

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ЭТИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДОВ МЕДИ И МАРГАНЦА

Е.И. Ашмянская, О.Г. Поляченко

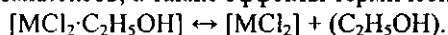
Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Состав и устойчивость комплексов этанола с хлоридами металлов мало изучены. Термодинамические расчеты процессов с их участием невозможны из-за ненадежности имеющихся данных по энтальпии образования и полного отсутствия информации об их энтропии. Между тем эти соединения представляют интерес с точки зрения возможности использования некоторых солей металлов для разработки новых способов разделения и осушки спиртов.

Нами исследованы процессы синтеза низших этанолятов дихлоридов меди и марганца, их термическая устойчивость и определены температуры разложения при стандартном давлении. Навески мелко растертых безводных хлоридов (около 1 ммоль) помещались в ампулу специальной конструкции, находящуюся на весах дериватографа. Синтез комплексов проводился при комнатной температуре в токе аргона, насыщенного парами спирта. Тепловой эффект взаимодействия паров спирта с хлоридами меди и марганца (по дифференциальной записи) был очень небольшим. Скорость сорбции паров спирта также оказалась небольшой – порядка 20-30 мг/час. Синтез прекращался по достижении брутто-состава, соответствующего 1-2 молям спирта на моль хлорида, с тем, чтобы предотвратить возможность образования раствора. При выпаривании этанола из раствора хлориды часто образуют спёкшееся вещество, которое механически удерживает этанол, что исключает возможность получения равновесных характеристик системы. Истинный состав вещества не соответствовал брутто-составу – имелись как высшие, так и низшие комплексы, а также не прореагировавший хлорид.

Термическое разложение образовавшихся комплексов изучалось в той же ампуле, закрытой колпачком с оттянутым капилляром и очень небольшим отверстием. Таким образом, мы имели возможность определить температуру, при которой давление продуктов разложения достигало 1 атм. Скорость нагревания образцов составляла 2,5°/мин. Точность определения температуры $\pm 0,5^\circ$. Для расшифровки результатов дериватографических исследований использовались также наблюдения, выполненные визуально-политермическим методом в ампуле, аналогичной дериватографической, но находящейся в прозрачной печи.

На дериватограммах зафиксированы процессы плавления высших этанолятов и разложения промежуточных комплексов, а также эффекты термического разложения моноэтанолятов хлоридов меди и марганца (М):



Для $CuCl_2$ $P=1$ атм при температуре $96,5^\circ C$, а для $MnCl_2$ – $152,5^\circ C$. Таким образом, устойчивость комплекса $MnCl_2$ значительно превышает устойчивость комплекса $CuCl_2$.

Используя среднюю из имеющихся оценок ΔS_{298}^0 этой реакции, равную 154 Дж/моль·К, мы определили ΔH_{298}^0 этих реакций, равные 55,9 и 65,4 кДж, а также величины $\Delta_r H_{298}^0 [CuCl_2 \cdot C_2H_5OH]$ и $[MnCl_2 \cdot C_2H_5OH]$, равные, соответственно, – 506,3 и – 781,4 кДж/моль. Возможная погрешность этих величин за счет неточности ΔS^0 не превышает ± 5 кДж/моль. Полученные термодинамические данные позволяют выбрать условия для синтеза стехиометрически чистых моноэтанолятов хлоридов меди и марганца.

УДК 546.284'161

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПРИ РАБОТЕ С ТЕТРАФТОРИДОМ КРЕМНИЯ

О.Г. Поляченко, Л.Д. Поляченко, Н.В. Брановицкая

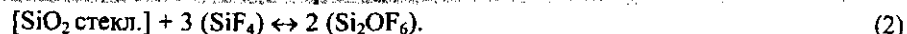
Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Ведущиеся в Республике Беларусь исследования способов производства чистого кремния для развития наземной солнечной энергетики предполагают использование побочного продукта переработки апатитов Гомельского химического завода – фторосиликата Na_2SiF_6 . Образующийся при его термическом разложении SiF_4 будет перерабатываться в SiH_4 и далее – в кремний. Однако термическое поведение Na_2SiF_6 и химические свойства SiF_4 изучены недостаточно. В частности, нет надежных данных о возможности использования кварцевого стекла для изготовления деталей аппаратуры, соприкасающихся с SiF_4 . Между тем такая аппаратура, будучи изготовленной из стекла высокой чистоты, практически исключает возможность загрязнения кремния примесями, резко ухудшающими его полупроводниковые свойства.

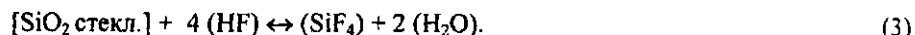
Нами проведены термодинамические расчеты равновесия некоторых химических процессов, которые могут наблюдаться при нагревании SiF_4 в присутствии кварцевого стекла. Такие расчеты дают ценную предварительную информацию для планирования и организации соответствующих исследований, а также для расшифровки и объяснения получающихся экспериментальных результатов.

Нами рассмотрены два типа возможных непосредственных взаимодействий SiF_4 и SiO_2 – с образованием газообразных оксофторидов $SiOF_2$ и Si_2OF_6 :





Для обоих оксофторидов необходимые стандартные термодинамические данные отсутствуют, в этом случае нами использованы различные варианты приближенных термодинамических расчетов. В связи с тем, что SiF_4 , получаемый путем термического разложения Na_2SiF_6 , может содержать пары воды и примесь HF , нами рассмотрено также равновесие:



В этом случае для всех участников реакции имеются необходимые термодинамические данные и эти расчеты выполнены с максимальной точностью. Равновесие реакции (3) при низких температурах сильно смещено вправо, поэтому для использования кварцевого стекла при работе с SiF_4 необходимо полностью удалить примесь HF .

Расчеты показали, что реакция (1) мало вероятна даже при температуре 1000°C (с повышением температуры ее равновесие смещается вправо). Наоборот, вероятность образования Si_2OF_6 по реакции (2) возрастает при снижении температуры. Для температуры 1000K и стандартного давления SiF_4 получена оценка содержания Si_2OF_6 в равновесной смеси – около $0,1$ атм. Появление Si_2OF_6 в газовой фазе тем более вероятно, что он может образовываться ещё по двум реакциям – за счет гидролиза SiF_4 парами воды и за счет взаимодействия Na_2SiF_6 с примесью кремниевой кислоты.

Термодинамические выводы о возможности реакций (2) и (3) требуют экспериментальной проверки – реальная скорость этих процессов может оказаться ничтожно малой, по крайней мере, до $500-600^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект X04-145).

УДК 546.41:562'71:547.291

СОСТАВ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФОРМИАТОВ КАЛЬЦИЯ, МЕДИ И МАРГАНЦА

Янченко А.В., С.И. Войтенко, А.А. Иорбалиди, Л.Д. Поляченко, О.Г. Поляченко

Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова, Беларусь

Ранее нами было показано, что точность существующих стандарт-титров находится на уровне $\pm 1\%$ и часто недостаточна для характеристики стехиометрического состава солей при определении их термодинамических свойств. В продолжение исследований по разработке методов приготовления точных аналитических стандартов, которые могли бы обеспечить правильность анализа на уровне $\pm 0,1\%$, нами проведено изучение состава и термической устойчивости формиатов кальция, меди и марганца.

На основании дериватографических исследований было установлено, что при синтезе формиатов этих металлов из водных растворов получается безводный формиат кальция, состав формиата марганца близок к дигидрату, а формиат меди также образует дигидрат, степень разложения которого сильно зависит от условий синтеза и сушки.

Длительное высушивание измельченного формиата кальция при температуре 120°C подтвердило отсутствие воды в этом препарате. Этот формиат обладает высокой термической устойчивостью – при нагревании на воздухе сколь-нибудь заметная потеря массы не наблюдается до $300-350^\circ\text{C}$. Быстрое разложение происходит лишь около 460°C и сопровождается экзотермическим эффектом, при этом образуется CaCO_3 . Результаты химического анализа указывают на хорошее соответствие формиата кальция его стехиометрическому составу – $\text{Ca}(\text{HCOO})_{1,998 \pm 0,005}$. Поэтому он может быть использован в качестве точного стандарта в химическом анализе.

Давление паров воды при нагревании дигидрата формиата меди достигает 1 атм при температуре $102,5^\circ\text{C}$, а его термическое разложение в условиях дериватографического эксперимента ($P = 1$ атм) начинается около 200°C . Однако в изотермических условиях картина существенно меняется. Формиат меди, действительно, быстро обезвоживается на воздухе при температуре 120°C . Однако уже при этой температуре наблюдается медленное и постепенно ускоряющееся термическое разложение (или окисление) этого вещества. Поэтому формиат меди не может использоваться в качестве аналитического стандарта на медь.

На кривых нагревания формиата марганца фиксируется только один эффект – дегидратации при температуре 125°C (1 атм). До максимальной температуры нагревания 290°C разложение этого формиата не наблюдалось. В изотермических условиях он полностью дегидратируется при 120°C за 4 часа, полученный препарат обладает высокой степенью стехиометрии. По данным химического анализа, он имеет состав $\text{Mn}(\text{HCOO})_{2,001 \pm 0,005}$ и может использоваться в качестве аналитического стандарта на марганец.

Некоторые аспекты поведения рассматриваемых объектов при нагревании на воздухе стали понятными в результате выполненных нами приближенных термодинамических расчетов процессов термического разложения и окисления этих веществ кислородом воздуха. Формиат кальция, действительно, оказывается самым устойчивым из рассматриваемых веществ соединением, а формиат меди – самым мало устойчивым, он должен разлагаться уже при температуре около 60°C .