

УДК 536.722+549.74+546.831

Г. Ф. ПИНАЕВ, В. П. НЕСТЕРЕНКО, В. П. ГЛЫБИН, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ  
**СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДИСЕЛЕНИТА  
ЦИРКОНИЯ**

(Представлено академиком АН БССР | Н. Ф. Ермоленко |)

Исследование различных физико-химических свойств диселенита циркония состава  $Zr(SeO_3)_2$  представляет большой интерес, так как указанное соединение до настоящего времени является единственным надежно идентифицированным селенитом циркония, имеющим важное значение в химической технологии разделения циркония и алюминия, а также в химическом анализе (<sup>1-5</sup>). Вместе с тем в литературе отсутствуют какие-либо экспериментальные данные по определению термодинамических свойств диселенита циркония.

Цель настоящей работы состояла в калориметрическом определении стандартной энтальпии реакции образования  $Zr(SeO_3)_2$  из  $ZrO_2$  и  $SeO_2$  и стандартной энтальпии образования диселенита циркония. Для решения этой задачи оказалось целесообразным применить метод растворения, так как предварительными экспериментами была установлена возможность быстрого растворения  $ZrO_2$ ,  $SeO_2$  и  $Zr(SeO_3)_2$  в плавиковой кислоте с концентрацией  $HF$  не менее 10 моль/л, что позволило применить указанный растворитель в качестве калориметрической жидкости.

Ниже приведены характеристики используемых веществ и краткое описание калориметрической установки.

Двуокись селена получали возгонкой реактива  $SeO_2$  квалификации ч. согласно (7).

Двуокись циркония была получена прокаливанием соответствующей гидроокиси. Осаждение гидроокиси циркония проводили из горячих растворов ( $\sim 80^\circ C$ ) путем быстрого вливания концентрированного (1,5 моль/л) раствора хлорокиси циркония (х.ч.) в двойной избыток 25%-ного раствора аммиака при интенсивном перемешивании. Полученную гидроокись многократно отмывали дистиллированной водой, высушивали при  $105^\circ C$  и прокаливали при  $500^\circ C$  в течение 12 час. Рентгенограмма полученного образца идентична рентгенограмме тетрагональной  $ZrO_2$  (8). С помощью термографии и ИК-спектроскопии установлено отсутствие воды и примеси ионов  $NH_4^+$ , химическим анализом — отсутствие ионов хлора.

Раствор фтористоводородной кислоты был приготовлен из реактива квалификации ч.д.а. путем разбавления дистиллированной водой в соотношении 1 : 1 и имел концентрацию 11,28 моль/л  $HF$ .

Диселенит циркония был получен аналогично (<sup>1-4</sup>) при сливании водных растворов 0,1 М хлорокиси циркония (х.ч.) и 2,3 М селенистой кислоты. Селенистую кислоту готовили путем растворения в воде двуокиси селена, дополнительно очищенной согласно приведенному выше описанию. С целью предотвращения образования основных селе-

нитов циркония раствор селенистой кислоты был взят в 10-кратном количестве против стехиометрического (4, 9). Полученный осадок выдерживали в маточном растворе на водяной бане в течение двух часов, затем промывали на стеклянном фильтре последовательно 0,1 н. HCl и дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах селена и ионов хлора и сушили при 100 °С в течение 18 час. Приготовленный таким путем продукт был исследован с помощью химического анализа, термографии и ИК-спектроскопии. Цирконий определяли весовым (осаждение аммиаком) и объемным (комплексометрия) методами,

Таблица 1

Градуировка калориметра путем растворения KCl в воде при 25° С

Навеска KCl, а, г	Вес воды в ячейке, г	$\Delta R$ , ом	$W = \frac{\Delta H_{т.а}}{\Delta R \cdot M_{KCl}}$ кал/ом	$\Delta H_{т.а}$ литерат. (11), кал/моль
3,5080	169,6	3126	0,0632	4201
3,5055	174,9	3060	0,0645	
3,3978	170,6	3013	0,0636	
3,5024	170,0	3073	0,0642	
3,5028	170,0	3080	0,0640	

Среднее  $0,0639 \pm 0,0007$  кал/ом

селен — иодометрически. В результате химического анализа найдено (масс. %): Zr — 26,43; Se — 45,75; рассчитано по формуле  $Zr(SeO_3)_2$  соответственно 26,43 и 45,76, что свидетельствует о хорошем согласии состава полученного продукта с формулой диселенита циркония. Данные термографии и ИКС показали, что диселенит циркония содержит лишь следовые количества адсорбированной воды.

Калориметрическая установка представляла собой калориметр растворения с изотермической оболочкой и принципиально не отличалась от известного калориметра конструкции Скуратова (10). Отличие заключалось в выборе конструкционных материалов, устойчивых в концентрированных растворах HF, и калориметрического термометра. Так, использовался полиэтиленовый калориметрический стакан емкостью 200 мл и пропеллерная мешалка из тефлона. Для внесения исследуемого вещества в калориметрическую жидкость служил тефлоновый контейнер. Измерение температуры внутри калориметрического стакана осуществляли термистором марки МХ-168 с помощью моста постоянного тока Р-329. С целью повышения воспроизводимости показаний термистора проводилось его искусственное старение путем длительного выдерживания при 200 °С, а также изменением направления тока моста в процессе работы. Калориметрическую ячейку помещали в термостат (изотермическую оболочку), где поддерживалась температура 25 °С с точностью  $\pm 0,02^\circ$ .

Градуировку калориметра с целью определения теплового значения калориметра ( $W$ ) осуществляли по теплоте растворения хлористого калия в воде, который рекомендуется для применения в качестве калориметрического стандарта (11). Результаты градуировки калориметра с помощью KCl даны в табл. 1. В качестве величины  $W$ , используемой для расчета неизвестных тепловых эффектов, было взято среднее значение из пяти опытов, равное  $0,0639 \pm 0,0007$  кал/ом. Чтобы избежать ошибки в связи с разницей в теплоемкостях растворов KCl и HF в воде, количество взятого раствора HF по сравнению с массой раствора KCl

при проведении опытов было увеличено на величину, пропорциональную разности их теплоемкостей.

Результаты опытов по калориметрическому изучению реакций растворения  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Zr}(\text{SeO}_3)_2$  в растворе  $\text{HF}$  при  $25^\circ\text{C}$  приведены в табл. 2. Погрешности измерений были рассчитаны с использованием известных формул дисперсионного анализа <sup>(12)</sup> с вероятительной вероятностью 0,95. Поправка на теплообмен вычислялась по известной формуле Реньо—Пфаундлера <sup>(10)</sup>.

Таблица 2

Экспериментальные данные по растворению препаратов  $\text{ZrO}_{2\text{ТВ}}$ ,  $\text{SeO}_{2\text{ТВ}}$  и  $\text{Zr}(\text{SeO}_3)_{2\text{ТВ}}$  в 11,28 М  $\text{HF}$  при  $25^\circ\text{C}$   
( $W = 0,0639 \pm 0,0007$  ккал/ом)

Навеска вещества, г	Вес 11,28М HF в ячейке, г	$\Delta R$ , ом	$\Delta H_m$ , ккал/моль
$\text{ZrO}_{2\text{ТВ}}$ 0,4806	185,6	1918	-31,4
« 0,4780	185,1	1933	-31,8
« 0,4795	185,5	1920	-31,5
« 0,4797	185,5	1896	-31,1

Среднее  $-31,5 \pm 0,47$  ккал/моль

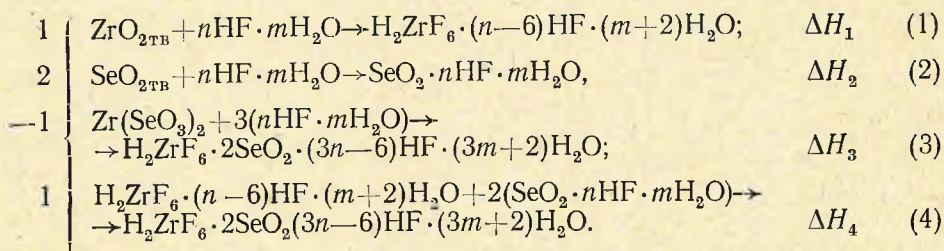
$\text{SeO}_{2\text{ТВ}}$ 0,9946	185,5	155	1,1
« 1,4955	185,6	213	1,0
« 1,9940	185,5	282	1,0
« 0,9970	185,5	154	1,1

Среднее  $1,05 \pm 0,09$  ккал/моль

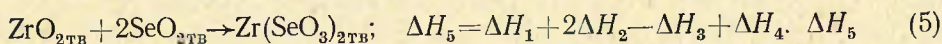
$\text{Zr}(\text{SeO}_3)_{2\text{ТВ}}$ 1,0002	185,5	718	-15,8
« 0,9980	185,5	695	-15,4
« 0,6080	185,3	425	-15,4
« 0,8980	185,6	630	-15,5

Среднее  $-15,5 \pm 0,31$  ккал/моль

На основе этих данных путем сопоставления следующих типов калориметрических реакций может быть вычислена теплота образования диселенита циркония из окислов:



Суммарное уравнение:



Формулой  $n\text{HF} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  обозначен раствор фтористоводородной кислоты данного разведения, а формулами  $\text{H}_2\text{ZrF}_6 \cdot (n-6)\text{HF} \cdot (m+2)\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{SeO}_2 \cdot n\text{HF} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{ZrF}_6 \cdot 2\text{SeO}_2 \cdot (3n-6)\text{HF} \cdot (3m+2)\text{H}_2\text{O}$  — растворы, образующиеся из двуокиси циркония, двуокиси селена и селенита циркония в избытке плавиковой кислоты. Уравнение реакции (4) соответствует процессу смешения растворов, образующихся по реакциям (1) и (2) — растворов 1 и 2 соответственно — с получением раствора, образующегося по реакции (3) — раствора 3, — так что энтальпия  $\Delta H_4$  является энтальпией смешения растворов 1 и 2. Ввиду высокой устойчивости иона  $\text{ZrF}_6^{2-}$  ( $pK=23,45$  (<sup>13</sup>)) химическое взаимодействие растворенной двуокиси селена с фторцирконатионом маловероятно, а потому энтальпией смешения  $\Delta H_4$  можно пренебречь. Следовательно, в пределах погрешности эксперимента раствор 3 можно считать термодинамически тождественным смеси взятых в эквивалентном отношении, согласно реакции (4), растворов 1 и 2. В нашем случае можно также пренебречь поправками на разбавление растворов HF вследствие большого избытка растворителя ( $n \geq 480$ ,  $m \geq 2120$ ).

Приимая во внимание вышеприведенные соображения, получаем следующее значение энтальпии реакции (5):

$$\Delta H_5 = -31,5 + 2 \cdot 1,05 - (-15,5) = -13,9 \pm 0,82 \text{ ккал/моль.}$$

С учетом литературных данных (<sup>14</sup>) по энтальпиям образования двуокиси циркония ( $\Delta H_{f,298}^\circ \text{ZrO}_{2\text{ТВ}} = -261,5 \text{ ккал/моль}$ ) и двуокиси селена ( $\Delta H_{f,298}^\circ \text{SeO}_{2\text{ВТ}} = -53,9 \text{ ккал/моль}$ ) и, принимая во внимание  $\Delta H_5$ , стандартная энтальпия образования диселенита циркония равна:

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^\circ \text{Zr}(\text{SeO}_3)_{2\text{ТВ}} &= -261,5 + 2(-53,9) + (-13,9) = \\ &= -383,2 \pm 0,9 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Настоящая величина  $\Delta H_{f,298}^\circ \text{Zr}(\text{SeO}_3)_{2\text{ТВ}}$  получена впервые.

В заключение выражаем глубокую благодарность доктору химических наук Р. Б. Добротину за ценные замечания при обсуждении результатов.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило 29.V 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. M. Smith, C. James, J. Amer. Chem. Soc., **42**, 1764, 1920. <sup>2</sup> S. G. Simpson, W. C. Shumb, J. Amer. Chem. Soc., **53**, 921, 1931. <sup>3</sup> A. Classen, Z. analyt. Chem., **117**, 252, 1939. <sup>4</sup> И. В. Тананаев, Т. Н. Кузьмина, ЖНХ, **8**, № 12, 2821, 1963. <sup>5</sup> R. W. Adams, H. Holness, Analyst, **89**, № 1054, 31, 1964. <sup>6</sup> У. Б. Блюменталь, Химия циркония, М., 1963. <sup>7</sup> Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, М., 1955. <sup>8</sup> Л. Н. Комиссарова, Ю. П. Симанов, З. А. Владимировна, ЖНХ, **5**, № 7, 1413, 1960. <sup>9</sup> Т. Т. Митюрева, Б. И. Данильцев, И. А. Шейка, Укр. хим. ж., **35**, № 10, 1015, 1969. <sup>10</sup> С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, **1**, МГУ, 1964. <sup>11</sup> К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, Л., 1968. <sup>12</sup> В. П. Спиридонов, А. А. Лопаткин, Математическая обработка физико-химических данных, МГУ, 1970. <sup>13</sup> Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, М., 1965. <sup>14</sup> М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968.