

УДК 541.11+546.226'161

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Я. ЛЕОНИДОВ, В. С. ПЕРВОВ, О. М. ГАЙСИНСКАЯ, Л. И. КЛЮЕВ

ФТОРНАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ

(Представлено академиком В. П. Глушко 19 II 1973)

Энтальпия образования высшего фторида серы, $\Delta H_f^\circ(\text{SF}_6(\text{г})),$ является важной ключевой величиной в термохимии серы, однако ее значение нельзя считать вполне надежно установленным, так как литературные данные по $\Delta H_f^\circ(\text{SF}_6(\text{г}))$ не согласуются между собой.

Различными авторами получены следующие значения энтальпии образования $\text{SF}_6(\text{г})$ (в ккал/моль): $-262,0$ ⁽¹⁾, $-288,9 \pm 0,7$ ⁽²⁾, $-288,5 \pm 0,7$ ⁽³⁾, $-291,77 \pm 0,24$ ⁽⁴⁾, $-291,4$ ⁽⁵⁾. Все они найдены методом сжигания элементарной серы во фторе в калориметре. В работе ⁽¹⁾ реакция проводилась в проточном калориметре при постоянном давлении, ее результат малонадежен из-за отсутствия сведений о чистоте исходных веществ и возможности ошибок, связанных с неучтенными побочными тепловыми эффектами. Работа ⁽²⁾ изложена в очень краткой форме, многие данные, необходимые для оценки надежности ее результата, отсутствуют. Известно, что реакция проводилась при повышенном давлении фтора в стеклянном реакционном сосуде. Позднее Гросс ⁽³⁾, сообщая о тех же измерениях, приводит несколько более низкое число; причина изменения прежнего результата ⁽²⁾ остается неясной. Наиболее тщательно выполнена работа ⁽⁴⁾, где сера сжигалась во фторе в калориметрической бомбе. В ней использовались высокочистые исходные вещества и проводился детальный анализ конечных продуктов исследуемой реакции. Тем не менее объяснить заметное расхождение данных ^(2, 3) и ⁽⁴⁾ затруднительно, так как авторы этих работ являются известными специалистами в области фторной калориметрии и их данные по теплотам фторирования других веществ хорошо согласуются. В ⁽⁵⁾ было проведено три опыта по сжиганию того же образца серы, что и в ⁽⁴⁾; погрешность полученного результата не указана. Эти опыты описаны весьма кратко и их цель состояла не в уточнении величины $\Delta H_f^\circ(\text{SF}_6(\text{г})),$ а в проверке надежности использованной авторами ⁽⁵⁾ аппаратуры. Кроме того, исходный фтор в этой работе был недостаточно высокой чистоты. Таким образом, данные ⁽⁵⁾ не внесли ясности в вопрос об установлении надежного значения энтальпии образования гексафторида серы. Для решения этой задачи требовалось проведение новых экспериментальных измерений.

В настоящей работе величина энтальпии образования $\text{SF}_6(\text{г})$ была вновь определена методом сжигания элементарной серы во фторе в калориметрической бомбе.

Исходные вещества. Для опытов использовали препарат серы о. ч., содержащий следующие примеси (в вес. %): О 0,025, N 0,004, битумы 0,002, Se 0,001, Al $1 \cdot 10^{-4}$; общее количество примесей в сере не превышало 0,035%. По рентгенографическим данным препарат представлял собой ромбическую модификацию серы. Анализ серы на кислород был проведен методом нейтронной активации. Фтор, использованный для калориметрических определений, имел чистоту 99,77% и содержал

0,13% O_2 и 0,10% N_2 . Анализ фтора выполнялся ртутным методом ⁽⁶⁾; состав примесей устанавливался масс-спектрометрически.

Аппаратура и методика. Калориметрические измерения проводились в водяном калориметре с изотермической оболочкой. Подъем температуры ($\sim 0,6^\circ$) измерялся медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему. Температурная чувствительность схемы была $4 \cdot 10^{-5}^\circ C$. Тепловое значение калориметра (~ 2600 кал/град) определялось с точностью $\pm 0,05\%$ сжиганием в кислороде эталонной бензойной кислоты. Начальная температура во всех опытах составляла $24,75^\circ$.

Поскольку сера относится к веществам, самопроизвольно воспламеняющимся во фторе, она сжигалась в двухкамерной калориметрической

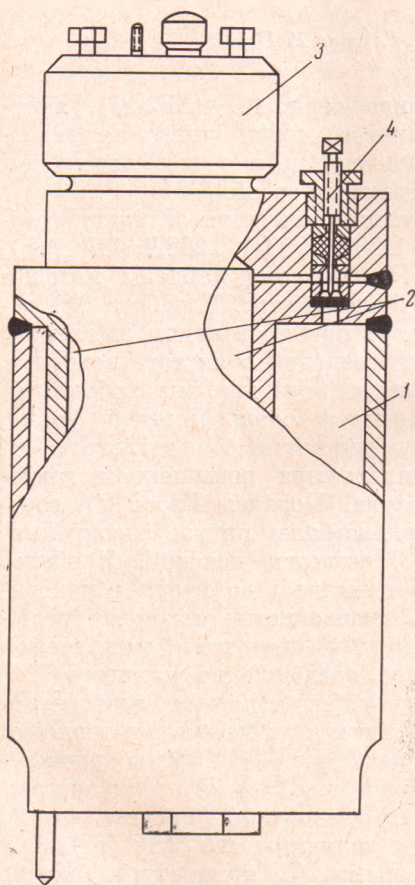


Рис. 1. Двухкамерная калориметрическая бомба для сжигания веществ во фторе. Обозначения в тексте

бомбе, изготовленной из монель-металла. Наличие в бомбе двух камер позволяло до необходимого момента избежать контакта исследуемого вещества с фтором. Основные детали бомбы представлены на рис. 1. Объем камеры для фтора (1) 300 см^3 , объем реакционной камеры (2), куда помещалась сера, составлял 150 см^3 . Последняя снабжена крышкой (3); для герметизации камеры (2) использовалась прокладка из фторопласта. Каждая из камер была снабжена вентилем иглочатого типа (на рисунке не показано). Для соединения объемов камер служило специальное перепускное устройство (4) с разрывной медной мембраной.

Перед впуском в бомбу фтора она эвакуировалась до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. До начала опытов бомба подвергалась тщательной пассивации; при этом она выдерживалась длительное время под давлением фтора, после чего проводились «холостые» сжигания во фторе серы. Из-за гигроскопичности защитного слоя фторидов, образующегося на поверхности бомбы при пассивации, все последующие операции с открытой бомбой производились только в сухой камере. Навеска серы ($\sim 0,18$ г) помещалась в бомбе на диске из монель-металла, вес диска 16 г. Начальное давление фтора после разрушения мембраны, разделяющей обе камеры, составляло 2,9 атм. Реакция серы с фтором протекала полностью, никаких следов недогоревшей серы не на-

блюдалось. Внешний вид поверхности диска, которая была полпрованана, и его вес после опытов практически не изменялись. Постоянство веса отдельных внутренних деталей бомбы до и после калориметрических опытов в пределах $0,03$ – $0,04$ мг подтвердило отсутствие искажения результатов за счет взаимодействия материала бомбы с фтором. После отделения газообразных продуктов исследуемой реакции от избыточного фтора они подвергались и.к. спектральному анализу. На спектрограмме были обнаружены только линии, относящиеся к SF_6 ⁽⁷⁾. Следовательно, образования в качестве побочных продуктов SF_4 , S_2F_{10} , а также оксифторидов серы не происходило. Фтор, отделенный от гексафторида серы, повторно

анализировался ртутным методом. Постоянство состава непоглощенного ртутью газового остатка служило дополнительным подтверждением отсутствия побочных взаимодействий за счет примесей, содержащихся в исходном фторе.

Для определения величины поправки на тепловой эффект введения фтора в пустую реакционную камеру были проведены специальные калориметрические опыты. Они выполнялись обычным образом с той лишь разницей, что навеска серы в бомбу не помещалась. Определяемая поправка складывалась из двух частей — энергии расширения сжатого фтора и энергии его взаимодействия с незначительным количеством посторонних веществ, которые могли быть адсорбированы на стенках реакционной камеры. По результатам 3 опытов она найдена равной $5,0 \pm 0,4$ кал; погрешность выражена 95% доверительным интервалом. Величина этой поправки составляла около 0,3% от общего количества тепла, выделяющегося в бомбе в опыте по фторированию серы.

Результаты опытов. На основании данных семи опытов вычислено среднее значение теплоты сгорания препарата серы во фторе в условиях сжигания в бомбе $\Delta U_v = -9038,1 \pm 7,3$ кал/г. Приведенная погрешность вычислена по формуле $\sigma = \pm t \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$, где t — коэффициент Стьюдента для серии из n опытов и 95% доверительного интервала; $\Sigma \Delta^2$ — сумма квадратов отклонений отдельных результатов от среднего арифметического.

Для вычисления теплоты сгорания чистой серы во фторе в стандартных условиях к найденному значению ΔU_v вводились поправки на примеси, $-1,6 \pm 0,4$ кал/г, и на изменение внутренней энергии газов с давлением, $-0,6$ кал/г (поправка Уошберна). Для реакции S (к., ромбич.) $+ 3F_2(g) = SF_6(g)$ найдено: $\Delta U_{298,15}^0 = -9040,3$ кал/г S.

При расчете поправки на примеси сделаны следующие предположения: 1) кислород присутствует в препарате в виде H_2O , при взаимодействии которой с фтором образуются O_2 и HF ⁽⁴⁾; 2) азот находится в свободном состоянии и в реакцию с фтором не вступает; 3) примесь битумов состоит из 75% углерода и 25% водорода ⁽⁸⁾, сгорающих во фторе с образованием CF_4 и HF ; 4) Se и Al присутствуют в препарате в свободном состоянии и сгорают во фторе с образованием SeF_6 и AlF_3 . Для расчета этой поправки использовались наиболее надежные данные по теплотам сгорания примесей во фторе ^(4, 9). Погрешность значения поправки на примеси оценена с учетом неопределенности принятых предположений о состоянии примесей и неточности данных анализа исходного препарата серы.

Значение коэффициентов $(\partial U / \partial p)_T$ и μ (в уравнении $pV/RT = 1 - \mu p$) для фтора и смеси F_2 и SF_6 , необходимые для вычисления поправки Уошберна, были заимствованы из работы ⁽⁴⁾.

После введения поправки для перехода от ΔU к ΔH окончательно получаем: $\Delta H_{f, 298,15}^0(SF_6(g)) = -291,1 \pm 0,3$ ккал/моль, что соответствует $-1218,0 \pm 1,3$ кдж/моль (ат. вес $S = 32,064$; 1 кал = 4,1840 дж). При расчете погрешности конечного результата учтены вклады от всех известных источников ошибок (воспроизводимость данных опытов по сжиганию серы во фторе, ошибка калибровочных опытов, неточность расчета различных поправок и т. д.).

Обсуждение результатов. Найденное значение стандартной энтальпии образования гексафторида серы оказалось близким к результату ⁽⁴⁾ и заметно отличающимся от данных ^(2, 3). Поскольку в настоящем исследовании, как и в работе ⁽⁴⁾, использовались высокочистые исходные вещества и проводился тщательный контроль за составом конечных продуктов, данные ^(2, 3) можно считать недостаточно точными.

Сравнивая данные ⁽⁴⁾ и настоящей работы (расхождение 0,7 ккал/моль), можно указать, что давление фтора и величины навесок серы в

опытах, проведенных в ⁽⁴⁾, были в несколько раз выше, чем в наших опытах. Снижение давления фтора и навесок серы, а следовательно, температуры в зоне реакции позволило уменьшить вероятность искажения результатов за счет побочных тепловых эффектов, обусловленных высокой агрессивностью фтора. Не исключено, что этим объясняется небольшое завышение результата ⁽⁴⁾ по сравнению с данными настоящего исследования. Отметим, что в работе ⁽⁵⁾ было также получено несколько более низкое число, хотя в ней сжигался тот же образец серы, что и в ⁽⁴⁾. Содержание примесей в препаратах серы, использованных в данной работе и в ⁽⁴⁾, было весьма малым и поэтому неточность расчета поправок на примеси не могла в заметной степени повлиять на конечные результаты.

Наконец, в данной работе было выполнено несколько калориметрических опытов по сжиганию во фторе серы, полученной в результате дополнительной очистки прежнего образца методом отгонки примесей в вакууме ⁽⁸⁾. Результаты этих опытов практически не отличались от данных экспериментов, полученных с прежним препаратом серы. Это подтверждает высокую чистоту исходного образца серы, использованного для калориметрических измерений.

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

Поступило
30 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. M. Yost, W. N. Claussen, J. Am. Chem. Soc., **55**, 885 (1933). ² P. Gross, C. Hayman, D. L. Levi, 17th Intern. Congr. Pure Appl. Chem., Abstr., **1**, 90 (1959). ³ P. Gross, Bull. Chem. Thermodynamics, № 3, 14 (1960). ⁴ P. A. G. O'Hare, J. L. Settle, W. H. Hubbard, Trans. Farad. Soc., **62**, 558 (1966). ⁵ J. Schröder, F. I. Sieben, Chem. Ber., **103**, 76 (1970). ⁶ В. С. Первов, Л. И. Ключев и др., ЖАХ, **26**, 2496 (1971). ⁷ C. W. F. T. Pistorius, J. Chem. Phys., **29**, 1328 (1958). ⁸ Природная сера, Под ред. М. А. Менковского, М., 1972. ⁹ Термические константы веществ, в. 1—5, Изд. АН СССР, 1965—1971.

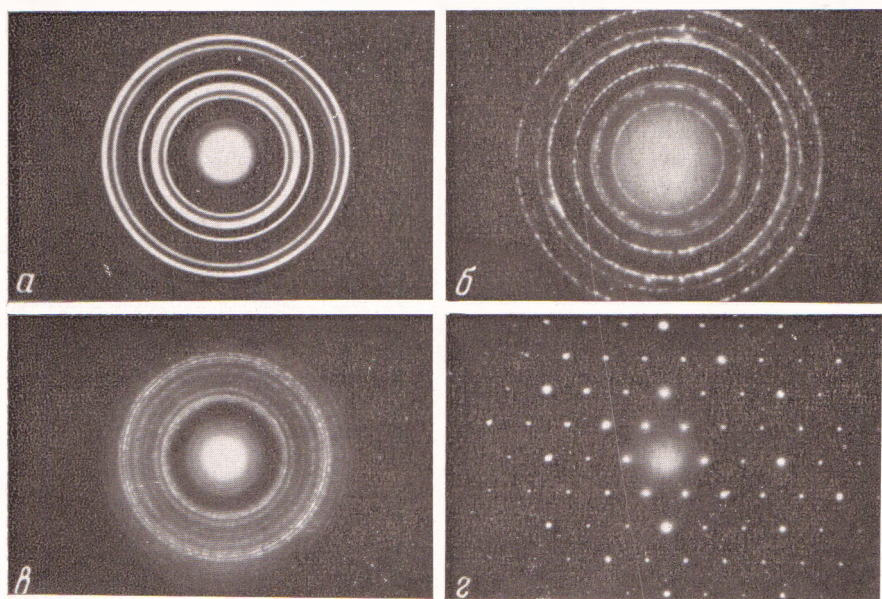


Рис. 1. Микроэлектронogramмы продуктов коррозии железа: *a* — Fe_3O_4 ; *б* — $\gamma\text{-FeOOH}$; *в* — $\alpha\text{-FeOOH}$; *г* — $\delta\text{-FeOOH}$ (плоскость 001)