

Краткие сообщения

УДК 541.66

Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, Ю. Л. СУПОНИЦКИЙ,
Н. И. ГАНИНА, Г. С. ПЕТРОВ,
Р. А. ВЕЧЕР, А. А. ВЕЧЕР

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИФТОРОЦИНКАТА НАТРИЯ

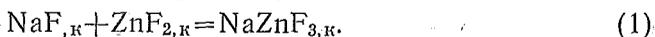
В системе $\text{NaF} - \text{ZnF}_2$ в твердом состоянии имеется единственное соединение NaZnF_3 со структурой перовскита [1—4].

Нами сделана попытка применения метода количественной термографии для изучения реакции образования NaZnF_3 из простых фторидов в твердом состоянии, энтальпии фазового превращения этого соединения, а также энтальпии его плавления.

Исследования проводили в атмосфере сухого азота на установке, описанной ранее [5], которая была откалибрована по энтальпиям плавления и полиморфных превращений ряда металлов и солей. Скорость нагрева печи составляла 5 град/мин.

Для приготовления исходных смесей пользовались реактивами NaF — «ч. д. а.» и ZnF_2 — «о. с. ч.», которые предварительно с целью обезвоживания прогревали на воздухе в течение 1—1,5 ч при 200—250 °С. Поскольку, как это следует из диаграммы состояния [4], соединение NaZnF_3 образует более легкоплавкую эвтектику с NaF , при приготовлении образцов брали 5%-ный по отношению к стехиометрическому составу избыток фторида цинка, что учитывали в дальнейшем при расчетах. При изучении твердофазной реакции использовали смеси стехиометрического состава.

В области температур 525—555 °С на термограмме наблюдался четкий эффект, который мы относим к реакции образования NaZnF_3 :



Рентгенофазовый анализ образцов, нагретых до этой температуры, указывал на присутствие в них только NaF и ZnF_2 ; рентгенограммы образцов, медленно охлажденных от температуры 560—570 °С, не содержат линий, соответствующих исходным компонентам, и полностью совпадают с рентгенограммой NaZnF_3 , приведенной в работе [6], что указывает на полноту протекания реакции. При 655—660 °С наблюдался переход низкотемпературной формы соединения в высокотемпературную, что достаточно хорошо согласуется с данными литературы [1], а при 740—745 °С происходило его плавление. Нами получены следующие значения энтальпий: $\Delta H_{\text{реакц}} = -0,31 \pm 0,03$ ккал/моль; $\Delta H_{\text{плавл}} = 0,21 \pm 0,09$ ккал/моль; $\Delta H_{\text{плавл}} = 12,4 \pm 0,9$ ккал/моль.

Поскольку в литературе отсутствуют сведения о зависимости теплоемкости NaZnF_3 от температуры, а температурная зависимость теплоемкости ZnF_2 получена экспериментально лишь до 300 К [7], то для того, чтобы определить энтальпию реакции (1) при стандартных условиях, методом тройного теплового моста [8] изучена зависимость теплоемкости от температуры для этих соединений: $C_p \text{NaZnF}_3 (\pm 0,17) = 23,32 (\pm 0,19) + 12,56 (\pm 0,01) \cdot 10^{-3} T$, кал/моль·град (интервал температур 380—

670 K); $C_p \text{ZnF}_2 (\pm 0,24) = 13,77 (\pm 0,44) + 5,14 (\pm 0,09) \cdot 10^{-3} \text{ T}$, кал/моль \times \times град (интервал температур 380—570 K).

Температурная зависимость теплоемкости для NaF известна из [9]: $C_p \text{NaF} (\pm 0,09) = 9,88 (\pm 0,10) + 4,87 (\pm 0,18) \cdot 10^{-3} \text{ T}$, кал/моль \cdot град.

Предполагая, что полученные зависимости остаются справедливыми вплоть до температуры реакции (середина температурного интервала из данных ДТА), можно рассчитать величину энтальпии реакции при стандартных условиях: $-0,81 \pm 0,13$ ккал/моль.

Энтальпию образования NaZnF_3 из простых фторидов можно определить также методом растворной калориметрии. Для этого в жидкостном калориметре переменной температуры [10] при 298 K были измерены энтальпии растворения стехиометрической смеси простых фторидов и NaZnF_3 . Растворителем служил водный раствор 3N азотной кислоты. По результатам 7 параллельных измерений для исходной смеси и продукта (в соответствии с реакцией) получено: $\Delta H_{298}^0 (\text{NaF} + \text{ZnF}_2) = -3,26 \pm 0,12$ ккал/моль; $\Delta H_{298}^0 (\text{NaZnF}_3) = -1,74 \pm 0,09$ ккал/моль.

Из этих данных энтальпия реакции (1): $\Delta H_{298}^0 = +1,52 \pm 0,15$ ккал/моль.

С помощью данных по энтальпиям образования NaF и ZnF_2 , приведенных в [11], можно рассчитать теплоту образования NaZnF_3 : $\Delta H_f^0, 298 = -320,4 \pm 0,7$ ккал/моль (по методу ДТА); $\Delta H_f^0, 298 = -321,1 \pm 0,5$ ккал/моль (по методу растворной калориметрии). Можно считать, что оба значения совпадают в пределах погрешности измерений.

Таким образом, очевидно, что, хотя метод количественной термографии и не обладает достаточно большой точностью, в тех случаях, когда вообще отсутствуют какие-либо данные о термодинамике твердофазных реакций, применение его представляет определенный интерес.

Авторы выражают глубокую признательность А. А. Козыро и А. Г. Гусакову за помощь в проведении ряда экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmitz-Du Mond O., Bornefeld H.—Z. anorg. allgem. Chem., 1956, В. 287, S. 120.
2. Thoma R. E.—Advances in Molten Salt Chemistry, v. 3; ed. Braunstein J., Mamantov G.—New York—London, 1975, p. 294.
3. Rüdorff W., Kaendler I.—Naturwissenschaften, 1957, В. 44, S. 418.
4. Комлев Г. А., Лязгин Б. И., Никитин Ю. А.—Ж. неорганической химии, 1978, т. 23, с. 2271.
5. Володкович Л. М., Вечер Р. А., Вечер А. А.—В сб.: VI Всес. совещ. по термич. анализу, 1—4 ноября 1976 г.—М., 1976, с. 56.
6. Тутов А. Г., Сырников П. П.—Кристаллография, 1967, т. 12, с. 713.
7. Stout J., Catalano E.—J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 2013.
8. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А.—В сб.: Термодин. свойства твердых метал. сплавов. Тез. докл. III Всес. науч.-техн. совещ. по термодин. метал. сплавов, 6—8 октября 1976 г.—Минск, 1976, с. 57.
9. Петров Г. С., Вечер Р. А., Вечер А. А., Петров С. В.—Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1525.
10. Супоницкий Ю. Л., Бодров В. Г., Карапетьянц М. Х.—Труды МХТИ, 1973, т. 75, с. 11.
11. Термические константы веществ. Справочник под ред. В. П. Глушко.—М., вып. 3, 1968; вып. 4, 1972.

Поступила в редакцию
15.01.79.

Кафедра физической химии,
Московский химико-технологический
институт имени Д. И. Менделеева

УДК 547.79:542.91

П. Н. ГАПОНИК, В. П. КАРАВАЙ

К СИНТЕЗУ ТЕТРАЗОЛА

Чаще всего тетразол синтезируют деаминированием 5-аминотетразола путем диазотирования в присутствии фосфорноватистой кислоты [1, 2]. Недавно опубликовано сообщение [3], в котором описывается более