

В. Я. ЛЕОНИДОВ, В. С. ПЕРВОВ, Л. И. КЛЮЕВ,
О. М. ГАЙСИНСКАЯ, В. А. МЕДВЕДЕВ, Н. С. НИКОЛАЕВ

ФТОРНАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА

(Представлено академиком В. П. Глушко 21 XII 1971)

В связи с исключительно высокой реакционной способностью элементарного фтора его использование в термохимических исследованиях является весьма перспективным. Применение метода фторной калориметрии позволяет изучить большое количество таких веществ, которые вследствие своей инертности или по другим причинам не могли быть исследованы каким-либо иным способом. Однако из-за значительных экспериментальных трудностей, возникающих при работе с фтором, этот метод используется сейчас только в нескольких лабораториях мира. В СССР калориметрические исследования реакций с участием фтора до настоящего времени не проводились. В данной статье сообщается о результатах работы, направленной на развитие таких исследований.

Для постановки прецизионных измерений энтальпий сгорания веществ во фторе в калориметрической бомбе потребовалось решить ряд основных задач. К ним относились, во-первых, вопросы, связанные с очисткой и анализом исходного фтора, так как только наличие фтора высокой чистоты и аналитический контроль за его составом гарантировали отсутствие искажения результатов за счет содержащихся в нем примесей. Во-вторых, оказалось необходимым создать комплекс аппаратуры для работы с фтором, включающий калориметрические бомбы, систему наполнения бомбы газами, стеклянную бомбу для пробных сжиганий веществ, установки для анализов и др. Наконец, потребовалось разработать такие методики подготовки аппаратуры к калориметрическим измерениям и анализа веществ после опытов, которые позволили бы избежать побочных тепловых эффектов, обусловленных высокой агрессивностью фтора и фторидов, и обеспечить надежный контроль за составом конечных продуктов.

По данным ⁽¹⁾ для калориметрических целей необходим фтор чистоты более 99,5%; при использовании менее чистого фтора (~2% примесей) результаты калориметрических измерений оказывались искаженными. При сжигании металлического вольфрама в бомбе нами было установлено, что при содержании в исходном фторе ~1% O₂ происходила, хотя и в небольшой степени, реакция между фтором и образцом до начала калориметрического опыта. При понижении концентрации кислорода во фторе до 0,1% отмеченного эффекта не наблюдалось. О влиянии примеси кислорода на механизм реакции фторирования свидетельствуют и результаты исследования взаимодействия фтора с медью ⁽²⁾. Из приведенных данных очевидна необходимость весьма тщательного контроля за степенью чистоты фтора и составом присутствующих в нем примесей.

В американских термохимических работах ⁽¹⁾ для анализа фтора был использован ртутный метод, основанный на поглощении фтора ртутью и определении количества и состава непоглощенного газового остатка ⁽³⁾. В отличие от большинства других методов, этот метод позволяет непосредственно определять общее содержание фтора в препарате. Однако его су-

ществленным недостатком является возможность ошибок, связанных с побочными реакциями ряда примесей (HF, OF₂ и др.) с ртутью и их адсорбцией на фториде ртути (4). Так как влияние различных факторов, и в первую очередь указанных побочных взаимодействий, на точность анализа фтора ртутным методом ранее детально не исследовалось, такая работа была проведена авторами настоящей статьи. Показано (5), что при использовании усовершенствованных методики и аппаратуры ртутный метод позволяет анализировать фтор с точностью не ниже 0,1 об.%, но обязательным условием является предварительная очистка фтора от всех примесей, кроме O₂ и N₂. При этом не требуется введения поправок, учитывающих побочные взаимодействия примесей, а состав непоглощенного газового остатка легко определяется при помощи масс-спектрометрического или газохроматографического методов.

Для выполнения различных операций с фтором при исследованиях, проводимых методом фторной калориметрии, был создан комплекс установок, включающий систему предварительной очистки и распределения сжатого фтора, установку для анализа фтора ртутным методом, систему заполнения бомб, установку для разделения и отбора проб газообразных продуктов сгорания. Очистку фтора перед анализом проводили путем хемосорбции HF на гранулах NaF, вымораживанием большинства труднолетучих примесей при -170° и переконденсацией. Для проведения анализа фтора откачанную кварцевую колбу, содержащую точно измеренный объем ртути, заполняли фтором до давления 760 мм рт. ст. После перемешивания измеряли остаточное давление в колбе (с точностью ±0,01 мм рт. ст.). В непоглощенном газовом остатке масс-спектрометрическим или газохроматографическим методом определяли соотношение O₂ и N₂. Соответствующие установки, а также методики очистки и анализа фтора более подробно описаны в (5).

Заполнение фтором калориметрической бомбы или стеклянной бомбы для пробных сожжений веществ производилось после тщательной их откачки. Конструкция стеклянной бомбы описана ранее (6). Для отделения газообразных продуктов исследуемой реакции от избыточного фтора и их разделения использовался метод переконденсации в вакууме. Пробы газообразных продуктов собирались в пробоотборники или в кювету для и.-к. спектрального анализа. Все установки были выполнены из материалов, устойчивых к фтору (никель, монель-металл, фторопласт, кварц). Обеспечивалась возможность продувки их очищенным аргоном и вакуумирования. Специальные устройства гарантировали безопасность работы с фтором при внезапном повышении давления.

Аппаратура, контактирующая с фтором, перед опытами подвергалась тщательной пассивации. Особое внимание обращалось на пассивацию калориметрической бомбы. При этом бомба длительное время выдерживалась под давлением фтора, после чего проводились «холостые» сожжения во фторе исследуемого вещества. Из-за гигроскопичности защитного слоя фторидов, образующегося на поверхности бомбы при пассивации (1), все последующие операции с открытой бомбой производились только в сухой камере. Постоянство веса отдельных внутренних деталей бомбы до и после калориметрического опыта подтвердило отсутствие дальнейшего (после пассивации) взаимодействия материала бомбы с фтором. Согласно сделанным оценкам, теплоемкость бомбы за счет образования защитного слоя фторидов практически не изменялась.

Проводилась также экспериментальная проверка отсутствия взаимодействия с фтором исследуемого вещества (вольфрам) до начала калориметрического опыта. Отсутствие побочных реакций, происходящих во время сожжения вещества в калориметре, контролировалось по данным анализа конечных продуктов, образующихся в бомбе. После отделения газообразных продуктов сгорания от избыточного фтора последний повторно анализировался ртутным методом. Постоянство состава непоглощенного

ртутью газового остатка служило дополнительным подтверждением отсутствия побочных взаимодействий за счет примесей в исходном фторе.

В качестве первого объекта для термохимических измерений с использованием метода фторной калориметрии был выбран металлический вольфрам. Для опытов использовался препарат вольфрама в виде пластинки (толщина 0,08 мм), содержащий следующие примеси (в вес. %):

O — 0,01, N — 0,015, H — $8,6 \cdot 10^{-4}$, C — 0,030, Mg — $3 \cdot 10^{-4}$,
Al — $3 \cdot 10^{-4}$, Si — 0,005, Ca — 0,02, Ti — 0,001, Cr — 0,01, Mn — $3 \cdot 10^{-4}$,
Fe — $3 \cdot 10^{-4}$, Ni — 0,01, Cu — $1 \cdot 10^{-4}$, Mo — 0,01, Sn — $5 \cdot 10^{-4}$, Pb — $5 \cdot 10^{-4}$.

При прокаливании навески препарата в кислороде ее вес увеличивался на 25,90% (теоретически 25,92%).

Фтор, использованный для калориметрических определений, имел чистоту 99,77% и содержал 0,13% O₂ и 0,10% N₂. Анализ фтора выполнялся ртутным методом; состав примесей устанавливался масс-спектрометрически.

Измерения проводились в водяном калориметре с изотермической оболочкой. Подъем температуры ($\sim 0,6^\circ$) измерялся медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему (чувствительность $4 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C}$). Тепловое значение калориметра (~ 2600 кал/град) определялось с точностью $\pm 0,02\%$ сжиганием в кислороде эталонной бензойной кислоты. Калориметрическая бомба имела емкость 350 мл. Наиболее существенные детали ее конструкции представлены на рис. 1. Корпус (1) и крышка (2) бомбы, контактирующие с фтором, были выполнены из монель-металла. Герметизация бомбы осуществлялась с помощью прокладки (5) из алюминия с канавками, куда запрессовывались два фторопластовых кольца.

Условия сжигания вольфрама во фторе были подобраны на основании серии предварительных опытов, проведенных в стеклянной бомбе. Начальное давление фтора составляло 3 атм., навеска вольфрама была $\sim 0,7$ г. Для поджигания образца использовалась вольфрамовая проволока. Степень сгорания вольфрама определялась взвешиванием несгоревшего металла и составляла 97,67—99,35%. Газообразные продукты сгорания вольфрама после отделения их от фтора подвергались инфракрасному спектральному анализу. На спектрограмме были обнаружены только линии, относящиеся к WF₆ (?), за исключением нескольких слабых линий SF₄ (образование последнего связано с присутствием в вольфраме примеси С). Поскольку соотношение примесей O₂ и N₂ во фторе после опытов по сжиганию вольфрама не менялось, можно считать, что эти примеси в побочные реакции с вольфрамом не вступали.

По результатам 8 опытов вычислено значение теплоты сгорания препарата вольфрама во фторе в условиях сжигания в бомбе: $\Delta U_{\text{в}} = -2238,3 \pm \pm 0,7$ кал/г. Погрешность — удвоенная квадратичная ошибка среднего. Для вычисления теплоты сгорания чистого вольфрама во фторе к значению $\Delta U_{\text{в}}$ вводилась поправка на примеси ($-7,3 \pm 0,3$ кал/г). Последняя рассчитывалась как среднее из значений этой поправки, соответствующих двум крайним предположениям о состоянии примесей: 1) все примеси не образуют с W химических соединений и сгорают с образованием высших фторидов; исключение составляют примеси O и N, которые в реакцию с фтором не вступают; 2) примеси O, N, H и C образуют с вольфрамом соединения WO₂, WN, WH и WC, остальные примеси присутствуют в нем в сво-

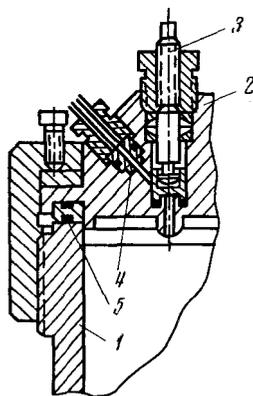
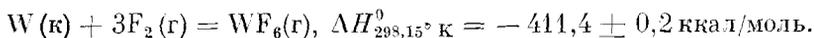


Рис. 1. Калориметрическая бомба для сжигания веществ во фторе. 1 — корпус, 2 — крышка, 3 — вентиль, 4 — игла, 5 — прокладка крышки

бодном состоянии; при взаимодействии с фтором оксида и нитрида вольфрама образуются WF_6 (г) и, соответственно, O_2 и N_2 . Для расчета поправки на примеси использовались наиболее надежные литературные данные по теплотам сгорания примесей во фторе; отсутствующие в литературе значения $\Delta H_f^0 WN$ и $\Delta H_f^0 WN$ оценивались приближенно. Из других поправок при переходе от ΔU_B к тепловому эффекту в стандартных условиях (25° , 1 атм.) существенной оказалась только поправка для перехода от ΔU к ΔH ($\Delta nRT = -1,2$ ккал); окончательно имеем:



Найденное значение $\Delta H_f^0 WF_6(g)$ хорошо согласуется со значениями, полученными с использованием того же метода в работах ⁽⁸⁾ ($-411,5 \pm 0,4$ ккал/моль) и ⁽⁹⁾ ($-411,7 \pm 0,5$ ккал/моль), однако имеет меньшую погрешность. Методики проведения опытов в данной работе и в исследованиях ⁽⁸⁾ и ⁽⁹⁾ были несколько различными. Воспроизводимость результатов отдельных опытов составляла $\pm 0,03\%$ (постоящая работа), $\pm 0,11\%$ ⁽⁸⁾ и $\pm 0,05\%$ ⁽⁹⁾. К недостаткам работы ⁽⁹⁾ можно отнести неполные сведения о деталях экспериментов, а также необходимость введения поправки на конденсацию WF_6 , которая, по-видимому, не могла быть определена с достаточной точностью. В условиях, использованных для сжигания вольфрама в настоящей работе и в ⁽⁸⁾, вводить указанную поправку не требовалось. Данные ⁽¹⁰⁾ ($\Delta H_f^0 WF_6(g) = -416 \pm 4$ ккал/моль) являются недостаточно точными и не могут конкурировать с результатами прямых измерений указанной величины.

Результаты опытов по сжиганию вольфрама во фторе свидетельствуют о том, что сконструированная аппаратура и разработанные методики проведения измерений позволяют проводить прецизионные термохимические исследования с использованием метода фторной калориметрии.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступило
28 IX 1971

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Experimental Thermochemistry, 2, N. Y.—London, 1962, p. 114. ² J. Gillard, L. Vincent, J. Oudar, C. R., C263, № 25, 1469 (1966). ³ L. A. Bigelow, Chem. Rev., 40, 110 (1947). ⁴ G. T. Armstrong, R. S. Jessup, J. Res. of the Nat. Bur. Stand., 64A, 49 (1960). ⁵ В. С. Первов, Л. И. Ключев и др., ЖХХ, 26, 2196 (1971). ⁶ Я. А. Гуревич, В. С. Первов и др., Зав. лаб., 35, 1510 (1969). ⁷ T. G. Burke, D. F. Smith, A. H. Nielsen, J. Chem. Phys., 20, 447 (1952). ⁸ P. A. G. O'Hare, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 70, 3353 (1966). ⁹ J. Schröder, F. J. Sieben, Chem. Ber., 103, 76 (1970). ¹⁰ O. E. Myers, A. P. Brady, J. Phys. Chem., 64, 591 (1960).