

УДК 646.33+546.323'11

ХИМИЯ

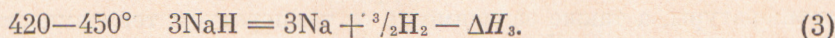
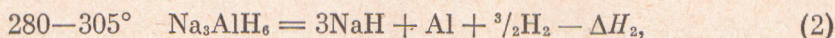
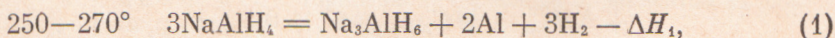
В. А. КУЗНЕЦОВ, Н. Д. ГОЛУБЕВА, С. И. БАКУМ

ОЦЕНКА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАГИДРИДОАЛЮМИНАТА НАТРИЯ

(Представлено академиком И. В. Тананаяевым 14 V 1971)

Гексагидридоалюминаты щелочных металлов, M_3AlH_6 , получены сравнительно недавно ⁽¹⁾ и свойства этих соединений изучены далеко не полностью. В значительной мере это объясняется отсутствием растворителя, пригодного для перекристаллизации и получения соединений в чистом виде. Известные методы синтеза также не приводят к индивидуальным веществам высокой степени чистоты ⁽¹⁻⁶⁾, что затрудняет экспериментальное определение фундаментальных характеристик гексагидридоалюминатов — формальных аналогов криолита.

Поведение гидридоалюмината натрия при повышении температуры интерпретируется ⁽⁵⁻⁸⁾ как последовательность следующих реакций:



Разделенность процессов по температуре позволяет оценить теплоту образования Na_3AlH_6 методом термографии ⁽⁹⁾ без выделения соединения в чистом виде. В качестве внутреннего стандарта использовался гидрид натрия, образующийся при разложении Na_3AlH_6 по уравнению (2).

Образцы $NaAlH_4$ и эталонное вещество (прокаленная Al_2O_3), помещенные в никелевый стаканчик весом около 8 г, нагревались со скоростью 8 град/мин. Оба вещества заключались в кварцевые пробирки, выделяющийся водород собирался в измерительной бюретке. Запись показаний простой и дифференциальной термопар регистрировалась потенциометром ЭППО9М2. Чувствительность потенциометра в момент измерения э.д.с. дифференциальной термопары составляла около 250 мВ на шкалу. Термопары экранировались чехлами из никеля. Калибровка выполнена по точкам плавления льда, кипения воды, затвердевания олова, плавления бихромата калия, затвердевания свинца и алюминия.

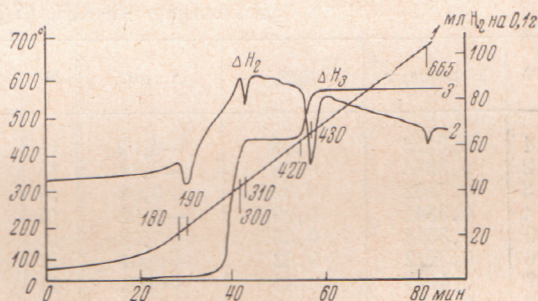


Рис. 1. Термограмма алюмогидрида натрия

Из рассмотрения приводимых уравнений следует, что точное определение стандартной энтальпии образования Na_3AlH_6 возможно, если известны теплоты реакций ΔH_2 , ΔH_1 или ΔH_3 , а также теплоемкости и их изменения с температурой для каждого соединения или элемента, записанных в уравнениях (1) — (3). Так как наиболее четко на термограммах

NaAlH₄ (рис. 1) проявляются тепловые эффекты, отвечающие реакциям (2), (3), величина ΔH_2 определялась сравнением соответствующей площади под кривой $\Delta T = f(\tau)$ с площадью пика, сопровождающего разложение гидрида натрия (уравнение (3), табл. 1).

Используя полученное соотношение, стандартную энтальпию образования гексагидридоалюмината натрия можно определить из следующего выражения:

$$\Delta H_f^0 \text{Na}_3\text{AlH}_6 = 3\Delta H_f^0 \text{NaH} - \Delta H_2 = 3\Delta H_f^0 \text{NaH} - 3(0,31 \pm 0,05) \Delta H_3 = -53,0 \pm 2,0 \text{ ккал/моль}, \quad (4)$$

если пренебречь зависимостью тепловых эффектов реакций от температуры. Более строгое соотношение имеет вид

$$\Delta H_f^0 \text{Na}_3\text{AlH}_6 = - \int_{298}^{573} C_{p \text{Na}_3\text{AlH}_6} dT + 3\Delta H_f^0 \text{NaH} + 3 \int_{298}^{573} C_{p \text{NaH}} dT + \int_{298}^{573} C_{p \text{Al}} dT + 1,5 \int_{298}^{573} C_{p \text{H}_2} dT - \Delta H_2^{573}, \quad (5)$$

где

$$\Delta H_2^{573} = 3(0,31 \pm 0,05) \left[-\Delta H_f^0 \text{NaH} - \int_{298}^{696} C_{p \text{NaH}} dT + \int_{298}^{371} C_{p \text{Na(тв.)}} dT + \Delta H_{\text{Na}}^{\text{пл}} + \int_{371}^{696} C_{p \text{Na(ж)}} dT + 0,5 \int_{298}^{696} C_{p \text{H}_2} dT \right]. \quad (6)$$

Однако теплоемкость гексагидридоалюмината и ее зависимость от температуры, а также зависимость от температуры теплоемкости гидрида натрия неизвестны. Допуская возможность замены неизвестной теплоем-

Таблица 1

Отношение площадей, отвечающих эндотермическому разложению Na₃AlH₆ (S₂) и NaH (S₃)

№	Навеска, г	S ₂ /S ₃	Δ изм.	№	Навеска, г	S ₂ /S ₃	Δ изм.
1	0,3223	0,29	-0,02	12	0,1890	0,31	0,00
2	0,2648	0,20	-0,11	13	0,2809	0,28	-0,03
3	0,3582	0,39	+0,08	14	0,2972	0,37	+0,06
4	0,3842	0,29	-0,02	15	0,2493	0,34	+0,03
5	0,3314	0,33	+0,02	16	—	0,26	-0,05
6	0,3112	0,32	+0,01	17	—	0,23	-0,08
7	0,4115	0,32	+0,01	18	—	0,24	-0,07
8	0,5161	0,35	+0,04	19	—	0,26	-0,05
9	0,3262	0,43	+0,12	20	—	0,23	-0,08
10	0,3212	0,35	+0,04				
11	0,3193	0,31	0,00				
						Ср. 0,31	±0,05

Абсолютная погрешность серии из n измерений для надежности $\alpha = 0,95$ и $n = 20$ равна 0,03, т. е. $S_2/S_3 = 0,31 \pm 0,03$. Реальная ошибка в действительности, очевидно, определяется большой величиной, прежде всего из-за неопределенности в значении теплоемкости Na₃AlH₆ и принятия $dC/dT = 0$ для всех компонентов.

кости гексагидридоалюмината суммой атомных теплоемкостей Na, Al и H₂ и пренебрегая изменением теплоемкостей компонентов в интервалах интегрирования, получаем значение

$$\Delta H_f^0 \text{Na}_3\text{AlH}_6 = -56,0 \text{ ккал/моль}.$$

Замена $C_{p \text{Na}_3\text{AlH}_6}^0$ суммой $3C_{p \text{Na}}^0 + C_{p \text{Al}}^0 + 3C_{p \text{H}_2}^0$, по-видимому, действительно возможна: для криолита, изоструктурного с Na₃AlH₆ ⁽¹⁰⁾, аналогичное допущение приводит к величине $C_{p \text{Na}_3\text{AlF}_6}^0 = 48,4$ кал/град·моль (табличное значение 51,6 ⁽¹¹⁾).

В расчетах использовались следующие значения термодинамических функций: $\Delta H_f^0 \text{NaN} = -13,5$ ккал/моль ⁽¹¹⁾, $C_p^0 \text{NaN} = 8,7$ кал/град·моль ⁽¹¹⁾, $C_p^0 \text{Al} = 5,8$ кал/град·г-атом ⁽¹¹⁾, $C_p^0 \text{H}_2 = 6,9$ кал/град·моль ⁽¹¹⁾, $C_p^0 \text{Na (тв)} = 6,7$ кал/град·г-атом ⁽¹¹⁾, $C_p^0 \text{Na (ж)} = 7,8$ кал/град·г-атом ⁽¹¹⁾, $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 0,62$ ккал/г-атом ^(12, 13).

Институт новых химических проблем
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 V 1971

Институт общей и неорганической химии
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, ДАН, 145, 793 (1962). ² E. Asby, P. Kobetz, Inorg. Chem., 5, 1615 (1966). ³ M. Mamula, T. Hanslik, Pat. CSSR, 117768. ⁴ M. Mamula, T. Hanslik, Collection, 32, 884 (1967). ⁵ Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко и др., ЖНХ, 12, 610 (1967). ⁶ Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко и др., Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по химии гидридов, М., 1968. ⁷ Т. Н. Дымова, С. И. Бакум, Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по химии гидридов, М., 1968. ⁸ Т. Н. Дымова, С. И. Бакум, ЖНХ, 14, 3190 (1969). ⁹ Л. Г. Берг, Введение в термографию, Изд. АН СССР, 1964, стр. 229. ¹⁰ V. Subrtova, Collection, 31, 4455 (1966). ¹¹ М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамич. константы неорганич. и органич. веществ, М., 1968. ¹² В. А. Киреев, Методы практич. расчетов в термодинамике химич. реакций, М., 1970, стр. 348. ¹³ К. Уикс, Ф. Блок, Термодинамич. свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов, М., 1965, стр. 180.