

УДК 541.49

Н. В. ОРОБЕЙ, Б. А. БУТЫЛИН, Г. И. НОВИКОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ В ВОДЕ

Практическое использование гексафторосиликатов требует знания их физико-химических свойств и превращений, протекающих при их образовании. Особого внимания заслуживает термодинамическое исследование растворения гексафторосиликатов, поскольку термодинамические свойства, являясь количественной мерой наблюдаемых процессов, интересны в теоретическом отношении.

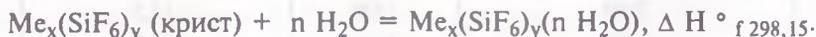
В литературе есть ряд работ, посвященных анализу термодинамических свойств гексафторосиликатов [1, 2]. Однако приведенные в них данные во многих случаях носят противоречивый характер.

Цель настоящей работы — в определении теплот растворения гексафторосиликатов щелочных и щелочно-земельных элементов в воде первоначально при температуре 25 °С, что обусловлено технологическими условиями процесса синтеза указанных соединений [3—5].

Объектами исследований служили следующие соединения: Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , $\text{MgSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, BaSiF_6 . Указанные гексафторосиликаты были получены из 10—16%-ной кремнефтористоводородной кислоты, образующейся в процессе абсорбции фторосодержащих газов (SiF_4 и HF) при химическом полировании стеклоизделий на Борисовском хрустальном заводе, путем добавления к ней хлоридов, карбонатов или гидроксидов соответствующих элементов.

Синтезированные гексафторосиликаты представляют собой белые кристаллические вещества, содержащие не менее 98 мас.% основного вещества. Данные рентгенофазового и ИК спектроскопического анализа полученных соединений совпадают с литературными [6—8].

Нами в лабораторных условиях проводилось калориметрическое определение теплоты (энтальпии) реакции образования водных растворов синтезированных указанным способом гексафторосиликатов при 25 °С (или 298,15 К) по схеме



Приведенная схема является несколько упрощенной, так как не отражает всех процессов, сопровождающих растворение исследуемых солей (диссоциация, гидролиз и т. д.).

В эксперименте использовали изготовленный из оргстекла калориметр с изотермической оболочкой, устройство которого принципиально не отличалось от устройства классического калориметра растворения [9]. В его оболочке температуру воды поддерживали в пределах $298,15 \pm 0,4$ К. Температурный скачок в главном периоде измеряли метастатическим термометром Бекмана с точностью до 0,001 К. Тепловое значение калориметрической системы определяли с помощью датчика электротермического импульса. Для этой цели использовали источник постоянного тока Б5-43А, который позволял задавать импульс тока со строго определенными значениями напряжения и силы тока. В качестве нагревательного элемента использовали стандартное омическое сопротивление R , равное 10 Ом, соединенное с датчиком импульса тока серебряными проводами диаметром 1 мм. Нагревательный элемент и соединительные провода предварительно были покрыты тефлоновым лаком ЛФЭ-42.

Величину постоянной калориметра W рассчитывали по формуле

$$W = \frac{IU\tau}{\Delta t_n}, \quad (1)$$

где I — сила тока, А; U — напряжение, В; τ — время подачи импульса, с; Δt_n — изменение температуры вследствие подачи импульса тока, К.

Полученные в шести опытах для дистиллированной воды значения W использовали для нахождения эталонной теплоты растворения хлорида калия в воде.

Количество теплоты $\Delta H_{\text{г}298,15}^{\circ}$ (Дж·моль⁻¹), выделившейся в ходе процесса растворения кристаллических гексафторосиликатов в воде, рассчитывали по формуле [9]

$$\Delta H_{\text{г}298,15}^{\circ} = \frac{W\Delta t_c M}{m}, \quad (2)$$

где Δt_c — изменение температуры (К) в калориметрической системе вследствие введения в нее навески исследуемого препарата; M , m — молекулярная масса (г·моль⁻¹) и масса навески гексафторосиликата (г) соответственно.

Эксперимент проводили следующим образом. В калориметрический стакан емкостью 250 мл с помощью медицинского одноразового шприца с отрезанным носиком вводили 0,5–1 г кристаллического гексафторосиликата при включенной мешалке так, чтобы содержимое шприца было ниже уровня раствора в стакане. Предварительно цилиндрический конец шприца (при снятой игле и срезанном носике) закрывали тонкой полиэтиленовой пленкой во избежание контакта кристаллической соли с дистиллированной водой. После установления хода калориметра поршнем продавливали навеску соли в растворитель и приступали к проведению главной и заключительной стадий эксперимента. Отсчет показаний температуры по термометру Бекмана осуществляли в ходе предварительного и заключительного периода — через 60 с, а в ходе главного периода — через 20 с. В каждом опыте для определения постоянной калориметра W подавали импульс тока в течение 60 с. Такой способ введения навесок гексафторосиликатов обеспечивал их строгую дозировку и воспроизводимость результатов.

Для каждой соли проводили по шесть параллельных опытов. В качестве результирующего значения теплоты растворения было принято среднее арифметическое из шести измерений.

Полученные значения определяемой величины для исследуемых солей при учете случайной ошибки определения ($\epsilon_{\text{случ}}$) приведены в таблице. Погрешности измерений рассчитывали по известным формулам дисперсионного анализа с доверительной вероятностью 0,95 [10].

Экспериментальные значения теплот растворения гексафторосиликатов в воде при температуре 298,15 К

Формула вещества	Концентрация раствора, моль Н ₂ O · моль вещества ⁻¹	W , Дж·К ⁻¹	$-\Delta H_{\text{г}298,15}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	$\pm\epsilon_{\text{случ}}$, кДж·моль ⁻¹
Na ₂ SiF ₆	2610	1038	12,5	0,7
K ₂ SiF ₆	6114	1044	15,5	0,8
Rb ₂ SiF ₆	8688	1088	27,4	0,6
Cs ₂ SiF ₆	5660	1059	31,9	0,4
MgSiF ₆ · 6 H ₂ O	3809	1038	14,5	0,7
CaSiF ₆ · 2 H ₂ O	3028	1059	15,3	0,1
BaSiF ₆	7755	1044	23,6	0,5

Приведенные экспериментальные данные хорошо согласуются с известным положением о том, что устойчивость солей с одинаковым анионом тем меньше, чем сильнее поляризующее действие катиона или чем меньше его радиус при одинаковой структуре внешней электронной оболочки и равном заряде иона [11]. Таким образом, в нашем случае закономерно наблюдается увеличение устойчивости гексафторосиликатов щелочных элементов в ряду от натрия к цезию, а так же щелочно-земельных элементов — в ряду от магния к барию.

Необходимо так же отметить, что все элементы второй группы главной подгруппы, кроме бария (BaSiF₆), образуют кристаллогидраты. В кристаллогидратах, как известно, с уменьшением радиуса катиона увеличивается как содержание воды, так и прочность ее связывания [12]. Факторы, упрочняющие сольватную оболочку (увеличение заряда и уменьшение радиуса катиона), одновременно уменьшают прочность комплекса в водном растворе, хотя сольватация в известной мере уменьшает различие между устойчивостью гексафторосиликатов различных металлов. Последнее объясняет меньшее различие между значениями теплот растворения у гексафторосиликатов щелочно-земельных элементов по сравнению с теплотами растворения у гексафторосиликатов щелочных элементов (см. табл.).

Относительно небольшая случайная ошибка проводимых измерений свидетельствует о надежности полученных данных.

Приведенная методика калориметрических измерений в дальнейшем будет использоваться для определения зависимости теплот растворения гексафторосиликатов щелочных и щелочно-земельных элементов от температуры.

Summary

The values of dissolution heats of hexafluorosilicates of alkali and alkali — earth elements in water at 298,15 K are determined by a calorimeter equipment with the isothermal cover.

Литература

1. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., 1956. С. 331—405.
2. Раков Э. Г. и др. // МХТИ им. Д. М. Менделеева. Труды института. 1969. Вып. LXII. С. 32—34.
3. Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М., 1982. С. 55—99.
4. Габриелова М. Г., Морозова М. А. Производство неорганических ядохимикатов. М., 1964. С. 113—156.
5. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Ч. 2. Л., 1974. С. 1136—1148.
6. Орбей Н. В., Третьяк А. Н., Новиков Г. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 4. С. 5—8.
7. Давидович Р. Л., Кайдалова Т. А., Левчишина Т. Ф., Сергиенко В. И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенографических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М., 1972. С. 87—198.
8. Зинюк Р. Ю. и др. ИК-спектроскопия в неорганической технологии. Л., 1983. С. 102—104.
9. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. Ч. 1. М., 1964. С. 184—261.
10. Спиридонов В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М., 1970. С. 69—93.
11. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М., 1962. С. 714—723.
12. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 3. М., 1970. С. 210.

Белорусский государственный технологический университет

Поступила в редакцию
02.05.2000