

(II) — 1, хлоридом кобальта (II) — 1, хлоридом никеля (II) — 2, хлоридом меди (II) — 2, хлоридом молибдена (V) — 2 и 3.

В зависимости от того, сколько слоев атомов углерода разделяют слои атомов внедренных компонентов, ССГ подразделяются на соединения 1-й, 2-й, 3-й, 4-й и т. д. ступеней [2], в нашем исследовании 1, 2, 3 — первая, вторая и третья ступени.

Слоистые соединения графита с хлоридом железа и с чистым никелем были в форме крупнокристаллических, а остальные — мелкокристаллических образцов.

Определялось изменение относительного электросопротивления изучаемых ССГ с ростом давления до $8,5 \pm 0,5$ ГПа. Опыты осуществлялись с помощью твердофазной техники сверхвысокого давления (пресс ДО-137А и аппарат сверхвысокого давления типа наковальни с лункой) (рис. 1). Калибровка установки производилась по реперным точкам перехода висмута, таллия и бария [8]. Электросопротивления образцов измерялись на мосту сопротивления Р316.

Первоначальное исследование поведения металлов и хлоридов при высоких давлениях показало, что в этих компонентах внедрения ССГ отсутствуют фазовые превращения первого рода, вызываемые повышением давления, что согласуется с данными других авторов [9].

Результаты исследования ССГ представлены на рис. 2 как зависимость отношений электросопротивлений материалов при давлениях $P_x(R_x)$ к $P_{8,5}(R_{8,5})$. Как следует из хода кривых, для всех изучаемых образцов повышение давления сопровождается монотонным падением электросопротивления. Причем для ССГ отношение $R_x/R_{8,5}$ уменьшается в 1,2—1,7 раза, при росте давления от 1 до 8,5 ГПа, в то время как для чистого графита это уменьшение много больше (~ 3 раза), что связано, вероятно, с большей электропроводностью этих соединений [2]. Монотонный ход кривых свидетельствует об отсутствии в исследуемых образцах ССГ для указанного интервала твердофазных давлений фазовых превращений первого рода, инициируемых действием сверхвысокого давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer J. E., Thompson T. E.—Phys. Today 1978, v. 31, p. 36.
2. Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения.— М., 1965.
3. Wada N., Clarke R., Solin S. A.—Solid. State Com., 1980, v. 35, p. 675.
4. Scott A. F., Scheuerman—J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 97.
5. Miyauchi K., Takahashi Y.—Carbon, 1976, v. 14, p. 35.
6. Martin W. H., Brocklehurst J. E.—Carbon, 1964, v. 1, p. 133.
7. Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е.—Успехи химии, 1970, т. 40, с. 1568.
8. Accurate Characterization of The High Pressure Environment ed Lloyd E. C., National Bureau Standards Special Publication 326.— Washington, 1971.
9. Hall T.—Progr. Inorg. Chem, 1966, v. 7, p. 1.

Поступила в редакцию
25.05 81

НИИ ФХП

УДК 536.66

Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, Г. Д. ПОЛЕШКО, Г. С. ПЕТРОВ,
Р. А. ВЕЧЕР, А. А. ВЕЧЕР

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИФТОРЦИНКАТА (II) АММОНИЯ NH_4ZnF_3

Термодинамические свойства трифторцинката (II) аммония NH_4ZnF_3 , обладающего структурой перовскита, практически не изучены. Известна единственная работа [1], в которой определена энтальпия разложения соединения при температуре 523 К, равная $141,7 \pm 1,0$ кДж/моль и отнесенная авторами к процессу $\text{NH}_4\text{ZnF}_{3,к} = \text{ZnF}_{2,к} + \text{NH}_4\text{F}_г$.

В настоящей работе стандартная энтальпия образования трифторцинката (II) аммония вычислена на основании данных по энтальпиям растворения соединения NH_4ZnF_3 и смеси $\text{NH}_4\text{F}/\text{ZnF}_2$ с молярным соотношением компонентов 1:1 в 1М растворе азотнокислого железа.

Растворение проводили при температуре 298,15 К в калориметре с изотермической оболочкой, описанном в работе [2]. Объем растворителя составлял 130 см³. Растворяемый образец массой 0,2—0,5 г помещали в калориметр в запаянной стеклянной ампуле. Использовали NH_4F и ZnF_2 марки «осч», предварительно высушенные на воздухе при температуре 370 и 470 К соответственно. Соединение NH_4ZnF_3 получали по методике [3]. Для его синтеза использовали цинк металлический марки «чда» и бром марки «хч». Химический анализ трифторцинката аммония дал следующие результаты: содержание NH_4^+ — 12,75 % (теоретически 12,85 %); содержание Zn — 46,55 % (теоретически 46,56 %). Аммоний определяли ацидиметрически, цинк — в виде ZnO [4].

Экспериментальные значения энтальпии растворения соединения NH_4ZnF_3 и смеси $\text{NH}_4\text{F}/\text{ZnF}_2$ с молярным соотношением компонентов 1:1 в 1 М растворе азотнокислого железа

NH_4ZnF_3		$\text{NH}_4\text{F}/\text{ZnF}_2$	
$m_{\text{навески}}$ г	$\Delta H_{s, 298,15}^\circ$ кДж/моль	$m_{\text{навески}}$, г	$\Delta H_{s, 298, 15}^\circ$ кДж/моль
0,2090	—23,05	0,3291	—34,27
0,3380	—23,72	0,3291	—31,88
0,3623	—24,10	0,3291	—29,20
0,3051	—23,05	0,3001	—31,97
0,3465	—24,02	0,3009	—27,57
0,5287	—24,27		

Экспериментально полученные результаты представлены в таблице. Согласно нашим данным, энтальпия растворения трифторцинката (II) аммония составила: $\Delta H_{s, 298,15}^\circ(\text{NH}_4\text{ZnF}_3) = -23,7 \pm 0,6$ кДж/моль. Энтальпия растворения смеси фторидов составила: $\Delta H_{s, 298,15}^\circ(\text{NH}_4\text{F}/\text{ZnF}_2) = -31,0 \pm 3,3$ кДж/моль.

Погрешности в определении $\Delta H_{s, 298,15}^\circ$ выражены величиной доверительного интервала с вероятностью 0,95. При расчетах принято: 1 кал = 4,184 Дж, $M_{\text{NH}_4\text{ZnF}_3} = 140,414$.

Тогда для реакции образования трифторцинката (II) аммония из простых фторидов: $\text{NH}_4\text{F}_{,к} + \text{ZnF}_{2,к} = \text{NH}_4\text{ZnF}_{3,к}$ получаем величину $\Delta H_{r, 298,15}^\circ = -7,3 \pm 3,4$ кДж/моль. Энтальпия реакции образования аналогичного фторперовскита NaZnF_3 из соответствующих простых фторидов также невелика и составляет $-6,4 \pm 0,6$ кДж/моль [5].

Используя справочные данные по стандартным энтальпиям образования фторидов аммония и цинка [6] и полученное нами значение $\Delta H_{r, 298,15}^\circ$, рассчитываем стандартную энтальпию образования кристаллического NH_4ZnF_3 : $\Delta H_{f, 298,15}^\circ(\text{NH}_4\text{ZnF}_{3,к}) = -1235 \pm 5$ кДж/моль.

Полученный результат позволяет оценить теплоту разложения этого соединения. По нашему мнению, процесс разложения правильнее описывать не уравнением, приведенным в работе [1], а следующим образом: $\text{NH}_4\text{ZnF}_{3,к} = \text{NH}_{3,г} + \text{HF}_{,г} + \text{ZnF}_{2,к}$

Используя справочные данные по стандартным энтальпиям образования NH_3 , г, ZnF_2 , к [6] и HF , г [7], а также значение $\Delta H_{f, 298,15}^\circ(\text{NH}_4\text{ZnF}_{3,к})$, получаем для приведенной реакции: $\Delta H_{d, 298,15}^\circ = 152 \pm 5$ кДж/моль, что в целом согласуется с данными [1], если учесть, что приведенная автором

ми этой работы точность результатов, как это следует из анализа использованной методики определения тепловых эффектов, основанной на принципе ДТА [8, 9], явно завышена. Различие в величинах энтальпии разложения может быть связано также с тем, что значение ΔH_d^0 относится к различным температурам (298,15 К — наши расчетные данные, 523 К — результаты [1]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Patil K. C., Sesso E. A.— Can. J. Chem., 1972, v. 50, p. 1529.
2. Пупликова О. Н., Глыбин В. П., Полешко Г. Д., Новиков Г. И.— Ж. неорганич. химии, 1978, т. 23, с. 3378.
3. Haendler H. M., Johnson F. A., Srocket D. S.— J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2662.
4. Шарло Г.— Методы аналитической химии: Количественный анализ неорганических соединений.— М., 1965, с. 545, 923.
5. Володкович Л. М., Сулопицкий Ю. Л., Ганна Н. И., Петров Г. С., Вечер Р. А., Вечер А. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 3, с. 50.
6. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко.— М., 1968, вып. III; 1972, вып. VI, ч. 1.
7. CODATA recommended key values for the thermodynamics, 1977, Report of the CODATA Task Group on key values for thermodynamics, 1977.— J. Chem. Thermodyn., 1978, v. 10, p. 903.
8. Ramamurthy P., Sesso E. A.— Can. J. Chem., 1968, v. 46, p. 3605.
9. Ramamurthy P., Sesso E. A.— Can. J. Chem., 1969, v. 47, p. 2303.

Поступила в редакцию
28.09.81.

Кафедра физической химии, ИИИ ФХП,
БТИ имени С. М. Кирова

УДК 771.5+547.458.8

*В. М. СИДЕРКО, Г. Н. САВАСТЕНКО,
И. Н. ЕРМОЛЕНКО, Ф. Н. КАПУЦКИЙ,
И. Ф. АЛЕКСАНДРОВИЧ, С. П. КОСТРОМИТИНОВА*

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК И ВОЛОКОН

На практике (оформительские работы, изготовление упаковок) возникает необходимость получения фотоизображения не только на бумаге, но и на пленке или ткани, причем материал должен обладать как высокой, так и низкой светочувствительностью, быть простым в производстве и в некоторых видах использования. Светочувствительные ткани могут быть получены благодаря химической модификации исходного материала или текстильной переработке модифицированных нитей. Последнее позволяет получать ткани с лучшими физико-механическими показателями и более однородные по оптической плотности изображения в плоскости ткани.

Целью работы было получение в условиях, доступных для реализации в промышленности на обычном оборудовании, прозрачной светочувствительной пленки на основе целлофана, а также чувствительного к УФ излучению гидратцеллюлозного волокна, пригодных в качестве фотоматериалов низкой светочувствительности. Придать светочувствительность целлофану можно путем его пропитки светочувствительным веществом, но такой многокомпонентный материал неустойчив, легко выделяет пропитывающие вещества при обработках, и поэтому использовать его для изготовления упаковочного материала с фотоизображением затруднительно. Придать целлофану светочувствительность можно окислением его оксидами азота [1]. Однако комплекс физико-механических свойств продукта неудовлетворителен: он неустойчив при длительном хранении и при действии щелочных сред, которые используются для химико-фотографической обработки. Получение такого материала в условиях промышленного производства затруднено вследствие использования оксидов азота.