворения по описанной методике (гл. 2, п. 2.3.1).

Результаты градуировки калориметрической установки электрическим током с помощью эталонной катушки приведены в таблице 3.9. Градуировка калориметра произведена для растворов плавиковой кислоты с различными концентрациями в интервале изменения концентрации $\Delta C = (10-45) \text{ мас}\%$.

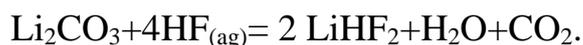
Таблица 3.9 – Градуировка калориметра электрическим током при различных концентрациях плавиковой кислоты

С раствора, мас%	Напряжение на стандартной катушке, В	Напряжение на нагревателе, В	Время прохождения тока, сек	Количество выделившегося тепла, Дж	Изменение сопротивления термистора, Ом	Постоянная калориметра, Дж/Ом	Среднее значение
10%	2,94	0,24	280	190,5	23,23	0,20	8,19±0,02
	2,20	0,16	300	106,9	13,13	8,18	
20%	2,19	0,16	300	106,5	14,38	7,41	7,34±0,18
	2,28	0,17	330	130,5	17,94	7,27	
	2,28	0,17	300	91,2	15,67	7,42	
	2,29	0,17	300	116,6	16,94	7,27	

	2,23	0,17	330	129,1	17,61	7,33	
35%	1,83	0,13	300	69,6	10,50	6,63	6,73±0,08
	2,21	0,16	300	106,6	15,42	6,69	
	2,06	0,15	300	92,5	13,44	6,85	
40%	2,18	0,16	300	104,8	14,00	7,49	7,44±0,11
	2,17	0,15	300	98,9	13,55	7,30	
	2,20	0,16	300	103,3	12,74	8,11	
	2,21	0,15	305	104,3	14,52	7,18	
	2,24	0,13	330	99,2	13,37	7,42	
	2,21	0,16	300	103,7	14,45	7,18	
45%	2,20	0,17	300	109,3	14,81	7,38	7,43±0,09
	2,20	0,17	300	108,4	14,60	7,42	
	2,19	0,16	300	107,6	14,97	7,18	
	2,19	0,17	301	108,9	13,75	7,26	

3.2.1. Взаимодействие карбоната лития с растворами плавиковой кислоты

Процесс взаимодействия Li_2CO_3 и растворов плавиковой кислоты протекает по следующей схеме:



Условия проведения и результаты calorиметрического исследования данного процесса приведены в таблице 3.10.

В таблице 3.10 представлены также растворы плавиковой кислоты заданных концентраций. В предпоследнем столбике представлены значения энтальпии реакций, рассчитанные на мольное количество карбоната лития. В последнем столбике представлены среднеарифметические значения энтальпии реакции, отклонения от которых рассчитаны по рекомендациям Совета по химической термодинамике (формула 2.2).

Таблица 3.10 – Условия и энтальпия реакции взаимодействия карбоната лития с растворами плавиковой кислоты

Концентрация раствора	Масса вещества, г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделившегося тепла, Дж	ΔH_{298}° реакции, кДж·моль ⁻¹	
				опыт	среднее
10%	0,286	16,06	131,7	34,06	38,4±5,6
	0,403	29,34	240,3	44,08	
	0,393	23,77	194,6	36,66	
	0,217	15,28	113,4	38,71	
20%	0,402	25,08	186,0	34,24	35,1±3,0
	0,381	25,81	191,5	38,17	
	0,302	18,90	140,2	34,35	
	0,290	17,81	132,1	33,66	
35%	0,145	17,36	114,8	58,62	63,6±5,0
	0,163	21,53	142,7	64,64	
	0,167	20,66	137,2	60,04	
	0,146	20,96	138,3	68,2	
40%	0,201	25,55	184,0	68,22	61,8±6,2
	0,273	34,99	259,2	65,81	
	0,245	21,58	163,8	56,51	
	0,266	27,53	205,8	57,36	
45%	0,118	10,73	80,2	50,36	52,8±3,8
	0,208	20,09	150,1	53,34	
	0,266	26,82	200,4	55,82	
	0,245	22,81	170,4	51,51	

Из приведенных данных видно, что энтальпия реакции взаимодействия карбоната лития с плавиковой кислотой является экзотермической и составляет (кДж/моль): для раствора 10% концентрации - 38,4; для раствора 20% концентрации - 35,1; для раствора 35% концентрации - 63,6; для раствора 40% концен-

трации – 61,8, для раствора 41% концентрации - 57,3 и для раствора 45% концентрации - 52,8. Используя полученные результаты, можно произвести термодимические расчеты и сделать вывод о протекании процессов взаимодействия карбоната лития с растворами плавиковой кислоты различных концентраций.

В литературных источниках [54, 55] описаны существование гидрофторида лития и условия его образования, которые близки к условиям нашего эксперимента. Показано, что в системе HF-LiF-H₂O может образоваться только гидрофторид лития состава LiHF₂.

Для определения продукта, который образуется при взаимодействии карбоната бария с плавиковой кислотой, был проведен термодинамический анализ полученных экспериментальных данных. Для проведения такого анализа необходимо знание ΔH_{298}^0 образования таких соединений, как карбонат лития, фторид лития, плавиковая кислота, углекислый газ и вода, с учетом разбавления. Данные значения использованы нами из литературных источников [130-135].

Особо следует остановиться на значении энтальпии образования плавиковой кислоты. Нами применены растворы различных концентраций плавиковой кислоты. В таблице 3.11 представлены значения зависимости ΔH_{298}^0 плавиковой кислоты от разбавления, взятые нами из справочника [130].

Визуальные наблюдения показали, что в условиях наших опытов в калориметрическом сосуде не образуется осадок. Следовательно, при данных условиях, не выделяется ни фторид лития, ни гидрофторид лития. Действительно, расчет показывает, что при растворении навески карбоната лития порядка 0,4 г в плавиковой кислоте должно образовываться 0,28 г фторида лития, что находится на пределе растворимости LiF, которая составляет 0,13 г.

Таблица 3.11 – Зависимости ΔH_{298}^0 плавиковой кислоты от разбавления

Разбавление раствора HF (1:mH ₂ O)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль ⁻¹	Разбавление раствора HF (1:mH ₂ O)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль ⁻¹
1:2	314,21	1:50	316,26
1:3	315,09	1:100	316,38
1:4	315,51	1:200	314,75
1:5	315,67	1:300	316,51
1:10	316,01	1:400	314,92
1:20	316,13	1:500	316,68
1:30	316,18	1:1000	317,14
1:40	316,22	1:∞	328,80

Следовательно, для получения фторида или гидрофторида лития в виде осадка надо взять большие навески карбоната лития или вводить заранее в реакционный сосуд фторид лития. Брать большие навески карбоната лития для опытов нельзя, так как при этом увеличивается выброс продуктов реакции, что крайне нежелательно. Поэтому вторую серию калориметрических опытов мы провели в присутствии фторида лития в реакционном сосуде. Для этого в раствор плавиковой кислоты в калориметрическом сосуде вводилось 2 г фторида лития, который взаимодействует с плавиковой кислотой с образованием гидрофторида лития в виде осадка. Таким образом, навески фторида лития, которые вводились уже в условиях калориметрического опыта, образовывали гидрофторид лития, как бы в насыщенном состоянии, и тепловой эффект, измеряемый уже при этих условиях, соответствовал образованию твердого гидрофторида лития.

Нами проведено измерение энтальпии процесса взаимодействия карбоната лития с концентрированными растворами плавиковой кислоты. Результаты измерения теплового эффекта данного процесса в концентрированных раство-

рах плавиковой кислотой (с= 40, 41 и 45 мас%) в присутствии фторида лития, приводятся в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Условия и энтальпия реакции взаимодействия Li_2CO_3 с концентрированными растворами плавиковой кислоты

С, мас%	Масса, г	ΔR , Ом	Q, Дж	ΔH_{298}^0 реакции, кДж·моль ⁻¹	
				опыт	Среднее
40%	0,117	25,71	191,4	121,50	121,55±3,2
	0,133	28,85	214,7	119,45	
	0,129	28,74	214,0	122,55	
	0,102	22,90	170,5	124,27	
	0,117	25,33	191,4	118,95	
41%	0,134	25,89	188,8	107,17	109,66±5,0
	0,097	19,16	143,4	109,75	
	0,136	26,33	196,9	107,46	
	0,094	29,40	145,2	114,10	
	0,101	20,00	149,7	109,39	
	0,146	29,03	217,3	110,29	
45%	0,139	31,65	236,7	128,27	131,0±3,0
	0,101	20,00	145,6	134,10	
	0,125	28,42	212,5	129,03	
	0,107	29,57	211,1	132,71	
	0,208	20,09	150,1	53,34	
	0,266	26,82	200,4	55,82	
	0,245	22,81	170,4	51,51	

Из экспериментальных данных по изучению тепловых эффектов видно, что при взаимодействии малых навесок карбоната лития с плавиковой кислотой

различных концентраций в растворе не образуется осадок и, следовательно, гидрофторид лития или фторид лития находятся в твердой фазе. Энтальпии реакций имеют значения от 38,40 до 63,80 кДж·моль⁻¹. Причем какой-либо монотонности в изменениях ΔH реакции в сторону увеличения или уменьшения заметить не удастся. Можно только сказать, что максимум в значении теплового эффекта реакции приходится на раствор плавиковой кислоты 35% концентрации.

Если считать, что навеска карбоната лития, растворенного при калориметрическом опыте в плавиковой кислоте, составляет приблизительно 0,4 г, то в растворе после реакции должно образоваться 0,28 г фторида лития. Это количество фторида лития на пределе его растворимости, которая составляет 0,13 г на 100 г воды. Поэтому мы не можем подойти строго к термодинамическому расчету этих реакций, так как в растворе в конечном итоге не имеем продукта конечного состава.

Поэтому было бы более интересно рассмотреть случаи, когда растворяемая навеска карбоната лития в условиях калориметрического опыта образует гидрофторид лития в твердой фазе.

Рассмотрим более подробно результаты опытов, приведенных в таблице 3.12.

1). Взаимодействие карбоната лития с 40% раствором плавиковой кислоты в присутствии 2 г Li_2CO_3 . При взаимодействии 2 г карбоната лития с плавиковой кислотой по уравнению



должно образоваться 2,49 г гидрофторида лития и 0,49 г воды, а в реакцию вступит 2,16 г плавиковой кислоты. Тогда в растворе останется плавиковой кислоты $80 - 2,16 = 77,84$ г и $120 + 0,49 = 120,49$ г воды. Как видно из расчета, в калориметрическом сосуде в растворе количество гидрофторида или фторида лития будет намного превышать то, которое необходимо, чтобы раствор был «насыщенным» по отношению к фторидам. Следовательно, есть уверенность, что количество гидрофторида лития, которое образуется при растворении ис-

следуемой навески карбоната лития, заведомо выпадает в осадок. Разбавление раствора плавиковой кислоты будет тогда соответствовать 77,84 г HF на 120,49 г воды или на 1 моль HF будет приходиться 1,72 моля H₂O. Зная по справочным данным зависимость теплоты образования плавиковой кислоты от разбавления и путем экстраполяции на разбавление 1:1,72, находим, что ΔH образования раствора плавиковой кислоты равна – 315,3 кДж·моль⁻¹.

Теперь, используя величину ΔH растворения карбоната лития в 40% растворе плавиковой кислоты, найденную нами экспериментально – 121,55 кДж·моль⁻¹, литературные данные по ΔH образования компонентов данной реакции, можно рассчитать ΔH образования гидрофторида лития.

Литературное значение [130-135] энтальпии образования углекислого газа равно $\Delta_f H_{298}^0 = -393,5$ кДж/моль, и энтальпия образования воды равна $\Delta_f H_{298, H_2O(l)}^0 = -285,8$ кДж/моль. Но для энтальпии образования карбоната лития нами найден ряд значений, различающихся друг от друга. Исходя из известных данных по ΔG^0 образования и энтропии ΔS_{298}^0 карбоната лития, мы провели расчет ΔH образования Li₂CO₃ и получили величину -1146,8 кДж/моль. По справочным данным, энтальпия образования карбоната лития ΔH=-1215,9 кДж/моль.

Для расчета мы использовали ΔH образования карбоната лития, равную -1215,9 кДж/моль. Тогда энтальпия образования гидрофторида лития ΔH=-955,7 кДж/моль.

2) Взаимодействие карбоната лития с 41% раствором плавиковой кислоты в присутствии 2 г Li₂CO₃.

Так же, как и в предыдущем случае, в результате взаимодействия 2 г карбоната лития, в растворе должно образоваться 2,49 г гидрофторида лития и 0,49 г воды, а в реакцию вступит 2,16 г плавиковой кислоты. Тогда раствор в калориметрическом сосуде будет содержать 82-2,16=79,84 г плавиковой кислоты и 118+0,49=118,49 г воды. В таком растворе на 79,84 г плавиковой кислоты приходится 118,49 г воды или на 1 моль HF приходится 1,65 моля H₂O. Для данно-

го разбавления путем экстраполяции находим значение энтальпии образования плавиковой кислоты $\Delta H = -314,3$ кДж/моль.

Используя найденную нами экспериментальную величину ΔH взаимодействия карбоната лития с 41% раствором плавиковой кислоты, равную $-109,7$ кДж/моль и литературные данные по энтальпиям образования компонентов реакции, мы рассчитали ΔH образования гидрофторида лития, которая оказалась равной $-953,5$ кДж/моль.

3) Взаимодействие карбоната лития с 45% раствором плавиковой кислоты в присутствии 2 г Li_2CO_3 .

При взаимодействии 2 г карбоната лития с плавиковой кислотой 45% концентрации должно образоваться 2,49 г гидрофторида лития и 0,49 г воды, а в реакцию должно вступить 2,16 г плавиковой кислоты. Тогда в калориметрическом сосуде мы будем иметь раствор, состоящий из $90 - 2,16 = 87,84$ г HF и $110 + 0,49 = 110,49$ H_2O . В таком растворе на 1 моль плавиковой кислоты приходится 1,40 моля воды. Для данного разбавления путем экстраполяции находим значение энтальпии образования плавиковой кислоты, равное $\Delta H = -314,0$ кДж/моль.

Используя найденное нами экспериментально значение энтальпии взаимодействия карбоната лития с 45% раствором плавиковой кислоты, равное $-131,0$ кДж/моль и значение участников реакции, найденные нами в литературе, мы рассчитали ΔH образования моногидрофторида лития, которая оказалась равна $\Delta H = -963,8$ кДж/моль.

Надо отметить, что при реакции карбонатов щелочных металлов, в том числе карбоната лития с плавиковой кислотой, выделяется оксид углерода (IV). Газ, покидая сферу реакции, уносит с собой определенное количество тепла. Уносимое количество тепла можно учесть по формуле $-\Delta pRT$. Мы допустили, что этот тепловой эффект нивелируется теплом, которое выделяется в калориметрических экспериментах при взаимодействии образовавшейся воды с плавиковой кислотой. Возможно, что эти тепловые эффекты, имеющие различные знаки, но близкие по абсолютной величине, уравнивают друг друга.

Проведено три серии измерений энтальпии взаимодействия карбоната лития с растворами плавиковой кислотой концентрацией 40, 41 и 45 мас%. Усредненное значение энтальпии образования гидрофторида лития, равно $-957,6 \pm 6$ кДж/моль.

Полученная величина ΔH_{298}^0 образования гидрофторида лития приблизительно на 4 кДж больше, чем известная в литературе. Такое расхождение наших экспериментальных данных мы можем объяснить использованием при расчете, по-видимому, не совсем надежной величины ΔH_{298}^0 образования карбоната лития. Вероятно, для получения точного значения ΔH_{298}^0 образования гидрофторида лития необходимо иметь более достоверную величину энтальпии образования карбоната лития.

3.2.2. Взаимодействие карбоната натрия с растворами плавиковой кислоты

Результаты предварительного опыта по определению тепловых значений в калориметрической установке в условиях эксперимента и рабочих концентраций растворов плавиковой кислоты представлены в таблице 3.13.

Взаимодействие карбоната натрия с растворами плавиковой кислоты осуществлено при различных концентрациях растворов плавиковой кислоты. Результаты измерения энтальпии приведены в таблицах 3.14-3.18.

Таблица 3.13 – Градуировка калориметра электрическим током при различных концентрациях раствора плавиковой кислоты

Концентрация раствора, %	Напряжение на стандартной катушке, В	Напряжение на нагревателе, В	Время прохождения тока, сек	Количество выделившегося тепла, Дж	Изменение сопротивления термистора, Ом	Постоянная калориметра, Дж/Ом	Среднее значение
20	0,24	2,94	280	190,5	23,23	8,20	8,19±0,03
	0,16	2,20	330	106,9	13,13	8,18	
30	0,16	2,20	300	106,55	14,38	7,42	7,34±0,16
	0,17	2,28	330	130,46	17,94	7,27	
	0,17	2,28	300	91,17	15,67	7,42	
	0,17	2,29	300	116,57	16,04	7,27	
	0,17	2,28	330	129,12	17,61	7,33	
35	0,13	0,83	300	69,60	10,51	6,63	6,98±0,18
	0,15	2,06	300	92,48	13,44	6,88	
	0,13	2,24	330	99,24	13,37	7,42	
40	0,16	2,21	300	106,60	15,92	6,70	7,06±0,12
	0,15	1,17	300	98,93	44,60	7,30	
	0,15	2,21	305	104,27	56,00	7,18	
43	0,16	2,18	300	104,89	14,00	7,49	7,59±0,04
	0,16	2,21	300	103,30	84,17	8,11	
	0,16	2,21	300	103,72	14,45	7,18	
45	0,17	2,20	300	109,33	14,81	7,38	7,44±0,15
	0,17	2,20	300	108,39	14,60	7,42	
	0,16	2,19	300	107,63	14,97	7,18	
	0,16	2,19	301	108,99	13,75	7,76	

Таблица 3.14 – Энтальпия процесса взаимодействия Na_2CO_3 с 10% раствором плавиковой кислоты

Масса Na_2CO_3 , г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделенного тепла, Дж	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,284	24,63	224,0	57,91
0,403	44,59	365,2	67,00
0,472	36,12	295,8	55,72
0,216	23,23	172,3	58,84
			Среднее: 59,87±0,41

Таблица 3.15 - Энтальпия процесса взаимодействия Na_2CO_3 с 20% раствором плавиковой кислоты

Масса Na_2CO_3 , г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделенного тепла, Дж	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,402	41,63	308,8	56,84
0,382	42,95	317,9	63,36
0,302	31,38	232,3	57,01
0,290	29,56	219,3	55,87
0,266	21,86	131,6	68,18
0,302	24,79	149,2	68,15
0,301	23,70	142,7	65,45
0,321	25,93	156,2	67,01
0,307	23,69	142,6	64,23
0,301	24,33	146,5	67,19
			Среднее: 58,27±0,47

Таблица 3.16 - Энтальпия процесса взаимодействия Na_2CO_3 с 30% раствором плавиковой кислоты

Масса Na_2CO_3 , г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделенного тепла, Дж	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,146	17,36	114,8	58,62
0,164	21,53	132,2	59,90
0,165	20,67	127,0	55,59
0,145	19,41	121,8	61,37
			Среднее: 58,87±0,39

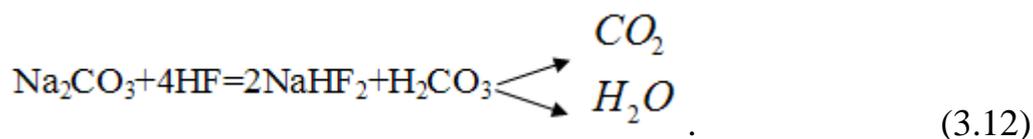
Таблица 3.17 - Энтальпия процесса взаимодействия Na_2CO_3 с 40% раствором плавиковой кислоты

Масса, г	ΔR , Ом	Q, Дж	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,272	61,21	457,7	124,37
0,225	54,22	406,5	122,56
0,265	52,31	391,2	108,98
			Сред.: 117,57±0,47

Таблица 3.18 - Энтальпия процесса взаимодействия Na_2CO_3 с 45% раствором плавиковой кислоты

Масса Na_2CO_3 , г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделенного тепла, Дж	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,118	23,93	178,4	112,06
0,208	44,81	334,8	118,53
0,266	59,81	446,84	124,49
0,245	50,86	379,5	114,87
			Среднее: 117,48±0,49

Исследование процесса взаимодействия карбоната натрия с растворами плавиковой кислоты различных концентраций показало двухступенчатый характер зависимости энтальпии реакций от концентраций кислоты. При низких концентрациях раствора плавиковой кислоты (менее 30 мас%) величина энтальпии процесса равна в среднем $\Delta H = -59 \pm 0,9$ кДж/моль, находится на одной прямой линии в пределах ошибки эксперимента. Энтальпия процесса при более высоких концентрациях плавиковой кислоты (свыше 40 мас%) возрастает почти в 3 раза и имеет в среднем значение, равное $\Delta H_{298}^0 = -117,53 \pm 0,5$ кДж/моль (рисунок 3.8). Этот экспериментальный факт свидетельствует о различных характерах протекания исследуемого процесса. Можно утверждать, что процесс при низких концентрациях плавиковой кислоты протекает с образованием гидрофторида натрия по схеме:



При более высоких концентрациях раствора плавиковой кислоты процесс протекает с образованием дигидрофторида натрия по схеме:

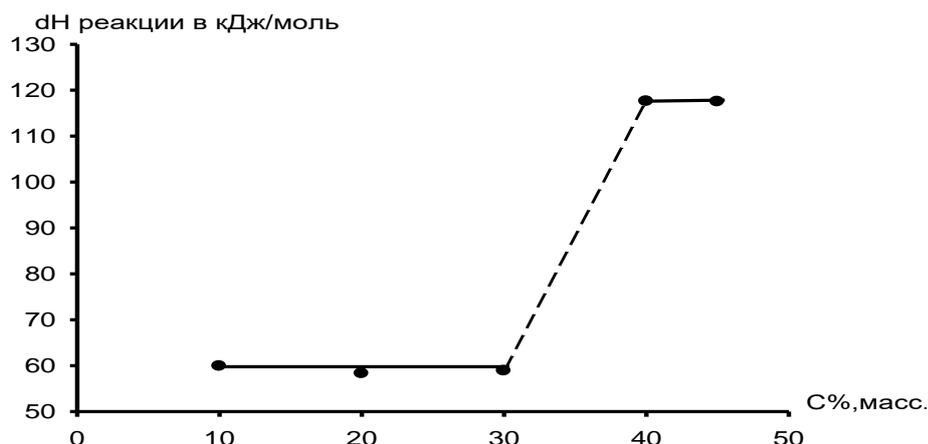
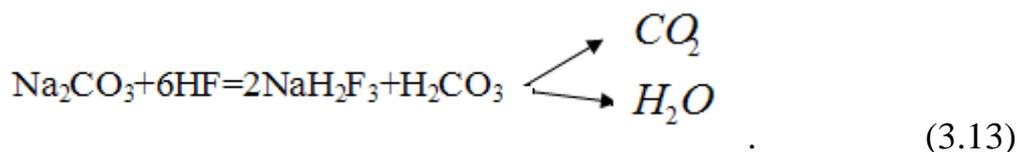


Рисунок 3.8 - Зависимость энтальпии процесса (ΔH) растворения Na_2CO_3 от концентрации плавиковой кислоты.

3.2.3. Взаимодействие карбоната калия с растворами плавиковой кислоты

Перед каждым опытом была проведена градуировка калориметрической установки. Данные опыта по определению теплового значения калориметрической установки электрическим током при процессе взаимодействия карбоната калия с растворами плавиковой кислоты приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Градуировка калориметра электрическим током при различных концентрациях плавиковой кислоты

Концентрация раствора, %	Напряжение на стандартной катушке, В	Напряжение на нагревателе, В	Время прохождения тока, сек	Количество выделившегося тепла, Дж	Изменение сопротивления термистора, Ом	Постоянная калориметра, Дж/Ом	Среднее значение
20	0,24	3,00	280	191,0	23,41	8,20	8,17±0,03
	0,16	2,23	330	106,9	13,11	8,16	
30	0,16	2,20	300	106,6	14,38	7,40	7,32±0,16
	0,17	2,28	330	130,5	17,94	7,27	
	0,17	2,28	300	91,2	15,67	7,42	
	0,17	2,28	330	129,1	17,61	7,33	
35	0,13	0,82	300	69,6	10,50	6,63	6,97±0,18
	0,15	2,06	300	92,5	13,44	6,88	
	0,13	2,24	330	99,2	13,37	7,42	
40	0,16	2,21	300	106,6	15,92	6,70	7,06±0,12
	0,15	1,17	300	98,9	44,60	7,30	
	0,15	2,21	305	104,3	56,00	7,18	
43	0,16	2,19	300	104,9	14,00	7,48	7,59±0,04
	0,16	2,21	300	103,3	84,17	8,11	
	0,16	2,21	300	103,7	14,45	7,18	
45	0,17	2,20	300	109,3	14,81	7,38	7,44±0,15
	0,17	2,20	300	108,4	14,60	7,42	
	0,16	2,19	300	107,6	14,97	7,18	
	0,17	2,19	301	109,0	13,75	7,76	

Результаты экспериментов по измерению теплового эффекта взаимодействия карбоната калия с растворами плавиковой кислоты (таблицы 3.20-3.25) указывают на трехступенчатый характер протекания процесса. Из рисунка 3.9 видно, что при концентрациях растворов плавиковой кислоты ниже 30 мас% (таблицы 3.20-3.25) энтальпии исследуемого процесса являются близкими, равными $\Delta H = -58,51 \pm 2,51$ кДж/моль. При концентрациях 35, 40 и 43 мас% раствора плавиковой кислоты (таблицы 3.22-3.24) величины энтальпии процесса более высокие и равны $\Delta H = -105,50 \pm 5,16$ кДж/моль. При концентрации плавиковой кислоты, равной 45 мас%, энтальпия процесса составляет $\Delta H = -156,15 \pm 3,46$ кДж/моль.

Таблица 3.20 – Результаты взаимодействия карбоната калия с 20% раствором плавиковой кислоты

Масса K_2CO_3 , г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделенного тепла, Дж	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,251	13,56	99,5	54,69
0,202	10,41	76,4	52,36
0,217	12,35	90,7	57,74
0,204	12,00	88,8	60,39
0,273	16,36	120,1	60,65
0,323	18,25	134,0	57,25
0,624	32,44	238,2	52,69
0,356	18,09	132,8	51,47
0,326	18,05	132,5	56,47
			Среднее: $55,97 \pm 4,57$

Таблица 3.21 – Результаты взаимодействия карбоната калия с 30% раствором плавиковой кислоты

Масса K_2CO_3 , г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделенного тепла, Дж	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,300	19,53	117,5	54,16
0,354	25,09	151,0	58,75
0,303	20,19	121,5	55,50
0,265	21,31	123,3	62,81
0,271	21,16	127,6	65,18
0,302	23,79	132,5	59,15
0,301	21,70	138,7	62,45
0,321	24,93	146,2	63,01
0,307	23,69	142,6	64,23
0,301	24,33	141,5	64,19
			Среднее: 61,04±6,82

Таблица 3.22 – Результаты взаимодействия карбоната калия с 35% раствором плавиковой кислоты

Масса K_2CO_3 , г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделенного тепла, Дж	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,286	29,08	198,9	101,96
0,262	29,19	189,6	99,74
0,246	24,25	184,8	94,18
0,311	30,01	218,6	103,80
0,304	29,52	199,0	93,38
0,298	26,79	195,4	101,51
0,294	27,74	205,8	106,06
			Среднее: 100,1±7,2

Таблица 3.23 – Результаты взаимодействия карбоната калия с 40% раствором плавиковой кислоты

Масса K ₂ CO ₃ , г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделенного тепла, Дж	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,304	30,38	226,1	102,79
0,332	32,51	242,0	100,83
0,323	34,22	254,8	108,86
0,322	32,56	242,4	104,47
0,300	29,94	222,9	102,67
0,289	30,27	225,4	107,27
0,333	33,33	248,2	103,09
0,321	31,40	233,7	100,71
0,406	43,77	325,8	110,79
			Среднее: 105,6±8,1

Таблица 3.24 – Результаты взаимодействия карбоната калия с 43% раствором плавиковой кислоты

Масса K ₂ CO ₃ , г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделенного тепла, Дж	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,199	25,52	164,4	114,18
0,202	24,41	157,3	107,72
0,198	25,82	166,3	116,30
0,202	24,54	158,1	108,29
0,199	24,74	159,4	110,70
0,202	25,52	164,4	112,59
0,200	24,08	155,1	107,71
0,199	24,99	161,0	111,80

1,200	25,21	162,2	110,34
0,202	24,69	159,1	108,95
0,198	24,59	158,4	110,77
			Среднее: 110,85±3,41

Таблица 3.25 – Результаты взаимодействия карбоната калия с 45% раствором плавиковой кислоты

Масса К ₂ СО ₃ , г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделенного тепла, Дж	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,303	46,27	346,0	157,99
0,296	43,86	328,0	153,26
0,297	45,89	343,2	159,63
0,298	45,29	338,7	156,80
0,298	46,44	347,7	160,96
0,302	44,87	335,6	153,92
0,301	44,67	334,1	153,96
0,306	45,23	338,2	153,35
0,300	45,54	340,6	156,24
0,306	46,77	349,8	157,56
0,299	44,88	335,6	154,67
			Среднее: 156,21±4,70

На основании экспериментальных данных по энтальпиям процесса взаимодействия карбоната калия с растворами плавиковой кислоты различных концентраций, литературных сведений и химического анализа можно утверждать, что при различных концентрациях растворов плавиковой кислоты процесс протекает по следующим схемам:

а) при $C < 30$ мас%:



б) при $C=(35-45)$ мас%:



в) при $C=45$ мас%:

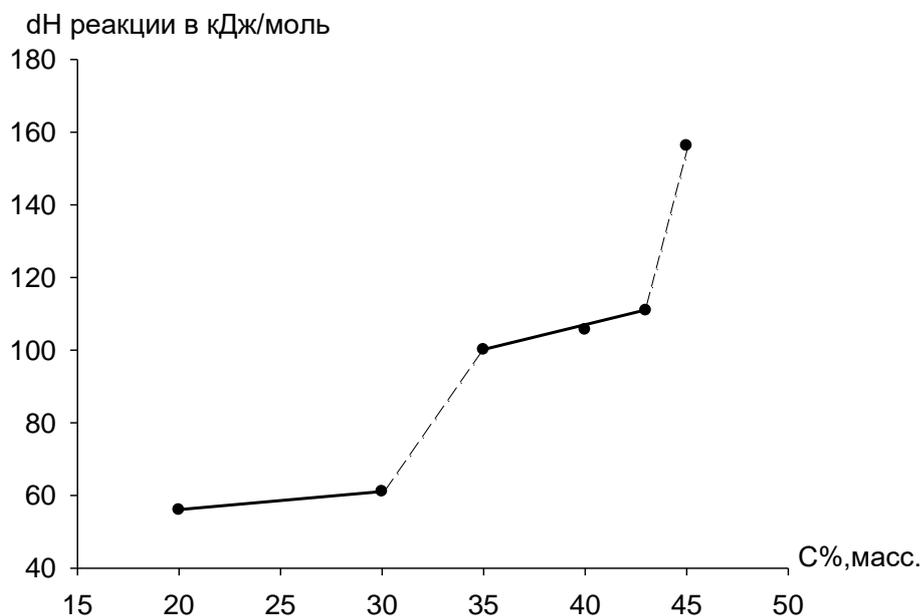


Рисунок 3.9 - Зависимость энтальпии процесса (ΔH) растворения K_2CO_3 от концентрации плавиковой кислоты.

3.3. Термодинамические характеристики гидрофторидов лития, натрия и калия

Проведены исследования термических и термодинамических свойств гидрофторидов лития, натрия и калия двумя независимыми экспериментальными методами – тензиметрии с мембранным нуль-манометром и калориметрии растворения. Это позволило рассчитать термодинамические характеристики – энтальпию образования, энтропию и теплоемкости индивидуальных гидрофторидов щелочных металлов и сравнивать их с имеющимися литературными данными.

Методом тензиметрии изучены процессы термического разложения гидрофторидов ЩМ, выведены уравнения барограмм и по ним определены термодинамические характеристики процесса термического разложения объектов ис-

следования. Обобщенные результаты тензиметрических исследований процессов термического разложения гидрофторидов ЩМ приведены в таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Уравнения барограмм и термодинамические характеристики процесса разложения гидрофторидов ЩМ

Гидрофториды	Уравнения барограмм, $\lg P_{ам} = B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$			Термодинамические характеристики		
	A	B	ΔT , К	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль·К	ΔG^0 , кДж/моль
LiHF ₂	2,73±0,1	7,27±0,2	298-385	52,2±2	138,4±7	10,9±2
NaHF ₂	5,59±0,7	4,34±0,4	310-380	160,6±3	120,0±8	64,8±4
NaH ₂ F ₃	5,48±0,5	7,89±0,7	220-360	104,9±2	157,9±6	27,5±3
KHF ₂	5,23±0,5	3,39±0,7	430-503	80,0±3	126,1±6	42,2±3
KH ₂ F ₃	4,38±0,5	3,69±0,6	350-403	83,8±3	165,6±6	57,3±3
KH ₄ F ₅	4,63±0,5	12,1±0,8	300-350	88,7±3	186,8±10	3,3±0,5

В результате калориметрических исследований определены величины энтальпии процесса взаимодействия карбонатов щелочных металлов – лития, натрия и калия, с растворами плавиковой кислоты. В таблице 3.27 приведены условия и энтальпии изученных процессов.

Таким образом, по результатам проведённых исследований определены термодинамические характеристики изученных процессов, которые приведены в таблицах 3.26 и 3.27. На их основе, а также используя справочные значения термодинамических характеристик индивидуальных соединений, участвующих в рассматриваемых системах (таблица 3.28), нами определены экспериментальные величины термодинамических характеристик гидрофторидов лития, натрия и калия, приведенные в таблице 3.29.

Таблица 3.27 – Условия и энтальпии реакции между карбонатами ЩМ с растворами плавиковой кислоты

Me_2CO_3	Δm соли, г	Число опытов	С, мас% раствора HF	Усредненное значение ($-\Delta H_{298}^0$) процесса, кДж/моль
Li_2CO_3	0,09-0,15	4-7	40-45	$120,7 \pm 11,0$
Na_2CO_3	0,15-0,47	4	10-30	$59,0 \pm 0,9$
Na_2CO_3	0,12-0,27	4	40, 45	$117,5 \pm 0,5$
K_2CO_3	0,20-0,62	9, 10	20, 30	$58,5 \pm 2,5$
K_2CO_3	0,20-0,41	7, 12	35, 40, 43	$105,5 \pm 5,2$
K_2CO_3	0,29-0,31	14	45	$156,2 \pm 4,7$

Таблица 3.28 – Стандартные термодинамические характеристики соединений, использованные при расчетах [130-135]

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль	C_p , Дж/моль·К
$\text{HF}_{(л)}$	273,3	173,67	275,4	-
$\text{HF}_{(ж)}$	301,08	-	-	-
LiF	616,0	35,7	587,7	41,6
NaF	576,6	51,1	546,3	46,9
KF	567,3	66,6	537,8	49,0
RbF	559,7	77,7	-	50,6
$\text{CsF}_{(т)}$	553,5	92,8	525,5	51,1
$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	285,8	70,0	237,1	75,3
$\text{CO}_{2(л)}$	393,5	213,8	394,4	37,1
$\text{Li}_2\text{CO}_{3(т)}$	1215,9	90,4	1132,1	99,1
Na_2CO_3	1130,7	135,0	1044,4	112,3
K_2CO_3	1151,0	155,5	1063,5	114,4
Rb_2CO_3	1136,0	181,3	1051,0	117,6
Cs_2CO_3	1139,7	204,5	1054,3	123,9

Таблица 3.29 – Экспериментальные величины термодинамических характеристик гидрофторидов ЩМ

Гидрофториды	Энтальпия образования ($-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль)		Энтропия (S_{298}^0 , Дж/моль·К)
	Тензиметрия	калориметрия	тензиметрия
LiHF ₂	951,5±8	955,2±6	70,9±5
NaHF ₂	950,5±9	881,8±7	104,8±6
KHF ₂	945,5±9	891,7±7	114,2±6
NaH ₂ F ₃	1228,1±6	1226,5±6	140,5±8
KH ₂ F ₃	1207,7±9	1230,6±9	128,7±9
KH ₄ F ₅	1843,0±9	1885,7±9	152,3±9

Как видно из данных таблицы 3.29, величины энтальпии образования гидрофторидов, полученные независимыми методами, согласуются между собой. Расхождение результатов находится в пределах менее $\pm 5\%$. Только для гидрофторидов натрия и калия состава MHF₂ наблюдаются заниженные значения величины энтальпии образования, полученные методом калориметрии.

3.4. Термодинамические характеристики гидрофторидов элементов I группы

Полученные значения энтальпии образования и энтропии гидрофторидов разных составов лития, натрия и калия (таблицы 3.28 и 3.29) являются основой для проведения системного анализа и оценки термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I группы. Анализ проведен с помощью метода сравнительного расчета М.Х. Карапетьянца [142] и метода разностей В.А. Киреева [143].

В качестве сравниваемых рядов сходных соединений взяты MF-MHF₂, MCl-MHF₂, M₂O-MHF₂, M₂O-MH₂F₃, где М – К, Rb и Cs. Согласно рекомендациям [142], выбор ряда сравниваемых соединений основан на идентичности ка-

тионов или анионов. Известно, что по своим характеристикам элементы Li и Na, также их соединения отличаются от свойств элементов подгруппы калия [144, 145]. Поэтому при расчетах мы сравнивали только свойства соединений подгруппы калия. Соответствующие значения термодинамических характеристик сравниваемых соединений взяты из справочников [130-135] и приведены в таблице 3.30.

Таблица 3.30 – Термодинамические характеристики сравниваемых соединений ($-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль; S^0 и C_p^0 , Дж/моль·К)

Металл	Соединения								
	MF			MCl			M ₂ O		
	Термодинамические характеристики								
	$-\Delta_f H_{298}^0$	S^0	C_p^0	$-\Delta_f H_{298}^0$	S^0	C_p^0	$-\Delta_f H_{298}^0$	S^0	C_p^0
K	567	67	49,0	437	83	51,3	361,5	101*	73*
Rb	560	78	50,6	435	96	52,4	338,0	125	74
Cs	564	93	51,1*	443	101	52,5	346,0	147	76

* - оценено нами по методу разностей Киреева.

В результате проведенного анализа термодинамических характеристик сравниваемых соединений получены уравнения, коэффициенты которых приведены в таблице 3.31.

Таблица 3.31 - Корреляционные уравнения свойств сравниваемых соединений

Сравниваемые соединения	Металл	Термодинамические характеристики	Значения коэффициентов уравнения $y = Ax + B$			Тип тренда линейный (Л), полином (Пл)	Номер уравнения
			A	B	степень достоверности R^2		
MF- MHF ₂	K	ΔH	0,071	79,771	1,0	Л	3,8
	Rb	S	-	-	-		3.9
	Cs	Cp	0,018	0,216	1,0	Л	3.10
MF- MH ₂ F ₃	K	ΔH	2	74	1,0	Пл	3.11
	Rb	S	1,1849	49,329	0,995	Л	3.12
	Cs	Cp	7,5595	751,8	1,0	Л	3.13
MF- MH ₄ F ₅	K	ΔH	2	709	1,0	Л	3.14
	Rb	S	1,1888	72,685	0,999	Л	3.15
	Cs	Cp	8,3393	829,91	1,0	Пл	3.16
MCl- MHF ₂	K	ΔH	0,975	501,58	0,998	Л	3.17
	Rb	S	1,616	30,962	0,944	Л	3.18
	Cs	Cp	0,0201	0,4671	0,975	Л	3.19
MCl- MH ₂ F ₃	K	ΔH	6,5	1632,8	0,998	Л	3.20
	Rb	S	-	-	-		3.21
	Cs	Cp	0,0303	0,8442	0,981	Л	3.22
MCl- MH ₄ F ₅	K	ΔH	6,5	997,83	0,998	Л	3.23
	Rb	S	1,5927	18,351	0,909	Л	3.24
	Cs	Cp	75	7776,5	1,0	Пл	3.25
M ₂ O- MHF ₂	K	ΔH	0,107	889,11	0,980	Л	3.26
	Rb	S	0,6715	36,372	0,999	Л	3.27
	Cs	Cp	-0,8199	123,39	1,0	Пл	3.28
M ₂ O- MH ₄ F ₅	K	ΔH	0,7135	1585,8	0,980	Л	3.29
	Rb	S	0,6725	83,38	0,994	Л	3.30
	Cs	Cp	3,6891	146,28	0,957	Л	3.31

Таблица 3.32 - Термодинамические характеристики гидрофторидов элементов IA подгруппы

Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль							S^0 , Дж/моль·К					C_p^0 , Дж/моль·К			
	Металл	Тензи-метрия	Кало-метрия	Расчет			Литература [130-135]	Тензи-метрия	Расчет			Литература [130-135]	Литература [130-135]	Расчет		
				Уравнения					Уравнения					Уравнения		
		Эксперимент	3.8	3.17	3.26	3.9		3.18	3.27	3.10	3.19		3.28			
MeHF ₂	Li	952	935	-	-	-	938,921	71	-	-	-	71	70	-	-	-
	Na	951	882	-	-	-	920,912	105	-	-	-	91	75	-	-	-
	K	946	892	919	928	928	928,920	114	105	103	104	104	77	77	77	77
	Rb	-	-	914	926	925	909,923	-	119	124	120	120	79	80	79	80
	Cs	-	-	916	924	924	904,924	-	135	132	135	135	87	80	80	81
					3.11	3.20			3.12	3.21			3.13	3.22		
MeH ₂ F ₃	Na	1228	1227	-	-		1224	141	-	-		114	-	-	98	-
	K	1208	1231	1208	1208		-	-	129	-		-	-	101	101	
	Rb	-	-	1194	1195		-	-	142	-		-	-	103	102	
	Cs	-	-	1182	1182		-	-	160	-		-	-	112	111	
MeH ₄ F ₅				3.14	3.23	3.29		3.15	3.24	3.30			3.16	3.25		3.31
	K	1843	1886	1843	1843	1844	-	-	152	151	151	-	-	124	124	123
	Rb	-	-	1829	1830	1827	--	-	165	171	167	-	-	125	125	127
	Cs	-	-	1817	1817	1818	-	-	183	179	182	-	-	134	135	134

По этим уравнениям произведена оценка термодинамических характеристик гидрофторидов всего ряда элементов I группы, которые приведены в таблице 3.32. Как видно из данных, приведённых в таблице 3.32, независимо от ряда сравниваемых соединений получены хорошо совпадающие величины термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I группы. Взаимосогласованные результаты свидетельствуют о правомочности метода оценки и достоверности полученных сведений.

Полученные, таким образом, наиболее полные сведения о термодинамических характеристиках гидрофторидов элементов I группы (таблица 3.33) позволяют провести системный анализ имеющихся сведений и рекомендовать их в качестве справочных величин.

Таблица 3.33 - Рекомендуемые величины термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I группы

Термодинамические характеристики	ЩМ	Состав гидрофторида		
		MHF ₂	MH ₂ F ₃	MH ₄ F ₅
$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	Li	942±20	-	-
	Na	916± 22	1226± 2	-
	K	924 ±26	1214± 17	1843± 8
	Rb	919± 10	1194 ±4	1828 ±7
	Cs	918 ±14	1182 ±5	1817± 7
S^0 , Дж/моль·К	Li	71± 3	-	-
	Na	98± 7	127 ±14	-
	K	106± 8	129 ±8	151± 8
	Rb	121± 3	142 ±9	168± 8
	Cs	134 ±6	160 ±10	182 ± 8
C_p^0 , Дж/моль·К	Li	70±3	-	-
	Na	75±4	98	-
	K	77±3	101±9	124 ±6
	Rb	80±4	103±9	126 ±6
	Cs	82 ±5	112±10	134± 6

Полученные наиболее полные сведения (таблица 3.33) позволяют установить закономерности изменения термодинамических характеристик плеяды сходных гидрофторидных соединений в зависимости от природы металла и состава полигидрофторида в пределах I группы.

Закономерности изменения значений энтальпий образования сходных гидрофторидов в пределах группы имеют антибатную корреляцию между термодинамической устойчивостью гидрофторидов и порядковым номером щелочных металлов. Как видно из рисунка 3.10, данная закономерность имеет сложный характер в зависимости от природы элементов I группы.



Рисунок 3.10 - График зависимости энтальпии образования гидрофторидов состава MHF_2 от порядкового номера щелочных металлов.

Для гидрофторидов состава MHF_2 при переходе от $LiHF_2$ к $NaHF_2$ наблюдается резкое увеличение значения энтальпии образования, равное $\Delta(\Delta H) = 26$ кДж, а при переходе от $NaHF_2$ к KHF_2 наблюдается слабое уменьшение $\Delta(\Delta H) = 8$ кДж. В подгруппе $KHF_2 \rightarrow CsHF_2$ зависимость имеет почти линейный характер к уменьшению (рисунок 3.11). Наблюдается незначительное отклонение от прямолинейности для соединения $RbHF_2$. Возможно, это связано с электронным строением рубидия. Кривая данной зависимости выражается уравнением:

$$-\Delta_f H_{298}^0 = 0,0062\pi^2 - 0,6235\pi + 933,62$$

при доверительном уровне $R^2=1$, где π – порядковый номер щелочных металлов.

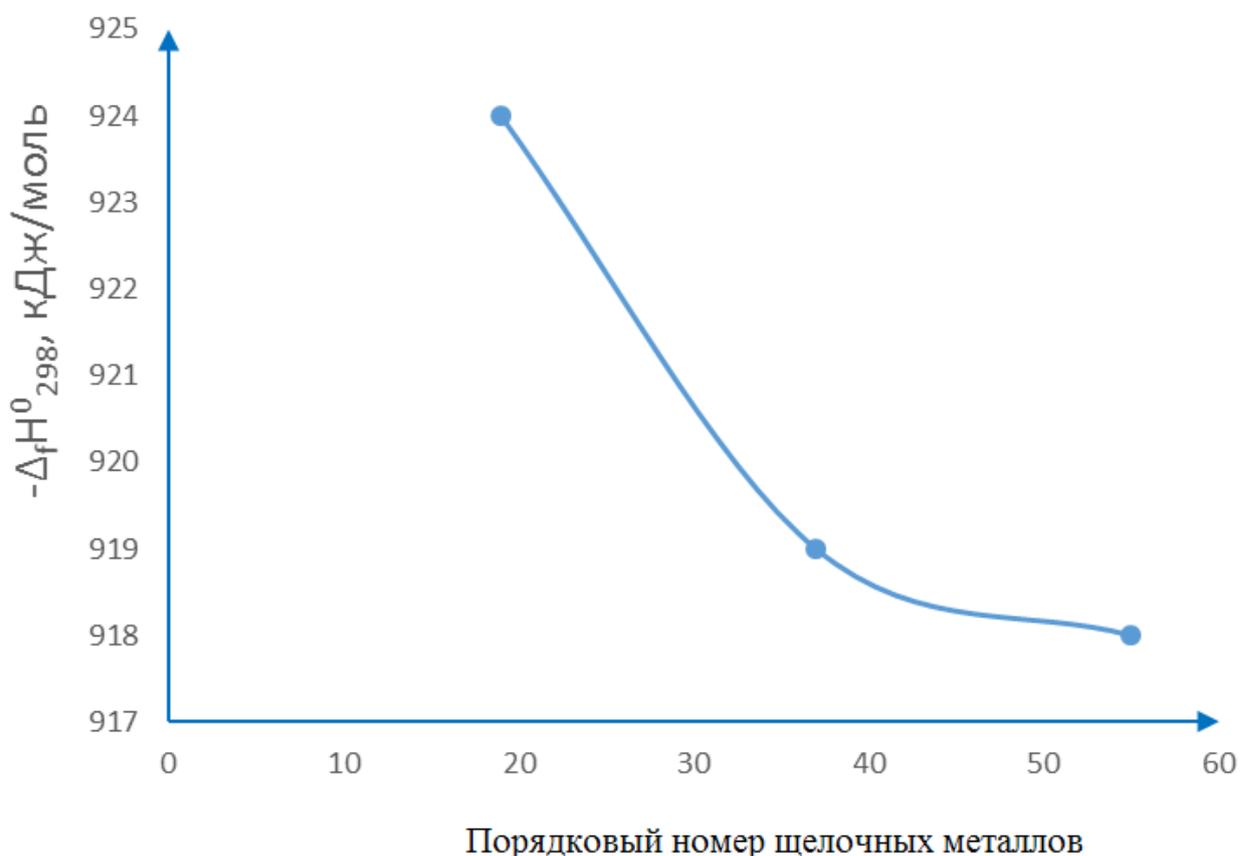


Рисунок 3.11 - График зависимости энтальпии образования гидрофторидов состава MHF_2 от порядкового номера элементов подгруппы калия.

Закономерности изменения энтальпии образования полигидрофторидов составов MH_2F_3 и MH_4F_5 от природы щелочных металлов (рисунок 3.12) имеют тенденцию к линейному уменьшению. Зависимость описывается следующим уравнением:

$$-\Delta_f H_{298}^0 = 0,013\pi^2 - 1,8554\pi + 1244,7$$

с доверительным уровнем $R^2=1$, где π – порядковый номер щелочных металлов – натрия и подгруппы калия. По-видимому, по мере увеличения присоединённых молекул HF к составу гидрофторида, то есть в полигидрофторидах, уменьшается влияние щелочных металлов и их индивидуальные особенности

электронного строения на общие свойства гидрофторидных соединений элементов I группы.

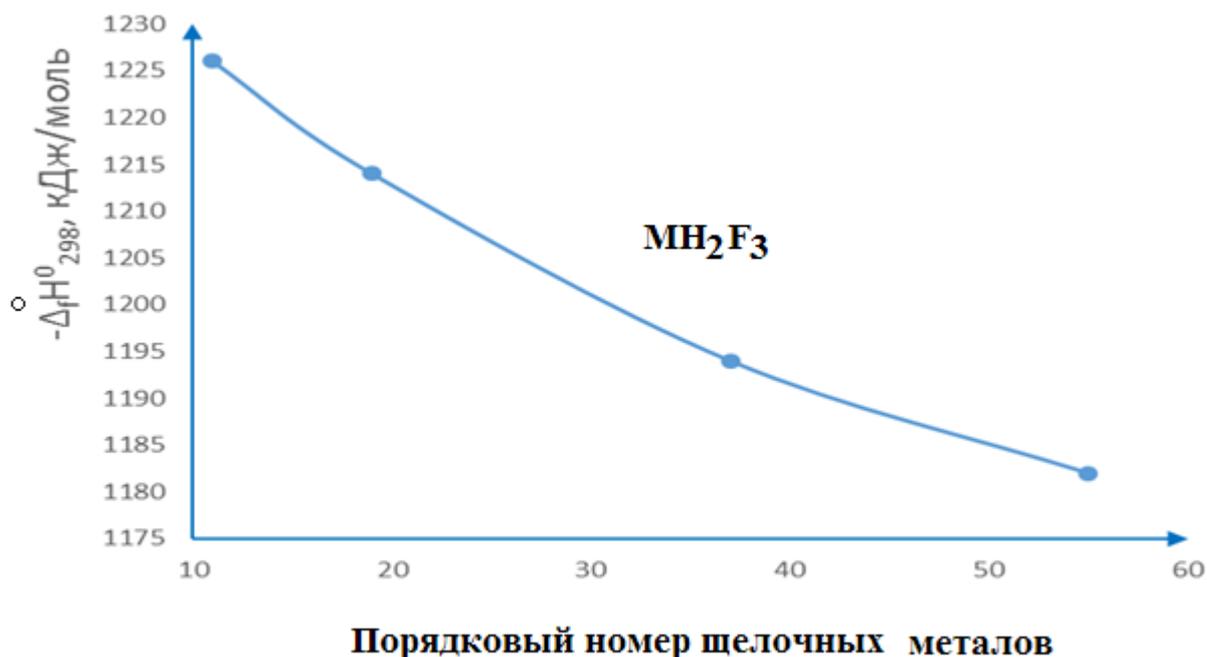


Рисунок 3.12 - График зависимости энтальпии образования гидрофторидов состава MH_2F_3 от порядкового номера натрия и подгруппы калия.

Закономерности изменения энтропии (S°) и теплоемкости (C_p°) гидрофторидов изученных составов от природы элементов IA группы (рисунок 3.13) имеет идентичный симбатный характер. С ростом порядкового номера металла наблюдается возрастание этих термодинамических характеристик гидрофторидов всех составов. Наблюдается отличие характеристик гидрофторидов лития (особенно) и натрия от прямолинейной закономерности, характерной для соединений подгруппы калия. Для гидрофторидов подгруппы калия рассматриваемая закономерность имеет линейный характер (рисунок 3.14). Прямая зависимость изменения энтропии гидрофторидов подгруппы калия хорошо описывается уравнением:

$$S^{\circ} = 0,7778n + 91,556$$

с доверительным уровнем $R^2=0,9983$ (рисунок 3.12), n – порядковый номер металлов подгруппы калия.

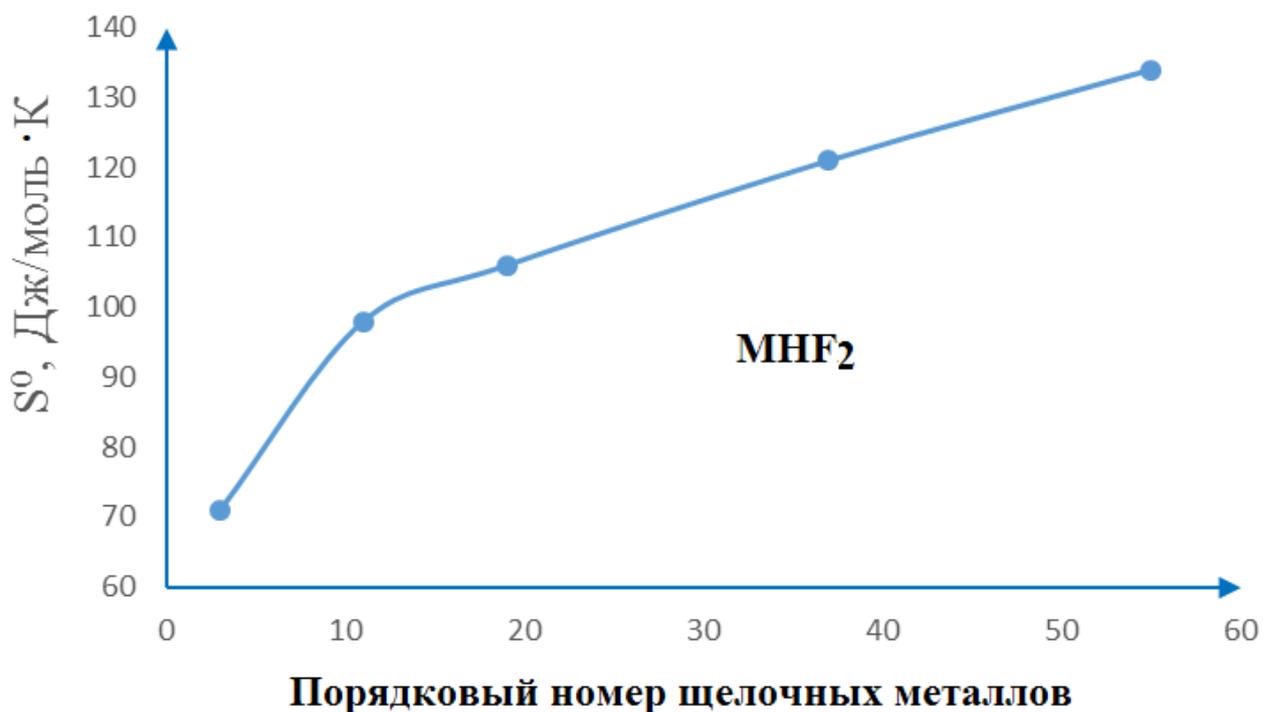


Рисунок 3.13 - Закономерности изменения энтропии гидрофторида состава MHF_2 в зависимости от порядкового номера щелочных металлов.

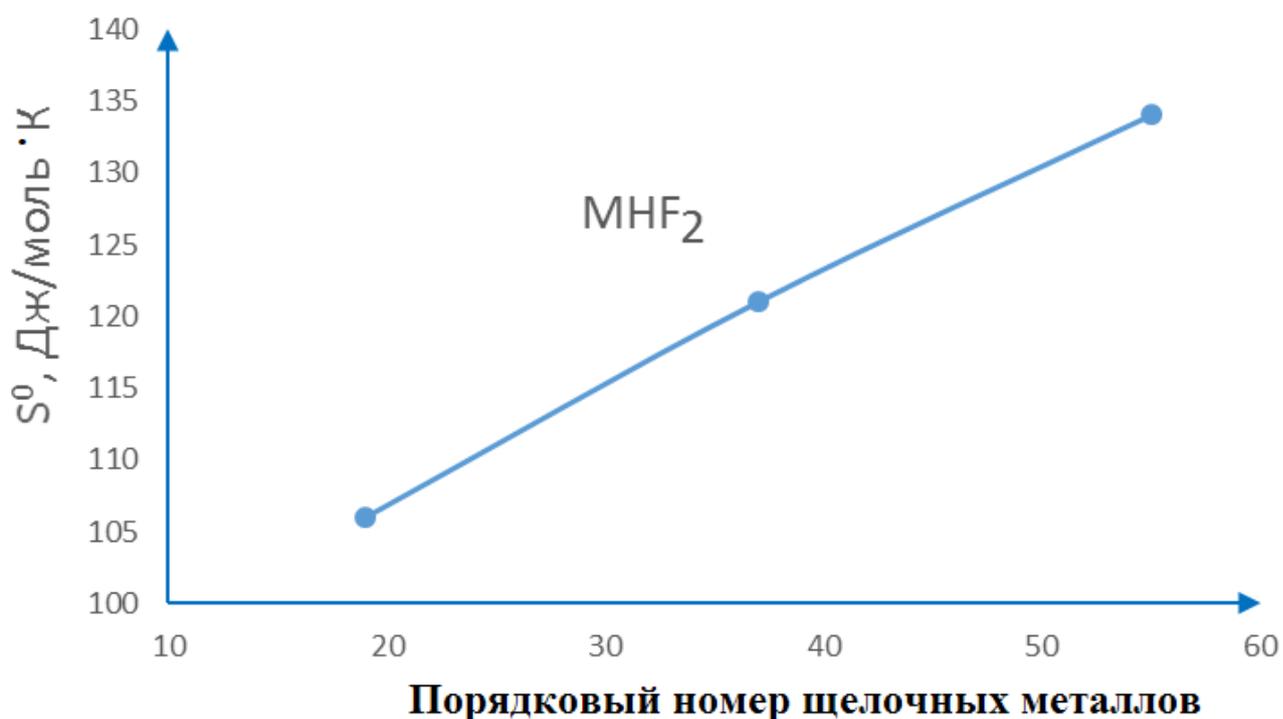


Рисунок 3.14 - Закономерности изменения энтропии гидрофторида состава MHF_2 в зависимости от порядкового номера металлов подгруппы калия.

Приведённые в таблице 3.33 сведения позволяют установить закономерности изменения термодинамических характеристик гидрофторидов в зависимости от состава соединения. Из рисунка 3.15 видно, что при переходе от бигидрофторидов к полигидрофторидам ЦМ наблюдается резкое увеличение величины энтальпии образования соединений. Такая же закономерность наблюдается также в изменениях энтропии и теплоемкости гидрофторидов элементов IA группы.

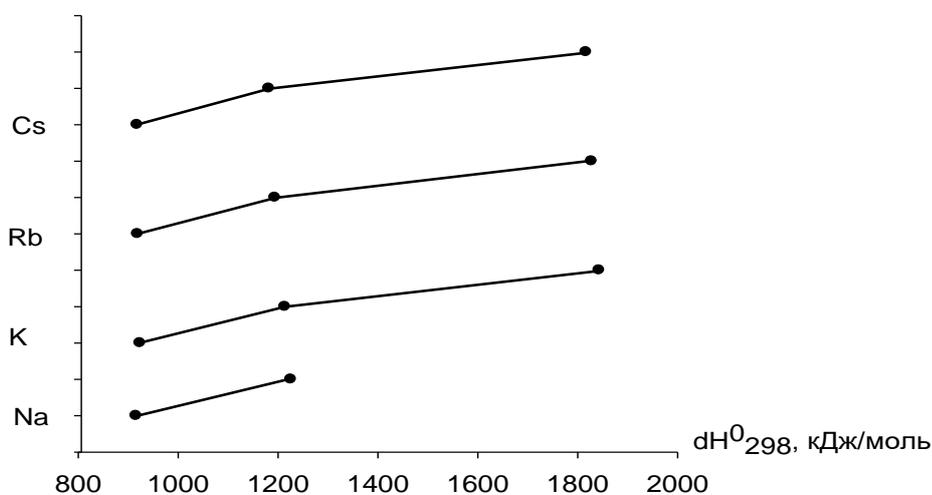


Рисунок 3.15 - Зависимость энтальпии образования гидрофторидов элементов IA группы от их состава.

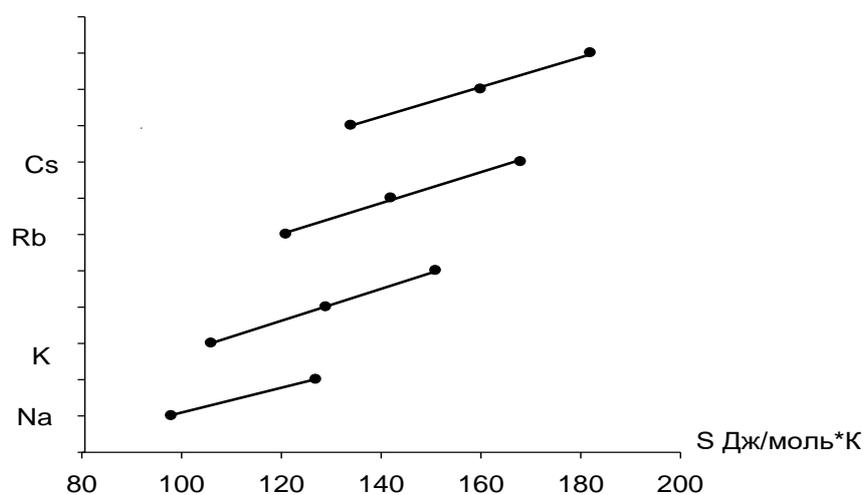


Рисунок 3.16 - Зависимость энтропии гидрофторидов элементов IA группы от их состава.

3.5. Сравнительный анализ термической устойчивости и термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I и II групп

В результате проведённых исследований нами получены наиболее полные сведения по термической устойчивости и термодинамическим характеристикам гидрофторидов разных составов элементов I группы. Аналогичные сведения для элементов II группы получены в наших совместных исследованиях [126, 127] и приведены в диссертации Д.К. Хакимовой [128]. Эти сведения и литературные данные позволили нам провести сравнительный анализ термической устойчивости и термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I и II групп и установить закономерности изменения исследованных свойств сходных соединений между этими группами.

Результаты калориметрических измерений энтальпии процесса получения гидрофторидов взаимодействием карбонатов соответствующих металлов с растворами плавиковой кислоты различной концентрации (таблица 3.34) показывает, что для гидрофторидов состава MHF_2 в пределах I группы при переходе от лития к натрию энтальпия процесса уменьшается более чем в два раза. Это связано с малым размером катиона лития и его высокой способностью к комплексообразованию и сольволизу. От гидрофторидов Na к K и, возможно его подгруппе, энтальпия исследованного процесса остаётся на одном уровне, равная $\Delta H^0 \approx (60-70)$ кДж/моль. Такая же картина наблюдается для гидрофторидов Sr и Ba.

Закономерности изменения энтальпии процесса получения гидрофторидов состава MH_2F_n в зависимости от природы катионов в пределах групп для слоевых аналогов - подгрупп $K \rightarrow Cs$ и $Ca \rightarrow Ba$, судя по значениям для SrH_2F_4 и BaH_2F_4 , носят прямолинейный характер.

По мере усложнения состава гидрофторидов при переходе от состава MHF_2 к составу MH_nF_m наблюдается закономерное возрастание значений энтальпии процесса получения гидрофторидов в зависимости от состава ($MHF_2 \rightarrow MH_nF_m$). При переходе от $NaHF_2$ к NaN_2F_3 наблюдается почти двукратное уве-

личение величины энтальпии процесса. Такая же закономерность наблюдается и для гидрофторидов слоевых аналоговых катионов I и II групп.

Таблица 3.34 - Энтальпия реакции получения гидрофторидов взаимодействием карбонатов с растворами плавиковой кислоты различной концентрации (С)

Группа	Формула	Гидрофториды	С, мас%	ΔH^0 реакции, кДж/моль	ΔH_{HF}^0 , кДж/моль
I	M _n HF ₂	LiHF ₂	40-45	124.3±2.4	314.2
		NaHF ₂	5-30	60.3±3.0	316.4
		KHF ₂	20-35	68.0±3.3	316.4
II	M _n HF ₃	SrHF ₃	20-35	62.5±2.8	316.4
		BaHF ₃	10-30	61.1±3.8	316.4
I	M _n H ₂ F ₃	NaH ₂ F ₃	40-45	117.5±2.6	314.3
		KH ₂ F ₃	40-43	109.3±2.3	314.3
II	M _n H ₂ F ₄	SrH ₂ F ₄	40-43	90.7±3.4	314.3
		BaH ₂ F ₄	40-43	91.1±3.9	314.3
I	M _n H ₄ F ₅	KH ₄ F ₅	45	156.2±3.0	313.6
II	M _n H _{2,5} F _{4,5}	SrH _{2,5} F _{4,5}	45	114.9±3.9	314.0

Результаты тензиметрических исследований процесса термического разложения гидрофторидов I и II групп обобщены и приведены в таблице 3.35.

Из данных таблицы 3.35, по значениям интервала температур протекания и энергии Гиббса процесса термического разложения гидрофторидов I и II групп можно сделать заключение, что в группах с ростом порядкового номера металлов наблюдается симбатное возрастание термической и термодинамической устойчивости исследованных соединений.

Таблица 3.35 - Температурный интервал (ΔT) протекания и термодинамические характеристики процесса термического разложения гидрофторидов I и II групп

Группа	Формула	Гидрофториды	$\Delta T, K$	Термодинамические характеристики		
				$\Delta H_T^0,$ кДж/моль	$\Delta S_T^0,$ Дж/моль·К	$\Delta G^0,$ кДж/моль
I	MHF ₂	LiHF ₂	320-380	52.17±2.1	138.41±3.1	10.60±3.0
		NaHF ₂	310-380	100.05±1.9	120.14±2.3	44.80±3.0
		KHF ₂	430-505	80.81±31	126.14±7.5	42.20±3.0
		RbHF ₂ *	-	83.30	120,00	58.50
		CsHF ₂ *	-	97.60	135.20	58.10
II	MHF ₃	SrHF ₃	315-395	47.65±2.5	128.07±3.5	39.50±3
		BaHF ₃	367-410	95.69±3.1	140.08±7.5	53.94±3
I	MH ₂ F ₃	NaH ₂ F ₃	290-360	104.89±2.3	157.85±3.0	47.40±3.0
		KH ₂ F ₃	350-410	83.84±2.5	165.47±5,7	42.10±3.0
		RbH ₂ F ₃ *	-	80.00	107.00	45.50
		CsH ₂ F ₃ *	-	82.00	122.00	45.60
II	MH ₂ F ₄	SrH ₂ F ₄	304-385	88.50±3.5	186.77±3.7	8.25±3
		BaH ₂ F ₄	295-373	49.12±2.5	127.36±3.7	11.77±3
I	MH ₄ F ₅	KH ₄ F ₅	300-350	88.70±2.7	189.37±9,7	32,60±3.0
II	MH _{2,5} F _{4,5}	SrH _{2,5} F _{4,5}	290-370	24.89±2.0	38.49±1.5	10.43±2

* - данные оценены нами.

В ряду MHF₂→MH_nF_m с увеличением числа координированных молекул фтористого водорода в группах, а также при переходе от катионов I группы ко II группе наблюдается уменьшение исследованных характеристик гидрофторидов.

Из данных таблицы 3.36 можно констатировать, что значения величины энтальпия образования гидрофторидов сходного состава резко возрастают при

переходе от элементов I группы к II группе.

Таблица 3.36 - Термодинамические характеристики гидрофторидов элементов I и II групп

Группа	Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль			S_T^0 , Дж/моль·К	C_P^0 , Дж/моль·К
		тензи- метрия	калори- метрия	рекомен- дованное		
I	LiHF ₂	952	935	942±20	71± 3	70±3
	NaHF ₂	951	882	916± 22	98± 7	75±4
	KHF ₂	946	892	924 ±26	106± 8	77±3
	RbHF ₂ *	928	908	919± 10	121± 3	80±4
	CsHF ₂ *	926	915	918 ±14	134 ±6	82 ±5
II	SrHF ₃	1489	1542	1514±30	122	-
	BaHF ₃	1491	1562	1526±35	125	-
I	NaH ₂ F ₃	1228	1225	1226± 2	127 ±14	98*
	KH ₂ F ₃	1208	1231	1214± 7	129 ±8	101±9
	RbH ₂ F ₃ *	1194	1195	1194 ±4	142 ±9	103±9
	CsH ₂ F ₃ *	1182	1182	1182 ±5	160 ±10	112±10
II	SrH ₂ F ₄	1769	1887	1820±58	142±2	-
	SrH _{2,5} F _{4,5}	1856	2045	1930,64±126	190±2	-
	BaH ₂ F ₄	1755	1907	1810±54	162±9	-
I	KH ₄ F ₅	1843	1886	1843± 8	151± 8	124 ±6
	RbH ₄ F ₅ *	1830	1827	1828 ±7	168± 8	126 ±6
	CsH ₄ F ₅ *	1817	1818	1817± 7	182 ± 8	134± 6

*Данные оценены нами.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны оптимальные условия получения гидрофторидов элементов I группы взаимодействием их карбонатов с раствором плавиковой кислоты (HF). Установлено, что в системе LiF-HF-H₂O образуется только гидрофторид состава LiHF₂. В других системах образуются гидрофториды составов NaHF₂ (C≤30) и NaH₂F₃ (C>35) и гидрофториды составов KHF₂ (C≤35), KH₂F₃ (C≤43) и KH₄F₅ (C=45).
2. Установлена закономерность изменения энтальпии процесса получения гидрофторидов Li, Na и K в зависимости от природы катионов и их состава. Для гидрофторидов состава MHF₂ в пределах I группы при переходе от лития к натрию энтальпия процесса уменьшается более чем в два раза. Для гидрофторидов Na и K энтальпия процесса остаётся на одном уровне, равном ≈(60-70) кДж/моль. Наблюдается закономерное возрастание значений энтальпии процесса получения гидрофторидов в зависимости от состава в ряду MHF₂ → MNnFm.
3. Определены интервал температур протекания и химическая схема процесса термического разложения гидрофторидов всех составов. С ростом порядкового номера атомов катионов I группы наблюдается симбатное повышение термической и термодинамической устойчивости гидрофторидов сходных составов. В ряду MHF₂→MNnFm и при переходе от катионов I и II групп наблюдается уменьшение термодинамических характеристик гидрофторидов.
4. Полученные экспериментальные сведения о термодинамических характеристиках гидрофторидов лития, натрия и калия позволили полуэмпирическими методами - сравнительного расчёта и разностей рассчитать термодинамические свойства гидрофторидов слоевых аналогов подгруппы калия - рубидия и цезия.
5. Полученные наиболее полные термодинамические сведения позволили установить закономерности изменения термодинамических характеристик гидрофторидов элементов I группы в зависимости от природы катионов и их состава. Энтальпии образования сходных гидрофторидов в пределах группы уменьшаются с ростом порядкового номера металлов. Для гидрофторидов со-

става MHF_2 при переходе от $LiHF_2$ к $NaHF_2$ наблюдается резкое увеличение значения энтальпии образования, равное $\Delta(\Delta H)=26$ кДж, а при переходе от $NaHF_2$ к KHF_2 наблюдается слабое уменьшение - $\Delta(\Delta H) = 8$ кДж. В подгруппе $KHF_2 \rightarrow CsHF_2$ и полигидрофторидов составов MH_2F_3 и MH_4F_5 закономерность имеет тенденцию к линейному уменьшению.

Для гидрофторидов сходного состава элементов I и II группы наблюдается резкое возрастание термодинамических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рысс, И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И.Г. Рысс. - М.: Госхимиздат, 1956. - 718 с.
2. Саймонс, Дж. Фтор и его соединения / Дж. Саймонс. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1953. - 495 с.
3. Опаловский, А.А. На краю периодической системы / А.А. Опаловский. - М.: Химия, 1985. - 220 с.
4. Щербаков, В.И. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галоген-фторидами / В.И. Щербаков, В.А. Зуев, А.В. Парфенов. - М.: Энергоатомиздат, 1985. - 127 с.
5. Lee, R. Extraordinary Aggregation of Inorganic Anions in Chiral Metallo-syn-molecular Ionic Crystals / R. Lee // Bulletin of the Chemical Society of Japan. - 2013. - V.86. - №8. - P.908-920.
6. Russelberg, M. Hydrogene et ses perspectives / M. Russelberg. - Liege, 1976. - P.17.
7. Morze, D.E. // Bull. Bur. Mines U.S. Dep. Intern. - 1980. - №671. - P.303-321.
8. Оптические материалы для инфракрасной техники / Е.М. Воронкова [и др.]. - М.: Наука, 1965. - С.87-96.
9. Системы на основе фторидов как активные материалы для квантовой электроники / Х.С. Богдасаров, Ю.К. Воронько, А.А. Каминский, В.В. Осико // Известия АН СССР. Неорганические материалы. - 1965. - Т.1. - №12. - С.2083-2092.
10. Каминский, А.А. Лазерные кристаллы / А.А. Каминский. - М.: Наука, 1975. - 256 с.
11. Реакции каталитического фторирования твердых веществ / Г.А. Ягодин, Э.Г. Раков, С.В. Хаустов, В.И. Гончаров // Доклады АН СССР. - 1979. - Т.249. - №4. - С.915-929.
12. Легасов, В.А. Термокаталитическая реакция атомарного фтора / В.А. Легасов // Вестник АН СССР. - 1976. - №12. - С.3-12.

13. Никитин, И.В. Плазмохимические реакции фтора и фторидов / И.В. Никитин // Успехи химии. –1982. –Т.70. –№1. –С.57-71.
14. Панкратов, А.В. Химия фторидов азота / А.В. Панкратов. – М.: Химия, 1973. –264 с.
15. Плахотник, В.Н. Фториды вокруг нас / В.Н. Плахотник // Соровский образовательный журнал. -1988. -№2. -С.95-100.
16. Исикава, Н. Новое в технологии соединений фтора / Н. Исикава. – М.: Мир, 1984. - 591 с.
17. Гудерман, Р. Загрязнение воздушной среды / Р. Гудерман. – М.: Мир, 1979. - 225 с.
18. Опаловский, А.А., Федотова, Т.Д. // Успехи химии. – 1970. -Т.39, -Вып.12. - С.2097.
19. Jander, G. Die chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln / G. Jander. - Springer, 1949.
20. Гутман, В. Химия координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман. – М.: Мир, 1971. - 363 с.
21. Ваддингтон, Т. Неводные растворители / Т.Ваддингтон. – М.: Химия, 1971. -378 с.
22. Одрит, Л. Неводные растворители: под ред. Я.М. Варшавского / Л. Одрит, Д. Клейнберг. – М.: ИЛ., 1955. - 296 с.
23. Runowskia, S. Nanocrystalline rare earth fluorides doped with Pr³⁺ ions / S. Runowskia, M. Lisa / Journal of Rare Earths. -2016. –V.34. –Is.8. –P.802-807.
24. Whitney, E.D., Macharen, R.O., Fogle, C.E., Hurle, T.J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1964. -V.86. -P.2583.
25. Hope, E.G. Recent Developments in Main Group Chemistry Coordination chemistry of the noble gases and noble gas fluorides / E.G.Hope // Coordination Chemistry Reviews. – 2013. – V. 257. – Is.5-6. –P.902-909.
26. Human, H.H., Sheft, I., Perkins, A.J. [et all.] // 6th Intern. Symposium of Fluorine Chemistry: Abstracts. - Durham, 1971. -P.3.

27. Тычинская, И.И., Опаловский, А.А., Федотова, Т.Д. // Журнал неорганической химии. -1966. -Т.11. -С.1930.
28. Тычинская, И.И., Юданов, Н.Ф., Опаловский, А.А. // Журнал неорганической химии. -1969. -Т.14. -С.3106.
29. Semskov, S.V., Grigorova, K.A., Opalovsky A.A. // 6th Intern. Symposium of Fluorine Chemistry: Abstracts. -Durham, 1971. -P.35.
30. Hannay, W.B., Smyth, C.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1946. -V.68. -P.171.
31. Long, R.W., Hildebrand, J.H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1943. -V.65. -P.182.
32. Jansen, J., Bartell, L.S. // J. Chem. Phys.. -1969. -V.50. -P.3611.
33. Atoji, M., Lipscomb, W.N. // Acta cryst. -1954. -V.7. -P.173.
34. Giquere, P.A., Lengin, N. // Canad. J. Chem. -1958. -V.36. -P.1013.
35. Успехи неорганической и элементоорганической химии: под ред. И.В. Тананаева.- М.: ИЛ., 1963. -С.216.
36. Гельмболдт, В.О. Влияние водородных связей на свойства гексафторосиликатов с гетероциклическими катионами / В.О. Гельмболдт // Журнал неорганической химии. – 2014. –Т.50. –№2. –С.207-211.
37. Гельмболдт, В.О. Эффекты водородных связей и растворимость «ониевых» гексафторосиликатов / В.О. Гельмболдт // Журнал неорганической химии. – 2012. -Т.57. -№2. –С.334-338.
38. Benjamin, R.H. A family of tetrahedral coordination cages with different symmetries by assemb by of bis-bidentate bridging ligands with first-row transition metal dications / R.H. Benjamin // Supramolecular Chemistry. – 2012. –V.24. – P.499-507.
39. Bauer, S.H., Beach, I.J., Simons, J.H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1939. –V.61. – P.19.
40. Oriani, R.A., Smyth, C.P. // J. Amer. Chem. Soc. – 1948. –V.70. –P.125.
41. Benesi, H.A., Smyth, C.P. // J. Amer. Chem. Phys. – 1947. –V.15. –P.337.
42. Fluorination of fluoro-cyclobutene with high-valency metal fluoride / J. Mizukado, Y. Matsukawa, Q. Heng-dao, T. Masaori, S. Akira // Journal of Fluorine Chemistry. -2006. –V.127. –Is.1. –P.79-84.

43. Klipatrick, M., Luborscky, F.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1954. -V.76. -P.5685.
44. Опаловский, А.А. Гидрофториды / А.А. Опаловский, Т.Д. Федотова. - Новосибирск: Наука, Сибир.отд. АН СССР, 1973. -148 с.
45. Кондратьев Ю.В. Калориметрическое исследование реакций осаждения фторидов редкоземельных металлов из водных растворов / Ю.В. Кондратьев, Р.Б. Добротин, А.В. Суворов, А.М. Герман // Вестник Ленингр. Универ-та. 1967,№22.- с.128-130.
46. Fredenhagen, K., Cadenbuch, G., Klatt, W. / Z. Phys. Chem. -1933. -V.164. - P.176-181.
47. Леонидов, В.Я. Фторная калориметрия / В.Я. Леонидов, В.А. Медведев. - М.: Наука, 1978. -296 с.
48. King, R.C., Armstrong, G.T. // J. Res. Nat. Bur. Stand., 72A, 1968. -P.113.
49. Greenberg, E., Feder, H.M., Hubbard, W.N. // First International Conference on Calorimetry and Thermodynamics. -Warsaw, 1969, -V.2. -P.63.
50. Ханаев Е.И. Энтальпия образования трифторидов лантана и неодима / Е.И. Ханаев, М.Г. Котов, Ю.А. Афанасьев, Л.Д. Ильина // Радиохимия, 1977,№2.- 265-266.
51. Jonson, G.K., Smyth, C.P., Hubbard, W.N. // J. Chem. Thermodynamics. - 1973. -V.5. -P.793-809.
52. Ruff, O., Staub, L.Z. // Anorg. Allg. Chem.. -1933. -V.212. -P.399.
53. Cady, G.N. // J. Amer. Chem. Soc. -1934. -V.56. -P.1431.
54. Тананаев, И.В. // Журнал общей химии. -1941. -Т.11. -С.270.
55. Тананаев, И.В. // Химия редких элементов. – 1954. -Вып.1. -С.33.
56. Опаловский, А.А., Федотова, Т.Д. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. -1967. - Вып.2. -С.54.
57. Икрами, Д.Д., Николаев, Н.С. // Журнал неорганической химии. -1970. - Т.15. -Вып.11. -С.2538.
58. Икрами, Д.Д., Николаев, Н.С. // Журнал неорганической химии. -1971. - Т.16. -Вып.4. -С.804.

59. Опаловский, А.А., Тюленева, Н.И. // Изв. АН СССР, сер.хим. -1969. - Вып.2. -С.804.
60. Опаловский, А.А., Федотова, Т.Д., Воронина, Г.С. // Изв. АН СССР, сер.хим. -1969. -Вып.8. -С.1940.
61. Klipatrick, M., Luborscky, F.E. // J. Amer.Chem.Soc. -1953. -V.75. -P.577.
62. Clifford, A.E., Kongpricha, S.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1961. -V.18. -P.270.
63. Euler, R.D., Westrum, E.F. // J. Phys. Chem. -1961. -V.65. -№6. -P.1291.
64. Winsor, R.V., Cady, G.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1948. -V.70. -№70. -P.1500.
65. Тананаев, И.В., Габуда, С.П., Федотова, Т.Д. Опаловский, А.А. // Докл. АН СССР. -1968. -Т.179. -С.362.
66. Jache, A.W.,Cady, G.N. // J. Phys. Chem. -1952. -V.55. -№5. -P.1106.
67. Clifford, A.R., Morris, A.G. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1957. -V.5. -P.71.
68. Pawlenko, V.S. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1962. 315. -P.136.
69. Николаев, Н.С. // Изв. СО АН СССР, сер.хим. -1968. -Вып.2. -С.3.
70. Икрами, Д.Д., Парамзин, А.С., Пирматова, А.Н., Гамбург, Н.Ш. // Журнал неорганической химии. -1971. -Т.16. -№12. -С.2775.
71. Simons, J.H., Dresdner, R.D. // J. Amer. Chem. Soc. -1944.-V.66. -P.1070-1073.
72. Fredenhagen, K., Cadenbuch, G., Klatt, W. / Z. Phys. Chem. -1933. -V.164. - P.176-179.
73. Human, H.H., Klipatrick, M., Katz, J.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1957. -V.79. - P.3668.
74. Николаев, Н.С., Власов, С.В., Буслаев, Ю.А., Опаловский, А.А. // Изв. СО АН СССР. -1966. -№10. -С.47.
75. Frleck, V., Human, H.H. // J. Inorg. Chem. -1967. -V.6. -P.1596.
76. Дейчман, Э.Н., Брицына, Ж.А. // Журнал неорганической химии. -1964. - Т.9. -Вып.4. -С.803.
77. Людер, В. Электронная теория кислот и оснований / В. Людер, С. Цуффанти. – М.: Госхимиздат, 1949. -167 с.

78. Human, H.H., Quarterman, L.A., Kilpatrick, M., Katz, J.J. // J. Phys. Chem. – 1961. -V.65. -P.123.
79. Frevel, L.R., Rinn, H.W. // Acta Cryst. -1962. -V.15. -№2. -P.286.
80. McGaw, B.L., Ibers, J.A. // J. Chem. Phys. -1963. -V.39. -№12. -P.2677.
81. Bradley, R.S., Grase, J.D., Munro, D.C. // Z. Krist. -1964. 120. -P.349.
82. Bozorth, R.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1923. -V.45. -P.2128.
83. Helmholtz, L., Rogers, M.T. // J. Amer. Chem. Soc. -1939. -V.61. -P.2590.
84. Ibers, J.A. // J. Chem. Phys. -1964. -V.40. -P.402.
85. Kruh, R., Tuwa, K., McEver, T.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -V.78. -P.4256.
86. Davis, M.L., Westrum, E.F. // J. Phys. Chem. -1961. -V.65. -P.338.
87. Westrum, E.F., Takahashi, Y., Landee, C., Kiwia, H. // 25th Annual Calorimetry Conference. - Gaithersburg, Maryland, 1970.
88. Waddington, T.C. // J. Trans. Farad. Soc. -1958. 54. -P.25.
89. Neckel, A., Kuzmany, P.Z. // Naturforsch. -1971. 26a. -P.569.
90. Pauling, L. // The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press. -1948. -297 p.
91. Davies, M.J. // J. Chem. Phys. -1947. -V.15. -№4. -P.739.
92. Fyfe, W.S. // J. Chem. Phys. 1953. -V.21. -№1. -P.2.
93. Федотова, Т.Д., Опаловский, А.А., Гранкина, З.А., Соболев, Е.В. // Журнал структурной химии. -1967. -№8. -С.258.
94. Пимнева, Л.А. Термохимические характеристики процесса сорбции ионов кобальта фосфорнокислым катионом КФП-12 / Л.А. Пимнева // Фундаментальные исследования. Химические науки. – 2014. -№12. –С.2340.
95. Копылова, В.Д. Энтальпия и термокинетика процессов на низкоосновных анионах / В.Д. Копылова // Журнал физической химии. – 1989. –Т.63. -№8. –С.2269-2272.
96. Галкин, Н.П. Технология фтора / Н.П. Галкин, А.Б. Крутиков. –М.: Атомиздат, 1968. – 132 с.
97. Галкин, Н.П. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Н.П. Галкин. – М.: Атомиздат, 1975. -400 с.

98. Тананаев, И.В. // Химия редких элементов. – 1954. –Вып.1. –С.33-36.
99. Cox, J.D., Harrop, D. // J. Trans. Farad. Soc. -1965. 61. -P.1328.
100. Miller, A.R. // J. Phys. Chem. -1967. 71. -P.1144.
101. Белова, Л.П., Некрасов, Ю.Д. // Журнал неорганической химии. -1966. - №11. –С.1723.
102. Lenfesty, F.A., Farr, T.D., Brosher, G. // J. Ind. Eng. Chem. -1952. 44. –P.1448.
103. Fischer, J.J. // J. Amer. Chem. Soc.. -1957. 79. -P.6363.
104. Opalovsky, A.A., Fedorov, V.E., Fedotova, T.D. // J. Therm. Anal. -1970. 2. - P.373.
105. Opalovsky, A.A., Fedorov, V.E., Fedotova, T.D. // J. Therm. Anal. -1969. 1. - P.301.
106. Westrum, E.F., Burney, G.A. // J. Phys. chem. -1961. -V.65. -№2. -P.344-346.
107. Forcrand, M. // Comp. rend. -1911. 152. -P.1557.
108. Сударииков, Б.Н., Черкасов, В.А., Раков, Э.Г., Громов, Б.В. // Труды МХТИ, 1968. -Вып.58. – 33 с.
109. Burner, G.A., Westrum, E.F. // J. Phys. Chem. -1961. –V.65. –P.349-353.
110. Webb, K.R., Prideaux, E.B. // J. Chem. Soc. -1939. -P.111.
111. Higgins, T.L., Westrum, E.F. // J. Phys. Chem. -1961. 65. -P.830.
112. Икрами, Д.Д., Парамзин, А.С. // Доклады АН ТаджССР. – 1970. –Вып.13. – С.40.
113. Икрами, Д.Д., Вахушка, И., Парамзин, А.С. // Журнал физической химии. – 1971. –Т.45. –С.2693. Деп.№3024-71.
114. Энтальпия образования гидрофторидов бария / Д.К. Хакимова, Д.Ш. Шарипов, А.Б. Бадалов, М.С. Исламова // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. –Т.48. -№11-12. –С.54-61.
115. Хакимова, Д.К. Взаимодействие карбоната лития с растворами плавиковой кислоты / Д.К. Хакимова, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов // II Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», посвящ. 50-летию ТТУ. Душанбе, 2006. –С.154-155.

116. Хакимова, Д.К. Термохимическое исследование системы $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{-HF-H}_2\text{O}$ / Д.К. Хакимова, Д.Ш. Шарипов, А.Б. Бадалов // Республиканская конференция «Вода для жизни». – Душанбе, ТГНУ, 2006. –С.42.
117. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрофторида бария / Д.К. Хакимова, М.С. Исламова, Д.Ш. Шарипов, А.Б. Бадалов // Сборник трудов «координационные соединения и аспекты их применения». –Душанбе, ТГНУ, 2007. – Вып.5. –С.40-44.
118. Хакимова, Д.К. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрофторидов бария и стронция / Д.Х. Хакимова, А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов [и др.] // XVI Международная конференция по химической термодинамике в России: тезисы докладов. –Суздаль, 2007. –С.613-614.
119. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики процесса взаимодействия гидрофторидов бария с азотной кислотой / Д.Ш. Шарипов, Д.К. Хакимова, Х.А. Зоиров, А.Б. Бадалов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. –Т.51. -№1. –С.39-45.
120. Термодинамические характеристики процесса термического разложения гидрофторидов бария и стронция / Д.К. Хакимова, Д.Ш. Шарипов, Г.К. Рузматова, А.Б. Бадалов // Вестник Таджикского технического университета (ТТУ). – 2008. -№1. –С.32-36.
121. Хакимова, Д.К. Энтальпия образования гидрофторидов стронция / Д.К. Хакимова, Д.Ш. Шарипов, А.Б.Бадалов [и др.] // III Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». –Душанбе, 2008. –С.310-314.
122. Термодинамические характеристики гидрофторидов стронция / Д.К. Хакимова, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов, А.Б. Бадалов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. –Т.51. -№4. –С.279-285.
123. Бадалов, А.Б. Термическая стабильность и термодинамические функции гидрофторидов бария / А.Б. Бадалов, Д.Ш. Шарипов, Д.К. Хакимова // Вестник СПбГУ. – 2010. –Сер.4. –Вып.4. –С.71-78.

124. Бадалов, А.Б. Термическая стабильность гидрофторидов стронция / А.Б. Бадалов, Ш.Ш. Самадов, М.Ю. Акрамов [и др.] // IV Международная научно-практическая конференция. / Душанбе, ТТУ. – 2011. –Ч.2. – С.152-155.
125. Термическое разложение и термодинамические характеристики гидрофторидов стронция и бария / Д.К. Хакимова, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов, А. Бадалов // Научно-практическая конференция ТНУ: тезисы докладов. – Душанбе, 2011. –С.189-191.
126. Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрофторидов стронция / Г.К. Рузматова, Д.Ш. Шарипов, С.К. Насриддинов, А.Б. Бадалов // Вестник СПбГУ. – 2013. –Сер.4. –Вып.2. – С.84-90.
127. Хакимова, Д.К. Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрофторидов стронция и бария: дисс. ... канд. хим. наук. – Душанбе, 2009. – 124 с.
128. Брицке, ЭВ. Термические константы неорганических веществ / Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский [и др.]. – М.: Изд-во АН СССР, 1949.
129. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – М.: Современная школа, 2005. -608 с.
130. Термические константы веществ. - М.: АН СССР, ИВТ. -1981. -Вып.Х.
131. Cox, J.D., Wagman, D.D., Medvedev, V.A., Codata, K. // Thermodynamics, Hemisphere Pub. Corp. –New-York, 1989.
132. Gurvich, L.V., Veyts, I.V., Alcock, C.B. // Thermodynamics Properties of Individual Subst., Fourth Edition, vol.1, Hemisphere Pub. Corp. New-York, 1989.
133. Gurvich, L.V., Veyts, I.V., Alcock, C.B. // Thermodynamics Properties of Individual Subst., Fourth Edition, vol.1, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
134. Карапетьянц, М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. - М.: Химия, 1968. – 470 с.
135. Новиков, Г.И. Физические методы неорганической химии / Г.И. Новиков. – Минск: Высшая школа, 1975. - 261 с.

136. Новиков, Г.И. Заводская лаборатория, 6 / Г.И. Новиков, А.В. Суворов. –М., 1959. –С.750.
137. Медведев, В.В. Гексафторосиликаты комплексов кобальта (II) с диметилфторамином и диметилсульфоксидом: синтез, анализ, ИК-спектры / В.В. Медведев, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина // Химическая технология. - 2015. – Т.1. –С.101-104.
138. Брюквина, Л.И. Механизм образования наноразмерных кластеров Ni на поверхности кристаллов LiF / Л.И. Брюквина, Н.В. Леонова // Известия Самарского научного центра РАН. – 2009. –Т.11. -№5(2). –С.378-381.
139. Хулугуров, В.М. Наноразмерные структуры на поверхности лазерных щелочно-галлоидных кристаллов, активированных переходными металлами / В.М. Хулугуров, Л.И. Брюквина, С.Н. Пидгурский [и др.] // Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах»: Сборник докладов. – Кемерово, 2004. – С.213-215.
140. Shewmon, P.G. Diffusion in Solids / P.G. Shewmon. –N.X.: McGraw-Hill Book Co., 1963. -203 p.
141. Карапетянц, М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств / М.Х. Карапетянц. – М.: Наука, 1965. -401 с.
142. Киреев, Б.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / Б.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. -535 с.
143. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.- М.: Мир, 1969. –Ч.2. – 494 с.
144. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия/ Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 2004. -527 с.