

Краткие сообщения

УДК 536.42

Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, Г. С. ПЕТРОВ, Р. А. ВЕЧЕР,
А. А. КОЗЫРО, А. Г. ГУСАКОВ, А. А. ВЕЧЕР

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭНТАЛЬПИИ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ KBF_4

В последнее время значительно усилился интерес к производным фтористого бора, которые широко используются как фторирующие и восстанавливающие агенты в ряде технологических процессов.

Известно, что в твердом состоянии KBF_4 существует в виде двух полиморфных модификаций [1]. Кристаллическая структура низкотемпературной формы тетрафторобората калия рассмотрена несколькими исследователями [2—4], причем указывается, что при комнатной температуре соединение существует в упорядоченной орторомбической форме. При температуре около 300°C кристаллический KBF_4 превращается в гранецентрированную кубическую форму [5]. Энтальпия этого превращения, найденная методом смешения, равна $3,36 \pm 0,04$ ккал/моль [5].

Однако теплоемкость KBF_4 до сих пор не изучена, что затрудняет проведение точных термодинамических расчетов. Целью настоящей работы явилось определение теплоемкости KBF_4 в интервале $400\text{—}650$ К, а также энтальпии фазового превращения независимыми методами.

Исходный препарат KBF_4 представлял собой реактив марки «ч. д. а.». Для удаления следов влаги и избытка фтористого водорода тетрафтороборат калия перед началом опытов был переплавлен в графитовом тигле в атмосфере аргона при 550°C [6]. Рентгенограмма обработанных таким образом образцов показала хорошее совпадение со справочными данными.

Теплоемкость KBF_4 измерена методом тройного теплового моста на установке, описанной ранее [7].

Зависимость теплоемкости KBF_4 от температуры в интервале температур $400\text{—}650$ К*

T, К	C_p , кал/моль·град	T, К	C_p , кал/моль·град
400	30,35	554	32,38
410	30,02	556	51,23
420	29,96	558	161,46
430	30,23	560	197,78
440	30,28	562	217,23
450	30,12	564	225,42
460	30,14	566	214,87
470	30,19	568	200,66
480	30,19	570	184,24
490	30,16	580	72,47
500	30,34	590	36,79
510	30,35	600	31,31
520	30,45	610	31,25
530	30,67	620	29,83
540	30,97	630	29,50
550	31,33	640	29,88
552	31,49	650	30,47

Значения C_p получены как средние из трех опытов

Как видно из таблицы, при температуре около 550 К наблюдается аномальный рост теплоемкости, связанный с полиморфным фазовым переходом в KBF_4 , что подтверждается также результатами высокотемпературного рентгеновского исследования. На основании полученных данных представляется возможным определить величину энтальпии фазового превращения:

$$\Delta H_{\text{превр}} = 3,40 \pm 0,11 \text{ ккал/моль.}$$

Следует отметить, что опыты, проведенные последовательно с одной и той же навеской вещества, дали практически полное совпадение значений C_p , что ясно указывает на обратимый характер этого превращения.

Нами проведено также термографическое исследование тетрафторобората калия на установке, конструкция которой приводится в работе [8]. Установка была предварительно откалибрована по энтальпиям плавления и полиморфных превращений ряда металлов и солей. Снятые термограммы (девять) указывают, что при температуре 300—305°C имеет место фазовое превращение тетрафторобората калия. Обработка термограмм позволила получить значение величины энтальпии этого превращения:

$$\Delta H_{\text{превр}} = 3,39 \pm 0,18 \text{ ккал/моль.}$$

Полученные нами результаты и по температуре, и по теплоте превращения достаточно хорошо совпадают друг с другом и с данными литературы.

Авторы выражают благодарность Ю. Г. Зонову за помощь в проведении высокотемпературных рентгеновских исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буз Г., Мартин Д. Химия трехфтористого бора и его производных.— М., 1955.
2. Clark J. M. R., Lynton H.— Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 2579.
3. Brunton G.— Acta Cryst., 1969, v. B25, p. 2165.
4. Caron A. P., Ragle J. L.— Acta Cryst., 1971, v. B27, p. 1102.
5. Dworkin A. S., Bredig M. A.— J. Chem. Eng. Data, 1970, v. 5, p. 505.
6. Простаков М. Е., Ильина В. А., Жуковский В. М.— В сб.: III Всесоюз. симпозиум по химии неорг. фторидов, 20—22 сентября.— Одесса, 1972, с. 129.
7. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А.— В сб.: Термодин. свойства твердых метал. сплавов. Тез. докл. III Всесоюз. науч.-техн. совещ. по термодин. метал. сплавов, 6—8 октября.— Минск, 1976, с. 57.
8. Володкович Л. М., Вечер Р. А., Вечер А. А.— В сб.: VI Всесоюз. совещание по термич. анализу, 1—4 ноября.— М., 1976, с. 56.

Поступила в редакцию
26.02.79.

Кафедра физической химии

УДК 541.15

Е. П. ПЕТРЯЕВ, И. А. КАПУСТИН

О НАЧАЛЬНОМ ВЫХОДЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ γ -РАДИОЛИЗЕ ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ CO_2

В сообщениях [1—2] нами показано, что при радиоллизе водно-метанольных растворов CO_2 ($[\text{CO}_2] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) выходы гликолевой и глиоксиловой кислот имеют экстремальный характер, соответствующий экстремальным изменениям структурной упорядоченности растворов. Найдено, что в 3 М растворе CH_3OH выход гликолевой кислоты имеет наибольшее значение ($3,9 \pm 0,3$ мол/100 эВ), выход глиоксиловой кислоты — наименьшее ($0,9 \pm 0,1$ мол/100 эВ). Естественно было пред-