

На правах рукописи

Хакимова Дильбар Кудратовна

**ПОЛУЧЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ГИДРОФТОРИДОВ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Душанбе – 2009

Работа выполнена на кафедре «Общая и неорганическая химия»
Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Бадалов Абдулхайр
кандидат химических наук, доцент
Шарипов Додо

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Солиев Лутфулло Солиевич
кандидат химических наук
Фатхуллоева Мехриниссо Хамназаровна

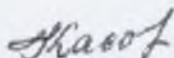
Ведущая организация: Таджикский Национальный Университет,
кафедра неорганической химии

Защита состоится «17» марта в 10⁰⁰ часов
на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте
химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу:
734063 г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.
E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии
им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан 14 февраля 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современной химии, химической технологии и технике, доминирующая роль отводится фтору и фторсодержащим соединениям. Этому способствуют широкая распространенность с достаточным потенциальным запасом фторсодержащих минералов, уникальное электронное строение и химические свойства атома фтора. Многогранность химии фтора проявляется в широком применении фторсодержащих соединений в атомной энергетике, в черной и цветной металлургии, в качестве окислителей ракетных топлив, анодов и электролитов в химических источниках энергии, в электронике и электротехнике, в оптической промышленности, при изготовлении некоторых видов лазеров, люминофоров и чувствительных элементов дозиметрических приборов, в медико-биологической промышленности.

Нынешняя ступень развития химии фторидов связана с всесторонним исследованием строения, свойств и реакционной способности атомарного и ионизированного фтора, гидрофторид-анионов, колебательно-возбужденных эксимерных фторидов, соединений фтора с бором, фторсодержащих высокотемпературных фторорганических соединений.

При важной роли химии фтора в жизни современной цивилизации особое значение приобретает проблема экологии и защиты окружающей среды от влияния фторсодержащих соединений.

Другой важной проблемой современной химии является исследование процесса и продуктов взаимодействия растворенных веществ с растворителями, в частности, с неводными. В этой связи проблема изучения свойств фторидных соединений, в частности, гидрофторидов, которых насчитывается порядка несколько тысяч, приобретает особую актуальность.

Настоящая работа посвящена изучению термической устойчивости и термодинамических свойств гидрофторидов стронция и бария. Такие сведения в литературе или отсутствуют, или носят отрывочный характер, что не позволяет провести сравнительный анализ свойств гидрофторидов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) в пределах подгруппы.

Цель и задачи исследования. Целью работы являются получение, исследование термической устойчивости, определение термодинамических характеристик гидрофторидов стронция и бария, а также выявление закономерности изменения этих свойств гидрофторидов ЦЗМ в пределах подгруппы.

Основные задачи работы:

- получение гидрофторидов стронция и бария;
- изучение термической устойчивости гидрофторидов стронция и бария, определение характера, интервала температур протекания и термодинамических характеристик процесса их термического разложения;
- определение термодинамических характеристик гидрофторидов стронция и бария, проведение системного анализа термодинамических характеристик гидрофторидов щелочноземельных металлов, а также выявление закономерности изменения термодинамических свойств этих соединений в пределах подгруппы.

Научная новизна. Методом калориметрии растворения определены энтальпии процесса взаимодействия нитрата, карбоната и гидроксида бария, карбоната стронция с растворами плавиковой кислоты, а также гидрофторидов стронция и бария с растворами азотной кислоты различных концентраций. Показана возможность и определены оптимальные условия получения гидро- и дигидрофторидов стронция и бария.

Изучена термическая устойчивость гидро- и дигидрофторидов бария и стронция, определены интервалы температур, характер и химическая схема, а также термодинамические характеристики процесса термического разложения этих соединений.

Независимыми методами получены взаимосогласованные термодинамические характеристики гидро- и дигидрофторидов стронция и бария. На их основе полуэмпирическим методом сравнительного расчета произведена оценка термодинамических характеристик гидрофторидов всех щелочноземельных металлов.

Установлена закономерность изменения термодинамических характеристик гидрофторидов щелочноземельных металлов в пределах подгруппы.

Практическая значимость работы. Полученные сведения о термической устойчивости и термодинамических свойствах гидрофторидов стронция и бария способствуют более широкому, научно-обоснованному применению этих соединений в современных областях техники и технологии. Определение термодинамических характеристик гидрофторидов представляет справочный материал и пополнит банк термодинамических величин новыми данными. Результаты данной работы используются и могут быть применены в научных исследованиях и в учебном процессе в Таджикском национальном университете, в Таджикском техническом университете, в Институте химии АН и других вузах Республики Таджикистан.

Апробация работы. Основные разделы диссертационной работы доложены и обсуждены на научном семинаре факультета химической технологии и металлургии и научно-отчетных конференциях профессорско-преподавательского состава Таджикского технического университета (Душанбе, 2006-2008 гг.); Республиканских научно-практических конференциях «Вода - для жизни» (Душанбе, ТГНУ, 2006 г.) и молодых ученых республики (Душанбе, 2005); Международной конференции по химической термодинамике в России (Россия, Суздаль, 2007 г.); II и III Международных конференциях «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, ТТУ, 2007-2008 гг.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 10 статей и 2 тезиса докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, обсуждения результатов и общих выводов. Работа изложена на 124 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 29 рисунками и содержит 50 таблиц. Список литературы включает 141 наименование.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная и практическая её значимость.

В первой главе представлены сведения о роли фтора и фторсодержащих соединений в современной химии, технологии и экологии. Рассмотрены значение фтористого водорода как неводного растворителя, его особые свойства и термодинамические характеристики. Приведены подробные

сведения об общих свойствах, условиях получения, кристаллохимии, термических превращениях и термодинамических свойствах гидрофторидов одно- и двухвалентных катионов.

Во второй главе приведено описание способов получения гидрофторидов ЩЗМ и современных экспериментальных методов исследования – калориметрии растворения и тензиметрии с мембранным нуль-манометром, также методики обработки экспериментальных данных.

Третья глава посвящена исследованию свойств гидро- и дигидрофторидов стронция и бария, определению термической устойчивости, характера и температурного интервала процесса термического разложения указанных соединений, также расчету термодинамических характеристик изученных процессов. Приведены результаты калориметрического определения энтальпии процесса взаимодействия нитрата, карбоната и гидроксида бария, карбоната стронция с раствором плавиковой кислоты различной концентрации, также гидрофторидов стронция и бария с растворами азотной кислоты.

На основе экспериментальных данных, полученных двумя независимыми методами, определены термодинамические характеристики гидрофторидов стронция и бария. Методом сравнительного расчёта произведена оценка термодинамических характеристик гидрофторидов подгруппы щелочноземельных металлов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

2.1. Получение гидрофторидов стронция и бария

Синтез гидрофторидов осуществлен с применением свежесажженных и многократно перекристаллизованных карбонатов стронция и бария, нитратов и гидроксидов бария, также непрокаленных фторидов этих металлов с раствором перегнанной плавиковой кислоты различной концентрации.

Области кристаллизации необходимых гидрофторидов стронция и бария из растворов плавиковой кислоты различной концентрации выбраны по литературным данным диаграммы растворимости системы $\text{HF}-\text{MF}_2-\text{H}_2\text{O}$, где М – Sr, Ba.

В полученных гидрофторидах определено содержание фтористого водорода титрованием щелочью и фторидов

щелочноземельных металлов комплексонометрическим титрованием трилоном Б (при $\text{pH}=10$) в присутствии эрихрома черного Т. Содержание фтористого водорода в полученных гидрофторидах определено также по результатам количественных тензиметрических экспериментов.

2.2. Методика эксперимента

В качестве основных методов исследования физико-химических свойств гидрофторидов стронция и бария использованы методы калориметрии растворения с изотермической оболочкой и тензиметрии с мембранным нуль-манометром.

Калориметрическая ячейка представляет собой сосуд Дьюара, приспособленный для работы с растворами плавиковой кислоты. Вся внутренняя поверхность ячейки покрыта слоями парафина и тефлоновой плёнки. Мешалка и ампулодержатели изготовлены из тефлона. В термостате температура 298 К поддерживается с точностью до 0.05 градусов.

Измерения изменения температуры в калориметрической ячейке произведены с помощью термистора марки ММТ-4 с величиной сопротивления 22 кОм. Градуировка калориметра произведена электрическим током и реперным веществом – хлоридом калия. Экспериментально определенное значение энтальпии растворения хлорида калия хорошо согласуется со справочными данными.

Исследование термического разложения гидрофторидов стронция и бария произведено методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром. Мембрана изготовлена из специального стекла марки «пирекс», позволяющее провести измерения давления паров фтористого водорода при относительно невысоких температурах до 400 К. Точность измерения давления составляла до 1 мм рт.ст., температуры - до 0.5 градусов.

2.3. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики процесса разложения гидрофторидов стронция и бария

Полученные по вышеописанной методике гидрофториды стронция и бария были подвергнуты термическому разложению. Процесс термического разложения этих гидрофторидов изучен тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром.

Каждая фигуративная точка на кривой зависимости давления паров фтористого водорода от температуры (барограммы) получена в равновесных условиях при времени выдержки не менее четырех часов. Равновесие в системе проверялось как при прямом ходе барограммы (нагреве), так и при обратном ходе (охлаждении). По характеру кривых барограмм, полученных в равновесных условиях, были определены температурные интервалы протекания изученных процессов. Переход барограммы в линию простого газового расширения свидетельствует об окончании процесса (рис. 1а). Данные барограммы, приведенные в виде $\lg P = f\left(\frac{1}{T} \cdot 10^3\right)$

(рис. 1б) обработаны по методу наименьших квадратов с использованием температурных значений коэффициента Стьюдента при 90%-ном и выше доверительном интервале.

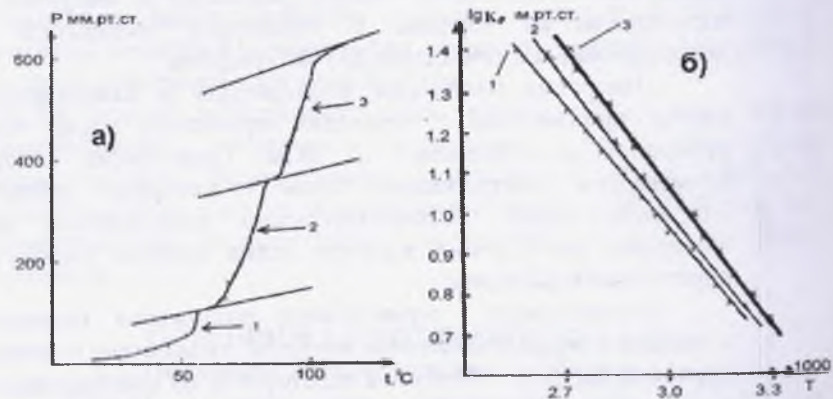
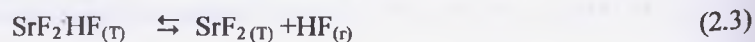
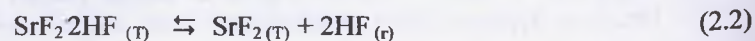
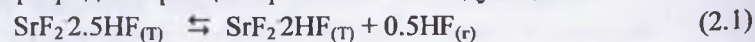
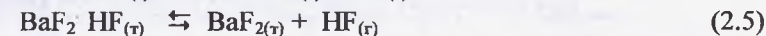
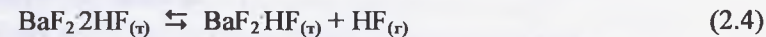


Рис. 1. Барограмма процесса термического разложения (а) и зависимость $\lg K_p$ от $1000/T$ для процесса разложения гидрофторидов стронция (б) следующего состава: 1 - $\text{SrF}_2 \cdot 2.5\text{HF}$; 2 - $\text{SrF}_2 \cdot 2\text{HF}$; 3 - $\text{SrF}_2 \cdot \text{HF}$.

На основании данных термогравиметрии, химического анализа и количественных тензиметрических измерений установлено, что процессы термического разложения гидрофторидов стронция протекают по следующим схемам:



Процессы термического разложения гидрофторидов бария протекают по схемам:



Результаты обработки экспериментальных данных позволили выявить уравнения прямых линий, значения коэффициентов которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Уравнения и термодинамические характеристики процесса разложения гидрофторидов стронция и бария

Соединения	$\lg K_p = B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$		Температурный интервал $\Delta T, \text{K}$	Термодинамические характеристики процесса		
	A	B		$\Delta H^0_{т}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S^0_{т}, \text{Дж/моль} \cdot \text{K}$	$\Delta G^0_{т}, \text{кДж/моль}$
$\text{SrF}_2 \cdot 2.5\text{F}$	1302 ± 105	4.89 ± 0.15	305-380	24.91 ± 1.67	38.52 ± 1.21	10.43 ± 2
$\text{SrF}_2 \cdot 2\text{HF}$	4634 ± 98	17.86 ± 0.21	304-384	88.76 ± 2.93	286.96 ± 8.88	3.25 ± 3
$\text{SrF}_2 \cdot \text{HF}$	89 ± 115	9.57 ± 0.16	308-384	47.69 ± 2.51	128.16 ± 8.88	9.50 ± 3
$\text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF}$	66 ± 110	9.53 ± 0.13	302-360	51.00 ± 2.91	134.98 ± 6.22	11.77 ± 3
$\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$	5000 ± 120	10.20 ± 0.20	360-400	95.69 ± 3.01	140.08 ± 7.11	53.94 ± 3

2.4. Калориметрическое исследование процесса взаимодействия соединений стронция и бария с растворами плавиковой кислоты

Синтез фторидов и гидрофторидов стронция и бария осуществлен взаимодействием карбонатов стронция и бария, нитрата и гидроксида бария с растворами плавиковой кислоты различных концентраций. Энтальпия процесса взаимодействия указанных соединений стронция и бария с растворами плавиковой кислоты измерена методом калориметрии растворения. Перед каждым экспериментом была проведена градуировка калориметра электрическим током (табл.2) и реперным веществом – хлоридом калия (табл.3), определено тепловое значение калориметра. Значение энтальпии растворения хлорида калия, полученное экспериментально $\Delta H^0_{298} = 17.874 \pm 0.20 \text{ кДж/моль}$, хорошо согласуется со справочным значением, равным $\Delta H^0_{298} = 17.530 \pm 0.20 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 2

Градуировка калориметра электрическим током
при различных концентрациях плавиковой кислоты

Концентрация раствора %	Напряжение на стандартной катушке, В	Напряжение на нагревателе, В	Время прохождения тока, сек	Количество выделившегося тепла, Дж	Изменение сопротивления термистора, Ом	Постоянная калориметра, Дж/Ом	Среднее
5	2.215	0.236	306.34	332.837	39.27	2.0129	2.0371 ±0.014
	1.770	0.190	308.48	200.706	24.79	2.1626	
	1.839	0.195	309.35	226.174	26.51	2.0087	
	2.050	0.218	334.38	318.988	35.71	1.9597	
	1.775	0.189	451.55	305.264	36.20	2.0763	
	1.780	0.189	298	201.417	23.96	2.0823	
	1.821	0.194	429.13	330.285	36.23	1.9204	
10	1.764	0.188	392.42	130.139	70.607	1.8431	1.8158 ±0.025
	1.774	0.188	391.13	130.440	72.94	1.7886	
20	1.775	0.175	239.48	74.39	37.889	1.4692	1.88± 0.163
	1.771	0.187	299.58	102.51	53.377	1.9204	
	1.775	0.187	303.47	100.71	56.579	1.7803	
30	1.775	0.175	239.48	74.39	37.889	1.4692	1.88± 0.163
	1.771	0.187	299.58	102.51	53.377	1.9204	
	1.775	0.187	303.47	100.71	56.579	1.7803	
39	0.145	1.340	237	53.806	20.15	2.6711	2.768± 0.870
	0.178	1.279	237.29	54.015	18.347	2.8664	
40	0.186	0.772	249.39	82.194	14.00	1.8430	1.688± 0.125
	0.183	0.743	421.61	134.477	44.600	1.5936	
	0.182	1.762	307.87	98.596	84.165	1.7321	
	0.182	1.769	305.59	99.617	56.99	1.5815	
43	1.767	0.189	369.11	305.875	29.46	1.6861	1.737± 0.037
	1.768	0.188	308.86	242.877	24.54	1.7686	
	1.770	0.187	309.15	241.053	24.46	1.777	
	1.767	0.187	275.07	211.602	21.72	1.7970	
	1.745	0.185	489	391.681	37.73	1.6849	
1.736	0.185	369.07	290.068	28.33	1.7096		

Таблица 3

Градуировка калориметра при растворении хлористого калия

Масса KCl, г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделившегося тепла, Дж	ΔH_{298}^0 , реакции, кДж моль ⁻¹	
			Опыт	Литература
0.5182	17.91	123.218	17.715	17.530± 0.20
0.5016	17.46	120.123	17.840	
0.6819	24.17	166.356	18.167	
0.5071	17.58	120.917	17.769	
Ср: 17.874 ± 0.20				

2.5. Взаимодействия соединений бария с растворами плавиковой кислоты

С целью синтеза и определения энтальпии образования гидрофторидов бария проведено калориметрическое измерение энтальпии процесса взаимодействия карбоната, гидроксида и нитрата бария с растворами плавиковой кислоты различных концентраций. Установлено, что величина энтальпии процесса взаимодействия карбоната бария с растворами плавиковой кислоты при низких концентрациях (5, 10, 20 и 30% масс) имеет близкие значения порядка $\Delta H_{x,p} = -60.35$ кДж моль⁻¹, а при более высоких концентрациях (39.40 и 43% масс), соответственно более высокие значения порядка $\Delta H_{x,p} = -90.29$ кДж моль⁻¹.

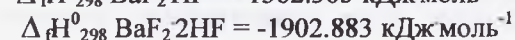
Проведенный нами термохимический анализ по экспериментальным данным и результаты химического анализа подтверждают литературные сведения об образовании гидрофторидов бария в системе BaF_2-HF-H_2O . Процесс взаимодействия карбоната бария с разбавленными растворами плавиковой кислоты протекает по схеме:



а с концентрированными - по схеме:



На основе экспериментальных значений энтальпии процессов (2.6) и (2.7) и справочных значений энтальпии образования (ΔH_{298}^0) всех компонентов систем, также с учетом степени разбавления плавиковой кислоты определены значения энтальпии образования гидрофторидов бария, которые равны:

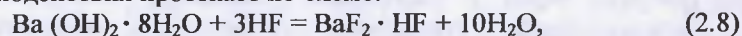


При расчетах не учтено, что в результате взаимодействия выделяется CO_2 , который приводит к потере некоторого количества тепла. Также не учтено количество тепла, которое выделяется при взаимодействии воды, образующейся при реакции с плавиковой кислотой. Возможно, тепловые эффекты этих побочных процессов взаимно компенсируются.

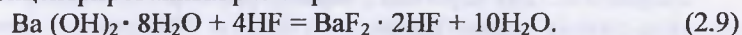
Синтез и определение термодинамических характеристик гидрофторидов бария также осуществлены при взаимодействии кристаллогидрата гидроксида бария состава $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с растворами плавиковой кислоты различной концентрации.

В разбавленных растворах плавиковой кислоты величина энтальпии процесса равна в среднем порядка $\Delta H_{\text{х.р.}} = -90.4$ кДж моль⁻¹, а в концентрированных растворах $\Delta H_{\text{х.р.}} = -142.8$ кДж моль⁻¹.

Проведенный термохимический и химический анализы подтверждают, что в разбавленных растворах процесс взаимодействия протекает по схеме:



а в концентрированных растворах:



Из схем видно, что в результате реакции в качестве побочного продукта образуется вода, которая взаимодействует с плавиковой кислотой. Поэтому возникла необходимость учесть влияние такого взаимодействия на общий тепловой эффект реакций.

Исследование показало, что в условиях проведенных экспериментов энтальпия процесса взаимодействия воды с растворами плавиковой кислоты в среднем равна 1.68 кДж моль⁻¹.

На основании экспериментальных, и справочных данных рассчитаны величины энтальпии образования гидрофторидов бария, которые равны

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{BaF}_2 \cdot \text{HF} = -1548 \text{ кДж моль}^{-1} \text{ и}$$

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF} = -1907 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Нами также была изучена возможность получения гидрофторидов бария при взаимодействии нитрата бария с плавиковой кислотой. Проведенное калориметрическое исследование показало, что, возможно, при этом образуется фторид бария и сложно определить достоверное значение энтальпии основного процесса из-за существенного влияния побочных эффектов.

2.6. Взаимодействие карбоната стронция с растворами плавиковой кислоты

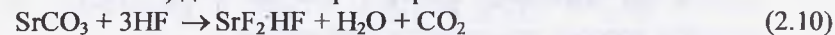
Проведена серия калориметрических измерений процесса взаимодействия карбоната стронция с растворами плавиковой кислоты различной концентрации (%масс) - 20, 30, 40, 43 и 45. Каждая серия экспериментов состоит из 8-14 опытов. Усредненные значения энтальпии процесса взаимодействия карбоната стронция с растворами плавиковой кислоты приведены в табл.4.

Таблица 4

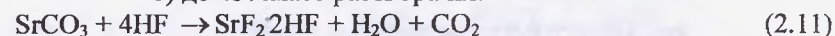
№ эксперимента	Концентрация раствора HF, %масс	Количество опытов	Усредненное значение энтальпии процесса (ΔH), кДж моль ⁻¹
I	20	9	59.747 ± 2.385
II	30	10	58.241 ± 0.08
III	35	8	69.621 ± 1.63
IV	40	13	90.542 ± 0.80
V	43	11	90.876 ± 4.10
VI	45	14	114.892 ± 1.925

На основании термодинамического и химического анализов и литературных сведений предлагаются следующие схемы протекания изученных процессов:

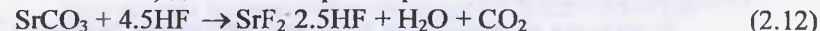
а) до 35%масс раствора плавиковой кислоты:



б) до 43%масс раствора плавиковой кислоты:



в) до 45%масс раствора плавиковой кислоты:



Дополнительно проведено измерение энтальпии взаимодействия воды с плавиковой кислотой в условиях эксперимента, которое учтено при термохимических расчетах.

С помощью экспериментальных и справочных данных рассчитаны значения энтальпии образования гидрофторидов стронция, которые равны:

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{SrF}_2 \cdot \text{HF} = -1547.99 \text{ кДж моль}^{-1};$$

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{SrF}_2 \cdot 2\text{HF} = -1887.58 \text{ кДж моль}^{-1};$$

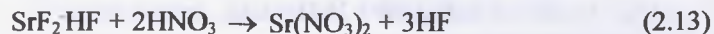
$$\Delta_f H_{298}^0 \text{SrF}_2 \cdot 2.5\text{HF} = -2045.38 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

2.7. Калориметрическое исследование процесса взаимодействия гидрофторидов стронция и бария с растворами азотной кислоты

Для определения термодинамических характеристик гидрофторидов стронция и бария и сопоставления их с результатами, полученными в предыдущих разделах работы, проведены ниже излагаемые исследования. Гидрофториды стронция и бария, полученные по разработанной нами методике, были подвергнуты воздействию азотной кислоты. Энтальпия процесса взаимодействия азотной кислоты с исследуемыми гидрофторидами измерена методом калориметрии. Перед каждым опытом проведена градуировка калориметра электрическим током (табл.5).

2.8. Взаимодействие гидрофторидов стронция с азотной кислотой

Предварительные опыты растворения гидрофторида стронция SrF_2HF в 0.1н - 2н растворах HNO_3 показали, что оптимальные условия проведения эксперимента достигаются при концентрациях 1н раствора HNO_3 . Результаты калориметрических опытов по изучению реакции SrF_2HF с растворами азотной кислоты, которые выражаются уравнением:



приведены в табл.6 и 7.

Используя усредненные значения энтальпии реакции (2.13) и справочные значения энтальпии образования компонентов реакции, рассчитаны значения энтальпии образования SrF_2HF , равные $\Delta_f H_{298}^0 = -1536.07 \text{ кДж моль}^{-1}$ для 1н раствора HNO_3 и для 2н раствора - $1542.77 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Таблица 5

Результаты градуировки калориметра электрическим методом с 1н раствором азотной кислоты

Напряжение на стандартной катушке, В	Напряжение на нагревателе, В	Время прохождения тока, сек	Количество выделившегося тепла, Дж	Изменение сопротивления термистора, Ом	Постоянная калориметра, Дж/Ом	Среднее
4.422	0.228	90	90.751	45.35	8.3717	8.512 ± 0.171
4.426	0.228	90	90.976	47.48	7.9998	
4.465	0.230	90	92.508	45.271	8.5495	
4.472	0.230	90	92.759	43.053	9.0144	
4.475	0.231	90	92.885	45.229	8.588	
4.474	0.230	90	92.717	45.145	8.588	
4.477	0.230	90	92.885	42.467	9.151	
4.482	0.231	90	93.094	44.727	8.708	
4.485	0.231	90	93.177	45.062	8.652	
4.490	0.231	90	93.387	44.852	8.711	
4.496	0.231	90	93.596	49.162	7.965	
4.457	0.230	90	92.173	45.271	8.518	
4.470	0.230	90	92.675	46.107	8.409	
4.483	0.230	89.8	92.801	46.986	8.264	
4.468	0.230	90	92.508	43.053	8.990	
4.501	0.232	90.08	94.182	49.078	8.029	
4.491	0.231	90	93.429	47.739	8.188	

Таблица 6

Результаты взаимодействия гидрофторида стронция с 0.1н раствором азотной кислоты

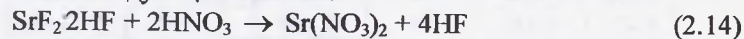
Масса SrF_2HF , г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделившегося тепла, Дж	ΔH_{298}^0 реакции, кДж/моль	Среднее значение ΔH
0.5891	11.18	95.186	23.346	26.443 ± 4.35
0.4490	11.32	96.357	31.045	
0.5213	12.37	105.311	29.204	
0.5436	9.78	83.261	22.133	

Таблица 7

Результаты взаимодействия гидрофторида стронция с 2н раствором азотной кислоты

Масса SrF ₂ HF, г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделившегося тепла, Дж	ΔH ⁰ ₂₉₈ , реакции, кДж/моль	Среднее значение ΔH
0.3888	10.62	90.081	33.513	31.714 ± 2.25
0.4592	11.59	98.324	30.961	
0.4206	10.50	89.077	30.627	
0.4228	10.90	88.282	31.033	

Реакция взаимодействия SrF₂·2HF с 2н раствором HNO₃ выражается следующей схемой:



Результаты калориметрических измерений энтальпии реакции (2.14) приведены в табл.8.

Таблица 8

Результаты взаимодействия дигидрофторида стронция SrF₂·2HF с 2 н раствором азотной кислоты

Масса SrF ₂ ·2HF, г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделившегося тепла, Дж	ΔH ⁰ ₂₉₈ , реакции, кДж/моль	Среднее значение ΔH
0.5730	15.95	135.310	38.158	38.283 ± 3.73
0.3142	9.65	81.880	42.091	
0.3197	8.08	68.534	34.643	

Из схемы (2.14) видно, что суммарный эффект процесса охватывает также эффекты взаимодействия плавиковой кислоты и нитрата стронция с азотной кислотой. В табл.8 приведены экспериментальные данные по тепловому эффекту взаимодействия дигидрофторида стронция с раствором азотной кислоты. Используя полученные и справочные данные, определено значение энтальпии образования SrF₂·2HF, равное

$$\Delta H^0_{298} \text{SrF}_2 \cdot 2\text{HF} = -1846.15 \text{ кДж/моль}^{-1}.$$

2.9. Взаимодействие гидрофторидов бария с азотной кислотой

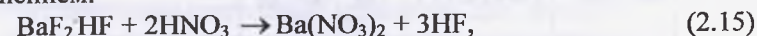
Опыты показали, что процесс взаимодействия гидрофторидов бария протекает оптимально с 0.1н раствором азотной кислоты. Результаты калориметрических измерений процесса взаимодействия BaF₂·HF с раствором азотной кислоты приведены в табл.9. Тепловое значение калориметра в этих условиях равно -7.380 ± 0.146 Дж/Ом.

Таблица 9

Результаты взаимодействия гидрофторида бария с 0.1н раствором азотной кислоты

Масса BaF ₂ HF, г	Изменение сопротивления термистора, Ом	Количество выделившегося тепла, Дж	ΔH ⁰ ₂₉₈ , реакции, кДж/моль	Среднее значение ΔH
0.3015	5.16	38.0744	24.518	24.685 ± 0.29
0.4989	8.32	61.4211	24.016	
0.5066	7.96	58.7433	22.593	
0.8022	13.75	101.5038	24.685	
0.5017	8.04	59.3291	23.054	
0.5048	7.94	58.6178	22.645	
0.5031	9.80	72.3413	28.032	
0.5062	9.79	72.2476	27.823	
0.5040	9.04	66.7348	25.815	
0.5030	8.43	62.2160	24.099	

На основании экспериментальных и справочных данных энтальпии образования участников реакции, которая выражается уравнением:



рассчитано значение энтальпии образования BaF₂·HF, равное

$$\Delta H^0_{298} \text{BaF}_2 \cdot \text{HF} = -1556.65 \pm 3.1 \text{ кДж/моль}^{-1}.$$

При расчетах учтена степень разбавления растворов кислот.

Процесс взаимодействия BaF₂·2HF с 0.1н раствором азотной кислоты выражается схемой:



В результате калориметрических измерений шести опытов определено значение энтальпии реакции (2.16), равное ΔH⁰_{х.р.} = 47.841 ± 2.221 кДж/моль⁻¹. Дополнительно проведено измерение (пять опытов) теплового эффекта взаимодействия

нитрата бария с 0.1н раствором азотной кислоты ($\Delta H_p = -32.509 \pm 2.217$ кДж моль⁻¹), который учтен при расчетах.

Расчитанное значение энтальпии образования $BaF_2 \cdot 2HF$ равно: $\Delta H_{298}^0 BaF_2 \cdot 2HF = -1908.89 \pm 2.31$ кДж моль⁻¹.

2.10. Термодинамические характеристики гидрофторидов стронция и бария

Термодинамические характеристики полученных нами гидрофторидов стронция и бария определены двумя независимыми методами - тензиметрии и калориметрии растворения. Методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром изучено термическое разложение гидрофторидов. По экспериментальным данным выведены уравнения барограммы и по ним рассчитаны термодинамические характеристики изученных процессов. На их основе и справочных значений термодинамических характеристик индивидуальных веществ участников процесса рассчитаны термодинамические характеристики (энергия Гиббса образования и энтропия) гидрофторидов стронция и бария, которые приведены в табл. 10.

Таблица 10
Значения термодинамических характеристик гидрофторидов стронция и бария

Соединения	ΔH_{298}^0 , кДж моль ⁻¹		ΔH_{298}^0 , кДж моль ⁻¹ , литературные данные	$\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К
	экспериментальное				
	тензиметрия	калориметрия			
$SrF_2 \cdot 2.5HF$	1896.73±11.0	2045.38±4.02		1827.83±2	190.40±2
$SrF_2 \cdot 2HF$	1769.24±13.1	1887.58±0.80 1826.15		1702.95±3.0	142.09±2.1
$SrF_2 \cdot HF$	1489.01±12.8	1542.77±0.03 1547.99 1536.07		1426.00±3.0	127.22±8.8
$BaF_2 \cdot 2HF$	1755.75±11.0	1907.65±10.7 1908.89 1902.88	1906.15±10.2 1901.9±9.0	1895.50±3.0	167.78±8.8
$BaF_2 \cdot HF$	1420.51±9.2	1562.31 1548.30±9.0 1556.65	1545.5±9.0 1562.3±8.0	1365.27±3.0	129.39±7.0

Методом калориметрии растворения определено значение энтальпии образования гидрофторидов двумя способами:

- исследованием процесса образования гидрофторидов стронция и бария при взаимодействии их солей с растворами плавиковой кислоты;

- изучением процесса растворения гидрофторидов стронция и бария в растворах азотной кислоты.

Полученные значения термодинамических характеристик и индивидуальных гидрофторидов стронция и бария методом калориметрии растворения (табл.10), хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о достоверности полученных данных. При этом наблюдается заметное, в пределах 9%, расхождение результатов, полученных методами тензиметрии и калориметрии. Это обусловлено многими факторами, в частности, сложностью работы с данными объектами, особенно при высоких температурах, их высокой химической активностью, отсутствием данных по теплоемкости гидрофторидов стронция и бария и их изменениями при процессе термического разложения.

На основании имеющихся термодинамических данных (табл.10) полуэмпирическим методом сравнительного расчета получены уравнения зависимости термодинамических характеристик гидрофторидов щелочноземельных металлов от аналогичных характеристик сходных соединений. В качестве сходных соединений использованы фториды ЩМ и ЩЗМ, гидрофториды ЩМ и оксиды ЩЗМ. Значения термодинамических характеристик этих соединений выбраны из справочников. В результате получены следующие уравнения для расчета:

а) значений энтальпии образования гидрофторидов:

$$\Delta H_{298}^0, MF_2 \cdot HF = -0.54 \Delta H_{298}^0, MF_2 - 2199.76 \quad (2.17)$$

$$\Delta H_{298}^0, MF_2 \cdot 2HF = -2.17 \Delta H_{298}^0, MF_2 - 4526.85 \quad (2.18)$$

$$\Delta H_{298}^0, MF_2 \cdot HF = -1.07 \Delta H_{298}^0, MF \cdot HF - 2515.76 \quad (2.19)$$

$$\Delta H_{298}^0, MF_2 \cdot 2HF = -4.00 \Delta H_{298}^0, MF \cdot HF - 5524.29 \quad (2.20)$$

$$\Delta H_{298}^0, MF_2 \cdot HF = -0.12 \Delta H_{298}^0, MeO - 1614.02 \quad (2.21)$$

$$\Delta H_{298}^0, MF_2 \cdot 2HF = -0.456 \Delta H_{298}^0, MeO - 2157.65 \quad (2.22)$$

б) значений энтропии гидрофторидов:

$$S_{298}^0, MF_2 \cdot HF = 0.15 S_{298}^0, MF_2 + 114.92 \quad (2.23)$$

$$S_{298}^0, MF_2 \cdot 2HF = 1.79 S_{298}^0, MF_2 - 5.40 \quad (2.24)$$

Таблица 11
Стандартные термодинамические характеристики гидрофторидов щелочноземельных металлов

Соединения	$-\Delta_f H_{обр}^0$, кДж/моль		S_{298}^0 , Дж/моль·К		C_p^0 Дж м К
	эксперимент	расчет по уравнению	эксперимент	расчет по уравн	
CaF ₂ HF*		1536.64 (2.17) 1530.81 (2.19) 1537.94 (2.21)		125.19 (2.23)	90
SrF ₂ HF	1542.77 ± 6.3 1547.99 ± 7.1 1536.07 ± 5.5	1542.94 (2.17) 1542.91 (2.19) 1542.93 (2.21)	127.22±9		99
BaF ₂ HF	1562.76 ± 6.4 1548.30 ± 5.2 1556.65 ± 3.1	1548.02 (2.17) 1548.32 (2.19) 1548.33 (2.21)	129.39±7		108
RaF ₂ HF*	-	1560.13 (2.17) 1554.71 (2.19) 1552.17 (2.21)	-	131.26 (2.23)	116
б) состав MF ₂ 2HF					
CaF ₂ 2HF*	-	1868.51 (2.17) 1842.29 (2.19) 1862.09 (2.21)	-	130.52 (2.24)	-
SrF ₂ 2HF	1887.58 ± 0.8 1826.15 ± 0.3	1887.51 (2.17) 1887.58 (2.19) 1887.53 (2.21)	142.19±2		-
BaF ₂ 2HF	1907.65 ± 3.6 1908.80 ± 2.3 1902.88 ± 1.8	1907.65 (2.17) 1907.62 (2.19) 1907.61 (2.21)	167.78±8		-
RaF ₂ 2HF*	-	1936.81 (2.17) 1956.48 (2.19) 1922.63 (2.21)		190.47 (2.24)	-
в) состав MF ₂ 2.5HF					
SrF ₂ 2.5HF	2045.38 ± 4.0	-	190.4±2	-	-

- данные получены полуэмпирическим методом.

По вышеприведенным уравнениям (2.17-2.24) рассчитаны термодинамические характеристики гидрофторидов кальция и радия. В табл.11 приведены стандартные термодинамические характеристики гидрофторидов ЩЗМ, полученных экспериментально и полуэмпирическим методами.

Теплоемкость (C_p , Дж/моль·К) гидрофторидов ЩЗМ оценена по разности теплоемкости сходных соединений MF-MF HF и MF₂-MF₂ HF. Например, разность теплоемкости (ΔC_p) между KF-KF HF равно:

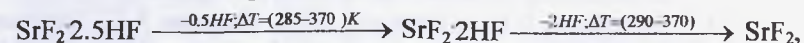
$$\Delta C_p = 76.9 - 49 = 27.9 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}, \text{ а } C_p^0, \text{ CaF}_2 = 62.$$

$$\text{Следовательно, } C_p \text{ CaF}_2 \text{ HF} = 62+28=90 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

На основании значений энтальпии образования гидрофторидов ЩЗМ можно утверждать, что в ряду сходных соединений наблюдается симбатное возрастание термодинамической стабильности с увеличением порядкового номера ЩЗМ.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны оптимальные условия получения гидрофторидов ЩЗМ состава MF₂ nHF, где n=1;2 и M=Sr; Ba, также n=2.5 для стронция, путем взаимодействия карбонатов стронция и бария, а также гидроксида бария с растворами плавиковой кислоты различной концентрации.
2. Изучены: термическая устойчивость, температурный интервал, характер процессов термического разложения полученных гидрофторидов стронция и бария. Установлено, что процессы разложения изученных гидрофторидов протекают ступенчато с повышением температуры по схемам:



Термическая устойчивость сходных гидрофторидов ЩЗМ возрастает от стронция к барию. По данным барограммы процесса термического разложения гидрофторидов получены уравнения и рассчитаны термодинамические характеристики как процессов, так и индивидуальных гидрофторидов стронция и бария.

3. Методом калориметрии растворения определена энтальпия основных процессов взаимодействия карбонатов стронция и бария, гидроксида бария и побочных реакций с растворами

плавиковой кислоты различной концентрации. Также определена энтальпия процессов взаимодействия гидрофторидов стронция и бария с растворами азотной кислоты. На их основе рассчитаны величины энтальпии образования гидрофторидов стронция и бария.

4. С помощью экспериментальных результатов полуэмпирическими методами сравнительного расчета и аналитико-графического анализа рассчитаны термодинамические характеристики гидрофторидов составов MF_2HF и $\text{MF}_2\cdot 2\text{HF}$ для всего ряда щелочноземельных металлов. Установлено возрастание термодинамической стабильности сходных гидрофторидов в ряду $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{Ra}$.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Назаров К.Н., Шарипов Д.Ш., Хакимова Д.К. Исследования взаимодействия карбоната никеля с плавиковой кислотой // *Материалы докладов I Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке»*, посвященной 80-летию Министерства образования Республики Таджикистан и 80-летию столицы Душанбе, ТГУ, 23-25 ноября 2004, с.152-153.
2. Хакимова Д.К., Шарипов Д.Ш., Насриддинов С.К. Исследование термической стабильности гидрофторида лития // *Тезисы докладов научно-практической конференции молодых ученых республики «Молодежь – будущие созидатели страны»*. Душанбе, 2005, с.12.
3. Хакимова Д.К., Шарипов Д.Ш., Бадалов А.Б., Исламова М.С. Энтальпия образования гидрофторидов бария // *ДАН РТ*, 2005, т.48, №11-12, с.54-61.
4. Хакимова Д.К., Шарипов Д.Ш., Хаитов Р.Х. Исследование термической устойчивости гидрофторида лития // *Материалы докладов II Межд. научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке»*, посвященной 50-летию ТГУ, 20 ноября 2006, с.153-154.
5. Хакимова Д.К., Шарипов Д.Ш., Насриддинов С.К. Взаимодействие карбоната лития с растворами плавиковой кислоты // *Материалы докладов II Межд. научно-практической конференции «Перспективы развития науки и*

образования в XXI веке», посвященной 50-летию ТГУ, 20 ноября 2006, с.154-155.

6. Хакимова Д.К., Шарипов Д.Ш., Бадалов А.Б. Термохимическое исследование системы $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{-HF-H}_2\text{O}$ // *Материалы республиканской конференции «Вода для жизни»*, Душанбе, ТГНУ, декабрь, 2006, с.42
7. Хакимова Д.К., Исламова М.С., Шарипов Д.Ш., Бадалов А.Б. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрофторида бария // *Сб. трудов «Координационные соединения и аспекты их применения»*, ТГНУ, вып. 5, 2007, с 40-44.
8. Хакимова Д.К., Бадалов А.Б., Шарипов Д.Ш., Хаитов Р.Х., Насриддинов С.К. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрофторидов бария и стронция // *Тезисы докладов XVI Межд. конф. по химической термодинамике в России*, Суздаль, 2007, с.613-614.
9. Шарипов Д.Ш., Хакимова Д.К., Зоиров Х.А., Бадалов А.Б. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики процесса взаимодействия гидрофторидов бария с азотной кислотой // *ДАН РТ*, 2008, т.51, №1, с. 39-45.
10. Хакимова Д.К., Шарипов Д.Ш., Рузматова Г.К., Бадалов А.Б. Термодинамические характеристики процесса термического разложения гидрофторидов бария и стронция // *Вестник ТГУ*, 2008, №1, с.32-36.
11. Хакимова Д.К., Шарипов Д.Ш., Бадалов А.Б., Рузматова Г.К., Зоиров Х.А. Энтальпия образования гидрофторидов стронция // *Материалы докладов III Межд. научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке»*, 2008, с.310-314.
12. Хакимова Д.К., Шарипов Д.Ш., Насриддинов С.К., Бадалов А.Б. Термодинамические характеристики гидрофторидов стронция // *ДАН РТ*, 2008, т.51, №4, с. 279-285.

Разрешено к печати 11.02.09. Сдано в печать 13.02.09.

Бумага офсетная. Формат А5. Печать на ризографе. Заказ № 02/09. Тираж 100 экз.

ООО «Новые Системы и Технологии», Полиграфия «Vector»

734025, Таджикистан, г. Душанбе, ул. Турдыева-26

тел.: +992 (37) 227 33 55, (44) 601 33 55