

УДК 541.49:546.284'161

**О. В. Сахаров, В. О. Гельмбольдт, А. А. Еннан**

Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища та людини при Одеському національному університеті ім. І. І. Мечникова, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65026, Україна

**КАЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСУ  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$** 

У розвиток систематичних досліджень термохімічних перетворень комплексів тетрафториду кремнію методом калориметрії оцінено теплоту утворення  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  ( $= -129,7 \pm 1,1$  кДж/моль).

**Ключевые слова:** калориметрия, тетрафторид кремния, аммиак, комплекс

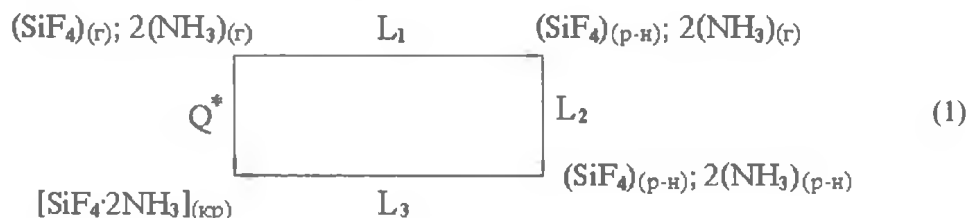
Інтерес до різних аспектів хімії комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  зв'язан з можливістю його використання в технологіях утилізації тетрафториду кремнію (основного фторвмістовного компонента у газах, що відходять при виробництві фосфорних добрив) з отриманням алкоксисиланів та кремнійазотистих полімерних матеріалів з цінними фізико-хімічними властивостями [1]. Раніше автори [2, 3] із застосуванням методу тензиметрії визначили термодинамічні характеристики реакції розкладу комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , виходячи зі схеми:



причому значення ентальпії розкладу склали 228,2 і  $220,3 \pm 7,9$  кДж/моль відповідно. Дане повідомлення присвячено визначенню ентальпії утворення комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  методом калориметрії.

Комплекс  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  синтезували за методикою [4]. Ентальпію утворення комплексу обраховували на засадах теплот його розчину у  $2\text{N HCl}$  при 298,15 К [5], що визначались калориметричним методом. Дослідження проводили у ізопериметричному калориметрі, конструкція якого була подібною до [6]. Змінювання величини опору термістора реєстрували цифровим омметром ШЦ-34; запис результатів експерименту проводили за допомогою цифро-друкуючого пристрою. Відносна похибка вимірювання інтегральної теплоти розчину хлориду калію у воді при 298,15 К, що одержана порівнянням експериментально знайденого значення зі стандартною величиною [7], складає не більш 1 %. Для прикладу в табл. 1 наведені результати вимірювання інтегральної теплоти розчину (Q) хлориду калію у воді.

Теплоту утворення ( $Q^*$ ) комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  зі складових компонентів у їх агрегатному стані при температурі досліду визначали за циклом Габера.



Таблиця 1

Результати вимірювання інтегральної теплоти розчину хлориду калію у воді ( $298,15 \pm 0,01 \text{ K}$ )

№№ п/п	Маса наважки, г	$Q_i$ , Дж/моль	$\bar{Q}$ , середнє арифметич.	$\Delta Q_i = Q_i - \bar{Q}$	$(\Delta Q_i)^2$	S	$\varepsilon$
1	1,1116	17674		18	324		
2	1,1242	17696		4	16		
3	1,5612	17725	17692	33	1089	9,2	24
4	1,1324	17706		14	196		
5	1,2535	17687		5	25		
6	0,9459	17662		30	900		

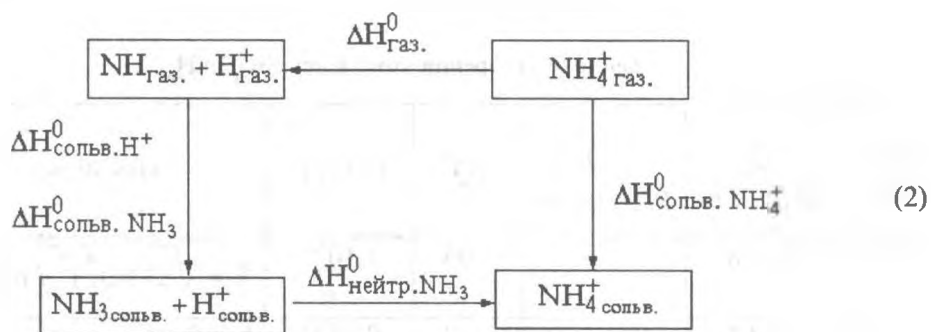
Звідси

$$Q^* = L_1 + 2L_2 - L_3,$$

де  $L_1, L_2, L_3$  – теплоти розчину  $\text{SiF}_4, \text{NH}_3, \text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  у  $2\text{N HCl}$  відповідно.

Експериментальне визначення теплот розчину  $\text{SiF}_4$  та  $\text{NH}_3$  ускладнено причинами методичного характеру, тому для їх знаходження були використані результати розрахункових методів.

Розрахована величина теплоти розчину  $\text{SiF}_4$  у  $2\text{N HCl}$  дорівнює  $-95,31 \pm 2,43$  кДж/моль [8]. Тепловий ефект процесу розчину аміаку у  $2\text{N HCl}$ , беручи до уваги велике розбавлення та ступінь дисоціації  $\text{NH}_4\text{Cl}$  у водному розчині ( $\alpha = 0,961$  [9]), розраховували відповідно з циклом [10]:



З чого

$$\Delta H_{\text{сольв. NH}_3}^0 = -\Delta H_{\text{нейтр. NH}_3}^0 + \Delta H_{\text{сольв. NH}_4^+}^0 - (\Delta H_{\text{газ.}}^0 + \Delta H_{\text{сольв. H}^+}^0),$$

де  $\Delta H_{\text{газ}}^0$  – ентальпія дисоціації іона амонію в газовій фазі, яка дорівнює 869,02 кДж/моль [10]; фізичний зміст інших величин зрозуміло з наведеної вище схеми, а при розрахунках були використані наступні значення (кДж/моль):

$$\Delta H_{\text{нейтр. NH}_3}^0 = -52,63 [10],$$

$$\Delta H_{\text{сольв. H}^+}^0 = -1107,88 [11],$$

$$\Delta H_{\text{сольв. NH}_4^+}^0 = -326,14 [10].$$

Розрахована величина  $\Delta H_{\text{сольв. NH}_3}^0$  дорівнює – 34,65 кДж/моль.

Результати визначення теплового ефекту розчину комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  у  $2\text{N HCl}$  при 298,15 К наведені в табл.2.

Таблиця 2

Теплота розчину комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  у  $2\text{N HCl}$  при 298,15 К

Наважка, г	$\Delta R$ , Ом	$-L_i$ , кДж/моль	$-L_{\text{серед.}}$ , кДж/моль
0,6523	17,6	35,93	
0,4990	13,4	35,00	
0,3818	8,4	33,63	34,88
0,6150	16,5	35,41	
0,4587	12,3	34,45	

Результати розрахунку (у відповідності з термодинамічним циклом (1)) теплоти утворення ( $Q^*$ ) комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  в його агрегатному стані при температурі 298,15 К наведені в табл.3.

Таблиця 3

Теплота утворення комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ 

№ п/п	$-Q_i^*$ кДж/моль	$-\bar{Q}_i^*$ кДж/моль	$\Delta Q_i^*$	$(\Delta Q_i^*)^2$	Примітка [12]
1	128,68		1,05	1,1025	$S = \sqrt{\Sigma(\Delta Q_i^*)^2 / n(n-1)}$
2	129,61		0,12	0,0144	$S = 0,40$
3	130,98	129,73	1,25	1,5625	
4	129,20		0,53	0,2809	$\varepsilon = t_\alpha \cdot S = 2,78 \cdot 0,4 = 1,11$
5	130,16		0,43	0,1849	

$S$  – середнє квадратичне відхилення;  
 $\varepsilon$  – довірчий інтервал;  
 $t_\alpha$  – коефіцієнт Ст'юдента при  $\alpha = 0,95$ ;

$n$  – число визначень.

Оскільки обидва вихідні компоненти ( $\text{NH}_3$  і  $\text{SiF}_4$ ) газоподібні, теплота утворення  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , що знайдена, є ентальпією утворення комплексу ( $\Delta H_{\text{утв}}^0$ ) у твердому агрегатному стані і містить в собі як енергію зв'язку Si–N, так і енергію кристалічної ґратки.

Таким чином, ентальпія утворення комплексу  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , що розрахована, дорівнює  $(-129,7 \pm 1,1)$  кДж/моль.

Привертає до себе увагу суттєва розбіжність у величинах ентальпії утворення та розкладу комплексу, що визначені калориметричним і тензіметричним методами відповідно. Відзначимо, що наведена вище схема (1) термічного розкладу комплексу на вихідні газоподібні компоненти, що покладена в основу аналізу результатів тензіметричних вимірювань [2, 3], не підтверджується спостереженнями про термічні перетворення  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  [13, 14], які протікають з утворенням полімерних продуктів з ковалентними зв'язками Si–N і гексафторосилікату амонію. В цьому зв'язку виникає питання про коректність інтерпретації даних [2, 3], так що остаточне вирішення проблеми узгодження результатів [2, 3] та цієї роботи потребує залучення даних додаткових термохімічних експериментів.

## Література

1. Эннан А. А., Гаврилова Л. А., Гельмбольдт В. О. Дегидрофторирование комплексов тетрафторида кремния с азот- и кислородсодержащими донорными лигандами // *Успехи химии*. — 1986. — Т. 55. — № 9. — С. 1480-1494.
2. Aylett B. J., Ellis I. A., Porritt C. J. Tetrafluoro-silane-Amine Adducts: Stoichiometry, Thermodynamics of Dissociation, Stability and Hydrolysis // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* — 1972. — № 18. — P. 1953-1958.
3. Miller D. B., Sisler H. H. Observations on the addition compound of silicon tetrafluoride and ammonia // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1955. — V. 77. — № 19. — P. 4498-5000.
4. Сахаров А. В., Суховерхов В. Ф., Эннан А. А., Гаврилова Л. А. ИК спектроскопические характеристики аддукта тетрафторида кремния с аммиаком // *Журн. неорганической химии*. — 1986. — Т. 31. — № 8. — С. 1976-1979.
5. Аблов А. В., Конунова-Фрид Ц. Б., Палкин В. А. Теплоты присоединения анилина и его производных к хлористому кобальту // *Журн. неорганической химии*. — 1960. — Т. 5. — № 7. — С. 1544-1550.
6. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. *Термохимия*. Т. 2. — М., 1966. — 434 с.
7. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. — Л., 1976. — С. 328.
8. Эннан А. А., Конунова Ц. Б., Никитин В. И. Теплота растворения четырехфтористого кремния в  $2\text{N HCl}$  // *Журн. физич. химии*. — 1976. — Т. 50. — № 11. — С. 2988.
9. Измайлов Н. А. *Электрохимия растворов*. — М., 1976. — 488 с.
10. Шарнин В. А., Шорманов В. А., Крестов Г. А., Пухов С. Н. Термодинамика кислотной диссоциации иона аммония в водных растворах ацетона // *Журн. неорганической химии*. — 1981. — Т. 26. — № 1. — С. 24-29.
11. Шарнин В. А., Шорманов В. А., Крестов Г. А. Термохимическое исследование сольватации в водных растворах хлорной кислоты // *Журн. физич. химии*. — 1979. — Т. 53. — № 3. — С. 600-604.
12. Алексеев Р. И., Коровин Ю. И. *Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа*. — М., 1972. — 72 с.
13. Сахаров А. В., Гельмбольдт В. О., Суховерхов В. Ф., Эннан А. А. Термохимические превращения комплекса  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  // *Журн. неорганической химии*. — 1989. — Т. 34. — № 2. — С. 332-336.
14. Porritt C. J. Self dehydrofluorination of tetrafluorosilane-amines adducts to give silicon-nitrogen polymers // *Chem. and Ind.* — 1974. — № 14. — P. 574-575.

**Сахаров А. В., Гельмбольдт В. О., Эннан А. А.**

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека  
при Одесском национальном университете им. И. И. Мечникова

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ  
ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$**

**Резюме**

В развитие систематических исследований термохимических превращений комплексов тетрафторида кремния методом калориметрии оценена теплота образования  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  ( $\Delta H_f^0 = -129,7 \pm 1,1$  кДж/моль).

**Ключевые слова:** калориметрия, тетрафторид кремния, аммиак, комплекс

**Sakharov A.V., Gel'mbol'dt V.O., Ennan A.A.**

Physical-Chemical Institute of Environment and Human Being Protection  
at the Odessa National University

**CALORIMETRIC DEFINITION OF ENTHALPY OF FORMATION  
OF COMPLEX  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$**

**Summary**

During systematic investigations of the silicon tetrafluoride complexes thermochemical characteristics the heat of formation of the  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  was estimated by the calorimetric method ( $\Delta H_f^0 = -129,7 \pm 1,1$  kJ/mol).

**Key words:** calorimetry, silicon tetrafluoride, ammonia, complex