

УДК 546.16 : 541.11

## УСПЕХИ ФТОРНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

*B. С. Первов, Н. С. Николаев*

Рассмотрены общие аспекты развития новой области термохимии — калориметрии реакций фторирования. Реакционная способность фтора определяющая его преимущества перед другими реагентами, одновременно создает ряд препятствий при проведении термохимического эксперимента. Обобщение и рассмотрение методических особенностей фторной калориметрии проведены на основе систематизации конкретных термохимических исследований, выполненных с помощью наиболее распространенной и универсальной разновидности этого метода — калориметрии реакций с фтором в бомбе. Показаны пути ее развития и возможности применения. Описаны основные экспериментальные приемы и аппаратура.

Библиография — 86 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	640
II. Особенности метода сожжения веществ во фторе в калориметрической бомбе . . . . .	643
III. Анализ фтора . . . . .	645
IV. Аппаратура . . . . .	647
V. Методики сожжения исследуемых веществ . . . . .	651
VI. Заключение . . . . .	657

## I. ВВЕДЕНИЕ

Метод, называемый «фторной калориметрией», включает две основные разновидности, различающиеся в части калориметрических измерений. Первая разновидность — сожжение веществ во фторе в калориметрической бомбе (*«fluorine bomb calorimetry»*) — является последним и наиболее значительным результатом развития фундаментального термохимического метода бомбовой калориметрии. Вторая — сожжение во фторе в пламени в специальном проточном калориметре (*«fluorine flame calorimetry»*) — имеет более ограниченные возможности, так как предполагает исследование лишь газообразных веществ.

Под термином «фторная калориметрия» понимают термохимические исследования реакций фторирования, но не только элементарным фтором. Замена фтора на некоторые его соединения, обладающие сравнимой с фтором окислительной способностью (фториды благородных газов, фториды кислорода, галогенофториды), не изменяют сущности метода, а лишь дополняют его.

Первые попытки термохимических исследований реакций с фтором относятся к 30-м годам<sup>1</sup>, но аналогичные работы на прецизионном уровне определения теплот реакций начали развиваться лишь примерно с 1960 г. В 1959 г. Гросс<sup>2</sup> (Институт Фулмера, Англия) доложил результаты калориметрических измерений теплот образования SF<sub>6</sub>(г) и TiF<sub>4</sub>(кр), полученные при сожжении серы и титана на фторе в специальной стеклянной бомбе. Решающий вклад в разработку метода «фторной» бомбы внесли Хаббард с сотр.<sup>3</sup> (Аргонская национальная лаборатория, США) и Армстронг с сотр.<sup>4</sup> (Национальное бюро стандартов, США), обосновавшие прецизионность метода, разработавшие более универсальную

аппаратуру и предложившие ряд методик сожжения веществ. Одновременно Армстронг развел и успешно использовал метод «*fluorine flame calorimetry*»<sup>4</sup>.

В Советском Союзе метод калориметрии реакций с фтором в бомбе начал развиваться с 1967 г. (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Институт высоких температур АН СССР).

В то время как метод сожжения веществ во фторе в бомбе успешно используется в нескольких лабораториях США, Англии, ФРГ, Франции и Советского Союза, работы, выполненные методом сожжения во фторных пламенах, принадлежат лишь одной лаборатории мира (НВС США). Ограничность применения и отсутствие собственного опыта являются причинами, в связи с которыми мы не рассматриваем метод фторной калориметрии реакций в пламенах в настоящем обзоре.

Сейчас уже нет сомнений в том, что фторная калориметрия открывает новые возможности экспериментальной термохимии, позволяя исследовать теплоты реакций с участием таких веществ, которые вследствие своей химической инертности или по другим причинам не могли быть достаточно подробно изучены другими методами. С термохимической точки зрения реакции с участием фтора предпочтительны окислению кислородом из-за более высокой окислительной способности элементарного фтора. Они более экзотермичны и легче осуществляются в условиях калориметрического эксперимента. Фторидам присуща большая определенность состава, нежели окислы. В подавляющем большинстве случаев при сожжении веществ в бомбе при повышенном давлении фтора образуются высшие фториды; в то же время при калориметрических сожжениях в кислороде из-за образования защитных (кристаллических или стеклообразных) окисных пленок и диффузационного характера окисления часто получают продукты неопределенного состава (смеси окислов или фазы переменного состава), что резко снижает точность результата при исследовании соединений, включающих кремний, бор, германий и некоторые многовалентные переходные элементы.

Фториды — более «низкотемпературные» соединения, чем окислы.

Большинство высших фторидов при стандартной температуре имеет значительную упругость пара. Получение в калориметрической бомбе газообразных или возгонянных продуктов облегчает их идентификацию и анализ.

По изложенным выше причинам только методами фторной калориметрии удалось впервые получить надежные значения стандартных теплот образования ряда веществ. Точное измерение теплот образования фторидов прямым (реакция элемента с фтором) термохимическим методом имеет большое самостоятельное значение, определяемое их важной ролью в химии, химической технологии и промышленности.

Исследованные к настоящему времени методами фторной калориметрии вещества перечислены в таблице. Из таблицы видно, что сожжение веществ во фторе в калориметрической бомбе является основной разновидностью метода фторной калориметрии и успешно применяется для получения точных значений теплот образования высших и низших фторидов, окислов, тугоплавких и некоторых других соединений. Исключая фториды, основное место в исследованиях этим методом занимают соединения с кремнием ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ), бором (бориды  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), германием ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeS}$ ), т. е. соединения, изучение которых методом сожжения в кислороде вызывает указанные выше трудности. Следует обратить внимание на возможность развития метода сожжения в бомбе в направлении использования других фторирующих агентов.

**Вещества, теплоты образования которых исследованы  
методом фторной калориметрии \***

№ № пп	Вещество	Ссылки на литературу	Примеч- ние	№ № пп	Вещество	Ссылки на литерату- ру	Примечание				
Реакции с фтором в калориметрической бомбе											
1	SF <sub>6</sub> (г.)	2, 5, 6, 7		35	AlB <sub>2</sub> ; AlB <sub>12</sub>	48	реакции с				
2	TiF <sub>4</sub> (кр.)	2, 8	синтез из элементов	36	BN	15, 49	тугоплавки- ми соедине- ниями				
3	ZrF <sub>4</sub> (кр.)	9		37	ZrB <sub>2</sub> ; HfB <sub>2</sub>	50					
4	MoF <sub>6</sub> (г.)	10		38	NbB <sub>2</sub> ; TaB <sub>2</sub>	51					
5	BF <sub>3</sub> (г.)	11, 12, 13, 14, 15		39	B <sub>4</sub> C	52					
6	HfF <sub>4</sub> (кр.)	8		40	UB <sub>2</sub>	53					
7	UF <sub>6</sub> (г.); UF <sub>6</sub> (кр.)	16, 17		41	BP	36					
8	SiF <sub>4</sub> (г.)	18		42	SiC	54					
9	CdF <sub>2</sub> (кр.)	19		43	GeS	55					
10	HF (ж.)	20		44	MoS <sub>2</sub>	56					
11	ZnF <sub>2</sub> (кр.)	21		45	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ; GaN	57					
12	MgF <sub>2</sub> (кр.)	22		46	W <sub>2</sub> B	58					
13	AlF <sub>3</sub> (кр.)	23, 24		47	NSF <sub>3</sub> (г.)	59	другие соединения				
14	NbF <sub>5</sub> (кр.), TaF <sub>5</sub> (кр.)	25		Реакции с другими фторокислителями в калориметрич. бомбе							
15	YF <sub>3</sub> (кр.)	26		48	OF <sub>2</sub> (г.)	60, 61	Реакция с H <sub>2</sub>				
16	BeF <sub>2</sub> (кр.)	27, 28		49	NF <sub>3</sub> (г.)	62	Реакция с элементарной серой				
17	RuF <sub>5</sub> (кр.)	29		50	ClF (г.); ClF <sub>3</sub> (г.); ClF <sub>5</sub> (г.)	63	Реакция с H <sub>2</sub>				
18	AsF <sub>5</sub> (г.)	30		51	ClF <sub>5</sub> (ж.)	63, 64					
19	SeF <sub>6</sub> (г.), TeF <sub>6</sub> (г.)	5		52	XeF <sub>2</sub> (кр.); XeF <sub>4</sub> (кр.), XeF <sub>6</sub> (кр.)	64	To же				
20	WF <sub>6</sub> (г.)	31, 6, 32, 33				65	Реакция с PF <sub>3</sub>				
21	PF <sub>5</sub> (г.)	34, 35, 36									
22	NiF <sub>2</sub> (кр.)	37		Реакции в пламенах в калориметре проточного типа							
23	CF <sub>4</sub> (г.)	38, 39, 40		53	HF (г.)	4	Реакция фтора с H <sub>2</sub> и NH <sub>3</sub>				
24	GeF <sub>4</sub> (г.)	41, 42, 43		54	OF <sub>2</sub> (г.), HF (p-p)	66	Реакции с H <sub>2</sub> с после- дующим растворением в воде				
25	VF <sub>5</sub> (кр.)	44		55	ClF <sub>3</sub> (г.),	67					
26	CuF <sub>2</sub> (кр.)	33		56	ClF (г.), ClF <sub>5</sub> (г.)	67, 68	To же				
27	<sup>1/n</sup> (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> (кр.)	23, 38, 40	сожже- ние низ- ших фто- ридов до соответст- вующих высших								
28	UF <sub>3</sub> (кр.); UF <sub>4</sub> (кр.)	17									
29	GeF <sub>2</sub> (кр.)	45									
30	WF <sub>5</sub> (кр.)	6									
31	PF <sub>3</sub> (г.)	46									
32	SiO <sub>2</sub> (кр.)	18	реакции окислов с фтором								
33	GeO <sub>2</sub> (кр.)	41									
34	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	47									

\* Порядок расположения веществ внутри групп соответствует хронологии появления соответствующих (первых) исследований. Разделение на группы поясняется в примечаниях.

Можно ожидать, что замена фтора на такие его соединения, как фториды благородных газов, в ряде случаев обеспечит ряд преимуществ. Однако для их реализации необходимо проведение специальных исследований (в частности, точные определения теплот образование этих фторидов, разработка методик сожжения веществ и анализа продуктов

тов сгорания). Метод калориметрии реакций в пламенах эффективен для определения теплот образования некоторых реакционноспособных газообразных фторидов.

## II. ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА СОЖЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ВО ФТОРЕ В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ

Высокая реакционная способность фтора и фторидов является причиной различных побочных взаимодействий, приводящих к систематическим ошибкам при определении теплот исследуемых реакций. Методические задачи, решение которых позволяет избежать или, по крайней мере, количественно учесть степень протекания побочных реакций, составляют главные особенности метода фторной калориметрии. Рассмотрим их подробнее для случая сожжения веществ во фторе в калориметрической бомбе.

Очевидно, одной из основных является задача исключения побочных реакций с участием фтора. Фтор, находящийся в калориметрической бомбе при повышенном давлении, может взаимодействовать с материалами бомбы. Коррозия аппаратуры при измерениях в некоторых случаях представляет собой существенную проблему\*. Путем соответствующего подбора материалов и методов их пассивации, учета специальных требований к конструированию и эксплуатации калориметрических бомб, в большинстве случаев удается снизить уровень их коррозии до предела, когда она практически не влияет на точность получаемого результата (тепловой эффект коррозионных взаимодействий составляет  $<0,01\%$  от теплового эффекта исследуемой реакции<sup>10, 11</sup>). Существенная коррозия остальной аппаратуры (подводящие трубопроводы, вентили, емкости) при работе со фтором также недопустима, так как при взаимодействии фтора с окисленной металлической поверхностью он загрязняется кислородом и другими примесями. С другой стороны, необходимо считаться с тем, что металлические поверхности покрыты фторидными пассивирующими пленками, которые обладают значительной адсорбционной способностью и склонностью к гидролизу. Наличие фторидной пассивирующей пленки на внутренних стенках калориметрической бомбы может быть причиной взаимодействия с продуктами исследуемой реакции.

Исследуемое вещество иногда может вступать в реакцию с фтором в бомбе до начала главного периода калориметрического опыта. Прoverка отсутствия такого взаимодействия и, в случае необходимости, применение специальных двухкамерных бомб или других способов изоляции реагентов являются необходимыми элементами подготовки термохимического эксперимента. Легко заметить, что все перечисленное в той или иной степени связано с вопросами аппаратуры. Точные измерения теплот реакций фторирования предполагают наличие специального оборудования для работы с фтором, выполненного из ограниченного числа наиболее устойчивых к фтору материалов с учетом особых требований к его эксплуатации.

Рассмотрим далее возможность протекания побочных реакций с примесями в используемом при калориметрических сожжениях фторе. При

\* В работах<sup>66, 68</sup>, выполненных методом калориметрии реакций во фторных пламенах в результаты измерений пришлось вводить поправку, учитывающую коррозию аппаратуры в  $OF_2$  и  $ClF_3$ . В случае  $ClF_3^{68}$  эта поправка составила 0,33% к измеренному тепловому эффекту реакции  $ClF_3 + H_2$  и была наибольшей по величине.

анализе термохимических работ, выполненных методом сожжения веществ во фторе в калориметрической бомбе, видно, что чистота применяемого в них фтора различна и колеблется в пределах 99,0—99,99 об.% F<sub>2</sub>. Авторы ранних<sup>9, 10, 35</sup> работ, как правило, прибегали к очистке фтора методом низкотемпературной дистилляции<sup>69</sup>. В результате весьма трудоемких операций с помощью дистилляционной установки в лабораторных условиях им удавалось получить весьма чистый фтор, содержащий в качестве примесей лишь сорые доли процента кислорода и азота<sup>9</sup>.

В то же время Домальски и Армстронг<sup>23</sup> при определении теплоты образования AlF<sub>3</sub> применяли фтор, содержащий 1 об.% примесей (0,9% O<sub>2</sub>; 0,08% N<sub>2</sub>; 0,01% CO<sub>2</sub>; следы SiF<sub>4</sub>, HF, фторуглеродов). Позднее те же авторы<sup>70</sup> привели подробные сведения о содержании примесей в двух других образцах коммерческого фтора (99,40 об.% F<sub>2</sub> и 99,79 об.% F<sub>2</sub>), использованных ими при калориметрических сожжениях боридов алюминия и графита. Таким образом, при исследовании методом фторной калориметрии применяют как специально приготовленный высокочистый фтор, так и фтор коммерческой чистоты. Тенденция к применению последнего зависит от прогресса промышленной технологии, уровень которой в настоящее время позволяет получать фтор с чистотой более 99,5%. Однако, спектр примесей в коммерческом фторе такой чистоты не является постоянным и зависит от многих факторов, включающих качество исходного сырья и особенности технологии. В связи с этим возникает вопрос о степени участия тех или иных примесей в побочных взаимодействиях при калориметрическом эксперименте.

По данным<sup>69, 70, 71, 72</sup> к примесям, обычно присутствующим во фторе, относятся O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HF, фториды кислорода, фторуглероды, CO<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и Ar. По результатам анализов нескольких образцов коммерческого фтора, приведенных в работах<sup>68, 69</sup>, можно полагать, что превалирующими компонентами являются O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>. Так, содержание указанных компонентов во фторе, содержащем 0,60 и 0,21 об.% примесей составило >98 отн. %<sup>70</sup>. Хотя наиболее реакционноспособные примеси — фториды кислорода и фтористый водород — не относятся к числу основных, нельзя считать, что их малое содержание является гарантией отсутствия побочных реакций, вероятность которых зависит также и от химических свойств исследуемого вещества. Так, например, по данным<sup>32</sup> при использовании фтора, содержащего ~1 об.% примеси кислорода, исследуемое вещество (вольфрам) самопроизвольно реагировало с фтором в бомбе. При понижении концентрации кислорода до 0,1 об.% самопроизвольной реакции не наблюдалось. Очевидно, аналогичный эффект возможен под влиянием и других примесей, присутствующих во фторе, и в каждом конкретном случае может проявляться в различной степени.

Таким образом, требуемый уровень чистоты исходного фтора может варьировать в зависимости от состава примесей и объекта исследования. По-видимому, недостаточно располагать фтором высокой чистоты, необходимо с возможно большей точностью определить, какие примеси и в каком количестве в нем присутствуют и как изменяется их количество после проведения калориметрического эксперимента\*. Этот вывод предполагает необходимость существования методики достаточно точного

\* Наряду с определением содержания примесей во фторе до и после калориметрического сожжения применяется другой метод, заключающийся в проведении специальных экспериментов для доказательства отсутствия взаимодействия исследуемого вещества с тем или иным компонентом примесей. Так, в работе<sup>23</sup> при калориметрическом сожжении алюминия во фторе, содержащем 0,9 об.% кислорода, авторы сжигали образец алюминия в эквимолярной смеси фтора и кислорода для доказательства того, что даже при такой концентрации кислорода окись алюминия не образуется.

анализа фтора и примесей в нем. Очевидно, что эта необходимость сохраняется, если применяется фтор очень высокой чистоты (очищенный методом низкотемпературной дистилляции). Так, в работе<sup>73</sup> показано, что даже ничтожное ( $<0,1\text{ об. \%}$ ) содержание кислорода во фторе изменяет механизм фторирования металлической меди.

Таким образом, методика точного анализа фтора, как и аппаратура для калориметрических работ с фтором, является определяющим элементом метода фторной калориметрии.

Третьим элементом, определяющим отсутствие систематических ошибок измерений за счет возможных побочных взаимодействий в калориметрической бомбе, является выбор оптимальных условий сожжения во фторе исследуемого вещества (методики сожжения).

Под оптимальными условиями сожжения в «кислородной» бомбовой калориметрии обычно понимают проведение исследуемой реакции окисления кислородом оптимально с точки зрения ее максимальной полноты и определенности получаемых продуктов. При сожжениях во фторе в калориметрической бомбе, помимо указанных выше требований, должно быть обеспечено отсутствие побочных взаимодействий фтора и образующихся фторидов. Именно это обстоятельство усложняет выбор оптимальной методики сожжения вещества во фторе. С точки зрения авторов, условия сожжения исследуемого вещества во фторе следует считать оптимальными лишь при условии возможно меньшего начального давления фтора, так как с ростом давления вероятность побочных реакций значительно возрастает. Сложность и трудоемкость выбора оптимальных условий сожжения исследуемого вещества во фторе определяется также большой вероятностью самопроизвольного протекания реакции. В связи с перечисленными обстоятельствами в данном обзоре проведено обобщение методических особенностей калориметрических сожжений во фторе в зависимости от исследуемых веществ и сделаны некоторые общие рекомендации, касающиеся оптимальных условий проведения эксперимента.

В соответствии с отмеченными особенностями метода сожжения веществ во фторе в калориметрической бомбе вопросы, касающиеся аналитических определений фтора и примесей в нем, нестандартной аппаратуры для калориметрических работ с фтором и методик сожжения различных веществ, в последующих разделах рассмотрены более подробно. Поскольку проведение калориметрических измерений, конструкции калориметров и расчет калориметрического результата не отличаются от тех, которые приняты, например, при калориметрических сожжениях в кислороде<sup>74</sup>, эти вопросы в настоящей статье не рассматриваются\*.

### III. АНАЛИЗ ФТОРА

В калориметрических работах для анализа фтора применяют так называемый ртутный метод, суть которого заключается в химическом поглощении фтора металлической ртутью и последующем определении количества и состава непоглощенных газов. Полный обзор работ, посвященных исследованию ртутного метода, приведен в работе<sup>81</sup>. Ртутный метод является наиболее точным химическим методом анализа га-

\* Калориметрические измерения в подавляющем большинстве работ, выполненных методом калориметрии реакций с фтором в бомбе (см. таблицу), за исключением исследований Гросса и сотр.<sup>2, 13, 15, 35, 36, 41</sup>, Хаймена<sup>17</sup> и Шредера<sup>6</sup>, были выполнены с помощью серийных водяных калориметров с изотермической оболочкой. Единственным нестандартным элементом калориметрической системы в этих случаях являлась калориметрическая бомба.

зообразного фтора высокой чистоты. Он сравнительно прост и удобен для практического использования в лабораторных условиях. Метод имеет несколько разновидностей, различающихся способами измерения газового остатка, аппаратурой и соответственно точностью результатов анализа. Остановимся коротко на исследованиях по его применению во фторной калориметрии.

Армстронг и Джессуп<sup>4</sup> для определения фтора чистоты 97—99 об.% применили следующую методику. Кварцевый сосуд объемом 50 см<sup>3</sup>, в который предварительно помещали 1—2 см<sup>3</sup> чистой ртути, вакуумировали до остаточного давления 0,01 мм рт. ст. Затем через специальный микровентиль в колбу вводили исследуемый фтор при атмосферном давлении. Вентиль закрывали, сосуд отсоединяли и встряхивали руками в течение 10—15 мин. Полное поглощение фтора устанавливали по охлаждению сосуда и изменению цвета поверхности ртути. Остаточное давление измеряли с помощью U-образного манометра, заполненного перфторированым маслом. В показания манометра вводили поправку на расширение газов во вспомогательные объемы (плечо манометра, коммуникации) и рассчитывали объем непоглощенного газового остатка. Авторы<sup>4</sup> указали, что воспроизводимость результатов анализа в короткой серии измерений составила 0,05%. Аналогичная методика была применена в калориметрических работах Стейна и сотр.<sup>69</sup>, Хаббарда и сотр.<sup>3</sup>, Армстронга и сотр.<sup>67, 70</sup>. В работе<sup>69</sup> описан ИК-спектральный метод для определения в непоглощенном газовом остатке примесей HF, OF<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, NF<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub>. В<sup>70</sup> приведены данные о содержании примесей в коммерческом фторе (см. выше), которые были получены путем масс-спектрометрической идентификации остаточных газов. Такой же метод определения остатка был применен для анализа фтора чистотой 99,95%, очищенного низкотемпературной дистилляцией<sup>3</sup>. Позднее Кинг и Армстронг<sup>67</sup>, и одновременно Первов и сотр.<sup>75</sup>, использовали метод газовой хроматографии для определения примесей кислорода и азота в непоглощенных ртутью газах.

Однако, несмотря на высокую воспроизводимость (0,05÷0,10%) результатов анализа образцов фтора в<sup>3, 67, 69, 70</sup>, их точность может быть подвергнута сомнению. По данным большинства ранних работ, посвященных исследованию ртутного метода, существует несколько источников систематических ошибок, искажающих результаты анализа фтора. Например, по данным<sup>76, 71</sup>, главным источником таких ошибок являются побочные взаимодействия некоторых примесей (HF, OF<sub>2</sub>) со ртутью. По<sup>77</sup>, основной вклад в ошибку вносит неточность отсчета давлений — начального давления фтора и конечного давления газового остатка. В поздней работе<sup>75</sup> указана возможность влияния на результаты анализа адсорбции примесей на фториде ртути, изменения температуры при реакции фтора с ртутью и условий перемешивания.

Влияние всех перечисленных факторов на точность результатов анализа фтора, содержащего лишь примеси кислорода и азота, было исследовано в работе<sup>75</sup>. Установлено, что вследствие неопределенности примесей во фторе и их химического поведения в условиях анализа ртутным методом, достаточно точные результаты могут быть получены только при упрощении задачи аналитических определений путем предварительной очистки фтора. Предложен относительно простой способ такой очистки, заключающийся в вымораживании большинства примесей во фторе, исключая кислород и азот, в специальной проточной ловушке при —170°. Таким образом, преследуются две цели — очистка фтора для повышения надежности калориметрических результатов и получение точных аналитических данных.

Схема аппаратуры для предварительной очистки фтора от большинства примесей, исключая кислород и азот показана на рис. 1<sup>75</sup>.

На рис. 2 приведена схема усовершенствованной в<sup>75</sup> установки для анализа очищенного фтора (>99,5 об.% F<sub>2</sub>) ртутным методом с гарантированной точностью результатов (количество примесей определяется с точностью 0,05—0,10 об.%; их идентификация производится по данным масс-спектрометрического или газохроматографического анализа

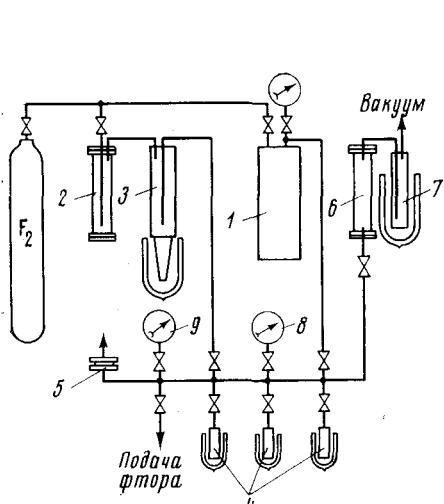


Рис. 1

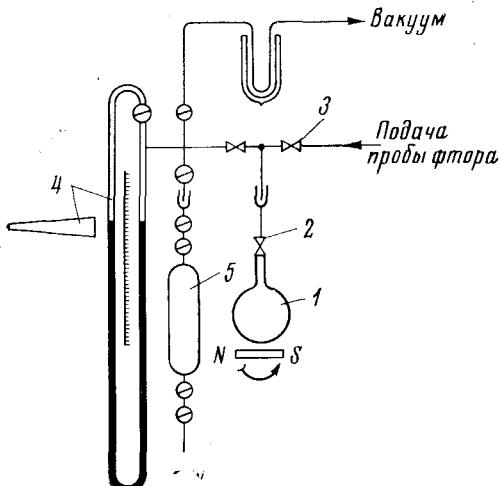


Рис. 2

Рис. 1. Схема аппаратуры для очистки фтора, 1 — промежуточная емкость-хранилище, 2 — адсорбер с гранулами NaF для поглощения примеси HF, 3 — низкотемпературный конденсатор с Ni насадкой, 4 — сосуды-сборники для конденсации фтора, 5 — клапан избыточного давления, 6 — патрон с металлическими кремнинем для поглощения фтора, 7 — ловушка для SiF<sub>4</sub>, 8 — манометр, 9 — вакуумметр

Рис. 2. Схема установки для анализа фтора; 1 — колба, 2 — микровентиль колбы, 3 — вентили, 4 — ртутный манометр с катетометром, 5 — бюретка для отбора проб газового остатка

газового остатка). Следует отметить очевидную возможность применения ртутного метода в описанном варианте<sup>4, 75</sup> для анализа фтора весьма высокой чистоты (~99,9%). Систематическая ошибка анализа фтора за счет побочных взаимодействий и адсорбции примесей в этом случае уменьшается, и основными примесями также являются кислород и азот<sup>9</sup>. В обоих случаях фтор, применяемый в калориметрических исследованиях, может быть проанализирован с точностью, которая достаточна для определения поправки на тепловой эффект реакций с примесями кислорода и азота в калориметрической бомбе или для доказательства их отсутствия.

#### IV. АППАРАТУРА

Оборудование, необходимое для использования фтора при калориметрических исследованиях в бомбе, включает специальные калориметрические бомбы\*, аппаратуру для предварительной очистки и анализа

\* Конструкции калориметрических бомб соответствуют наиболее широко применяемому типу калориметрических систем — водяным калориметрам с изотермической оболочкой.

фтора, для заполнения бомб, а также для сбора и разделения газообразных продуктов сожжения. Подготовка к измерениям и особенности работы перечисленных устройств играют первостепенное значение при точных измерениях теплот сгорания веществ во фторе. Стеклянная бомба для подбора оптимальных условий сожжения исследуемых веществ во фторе также является одним из элементов этого оборудования, так как она позволяет значительно упростить выбор методики сожжения путем визуального наблюдения за процессами, происходящими в бомбе\*.

При конструировании калориметрических бомб, равно как и другой аппаратуры для работы с фтором, должны выполняться некоторые специфические требования, связанные, в первую очередь, с применением наиболее устойчивых к фтору материалов. Перечень таких материалов включает чистый никель, монель-металл, некоторые виды высоколегированных безуглеродистых сталей (типа Fe—Cr—Ni), алюминий, золото, медь и фторопласт, который используется в качестве уплотняющих и изолирующих прокладок. Возможно использование некоторых видов керамики (флюорита, плавленой окиси алюминия и, в некоторых случаях, кварца)<sup>5, 67</sup>. При выборе материалов учитывают их особенности, определяющие конструкцию, условия ее работы и режимы пассивации. Например, фторопласт и кварц в атмосфере скатого фтора уже при небольшом нагреве (до 50—100°) склонны к самовозгоранию. Кроме того, общим требованием (особенно важным при конструировании калориметрических бомб и аппаратуры, работающей под давлением фтора) является надежность и простота обслуживания.

Наиболее ответственными элементами калориметрических бомб для работы с фтором являются уплотнения крышек и запорные устройства. Для уплотнения крышек однокамерных бомб из никеля или монель-металла Хаббард и сотр. использовали плоские прокладки из золота<sup>9</sup> и алюминия<sup>10</sup>, золота и фторопласта<sup>8</sup>; Армстронг и сотр.— из фторопласта<sup>67</sup>. Однокамерная калориметрическая бомба емкостью 350 см<sup>3</sup> из монель-металла, использованная в<sup>32, 33</sup>, показана на рис. 3. Она уплотнялась с помощью алюминиевой прокладки с канавками, куда был запрессован фторопласт. Для аналогичных целей нами применялись также конические прокладки из фторопласта, выполненные по принципу самоуплотняющихся<sup>78, 79</sup>. Работоспособные запорные устройства для калориметрических бомб описаны также в<sup>78, 79, 80, 81</sup>.

Как уже отмечалось выше, при исследованиях методом калориметрии реакций с фтором в бомбе весьма часты случаи, когда из-за высокой химической активности фтора исследуемое вещество реагирует с ним самопроизвольно. Тогда возникает необходимость исключить контакт реагентов до начала главного периода калориметрического опыта. Наиболее общим путем для достижения этой цели является применение двухкамерных калориметрических бомб. Широко использованные Хаббардом с сотр. конструкции таких бомб описаны в<sup>82, 83</sup>, разработанный нами вариант — в<sup>79</sup> (рис. 4). По-видимому, менее удачной является двухкамерная бомба Барбери и сотр.<sup>63</sup>. Следует отметить, что кроме двухкамерных бомб для аналогичных целей используют и специальные приспособления, позволяющие изолировать исследуемое вещество от фтора в однокамерной бомбе. Так, Шредер и Зибен<sup>6</sup> при измерениях

\* В настоящем разделе мы не рассматриваем аппаратуру из стекла для калориметрических работ с фтором, которая была применена в исследованиях Гросса и сотр.<sup>2, 13, 15, 35, 36, 41</sup>. Ограниченнность ее применения определяется невозможностью сожжения веществ при повышенных давлениях фтора, сложностью эксплуатации и возможностью побочных реакций со стеклом. Опущено также описание некоторых других оригинальных решений, касающихся аппаратуры и калориметрических измерений<sup>17, 63</sup>.

теплот сгорания самовозгорающихся во фторе пентафторида вольфрама и элементарной серы применили однокамерную бомбу, в камеру которой был помещен никелевый сосуд с системой, обеспечивающей открытие и закрывание крышки сосуда. В сосуд помещали навеску исследуемого вещества, которое до начала главного периода калориметрического опыта находилось в атмосфере аргона. Похожая конструкция была предложена Бисби и сотр.<sup>61, 64</sup> для исследования теплоты реакции

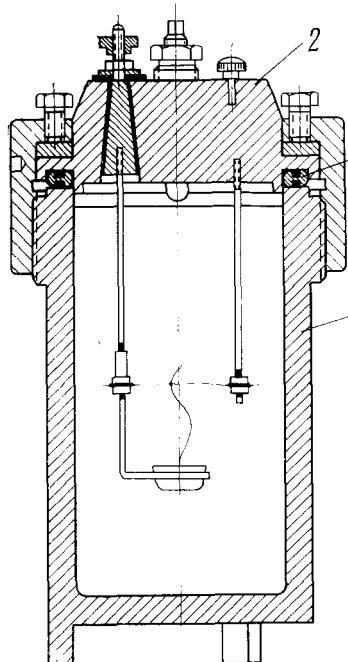


Рис. 3

Рис. 3. Калориметрическая однокамерная бомба; 1 — вентиль, 2 — крышка, 3 — прокладка, 4 — корпус бомбы

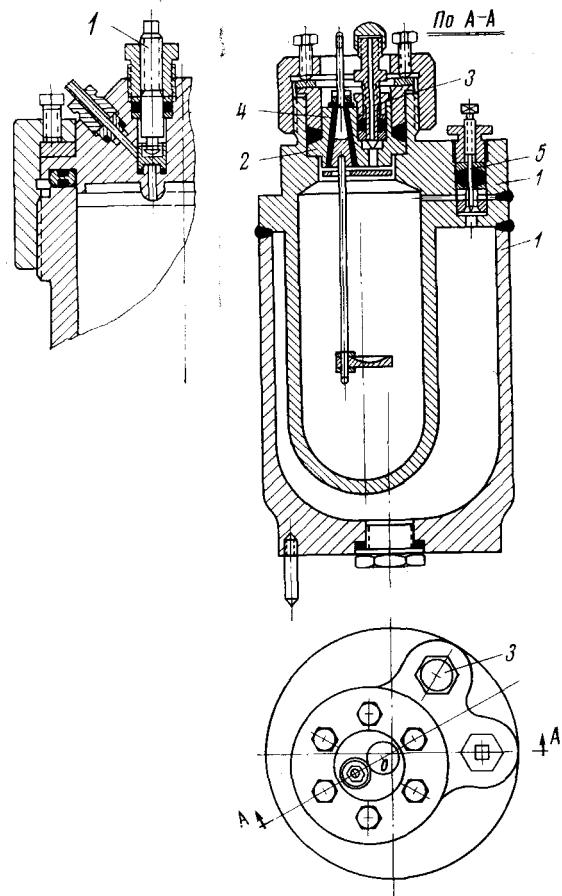


Рис. 4

Рис. 4. Калориметрическая двухкамерная бомба; 1 — корпус бомбы, 2 — крышка, 3 — вентиль, 4 — электроввод, 5 — перепускное устройство с разрывной мембранны

$\text{ClF}_5$  с водородом. В бомбу помещали тонкостенные ампулы из монельметалла, предварительно заполненные  $\text{ClF}_5$ . С помощью специального устройства ампулу прокалывали, и  $\text{ClF}_5$  реагировал с водородом, заполняющим внутреннее пространство бомбы.

В других методах (описанных в следующем разделе) применяется такая конструкция образца, в которой вспомогательное вещество, самоизвестно не взаимодействующее с фтором, используется в качестве перегородки, изолирующей от фтора навеску исследуемого вещества в

однокамерной бомбе. Сгорая, вспомогательное вещество обеспечивает контакт между фтором и исследуемым веществом.

На рис. 5 показана общая схема установок для работы с фтором при калориметрических исследованиях. Она несколько более сложна, чем схемы, разработанные авторами работ<sup>3, 68</sup>, за счет включения в нее всех необходимых вспомогательных устройств, в том числе аппаратуры для предварительной очистки и хранения очищенного фтора (1), для анализа фтора ртутным методом с возможностью отбора проб газового остатка (2), заполнения бомб (3), для сбора и разделения газообразных продуктов калориметрических сожжений веществ во фторе с возможностью

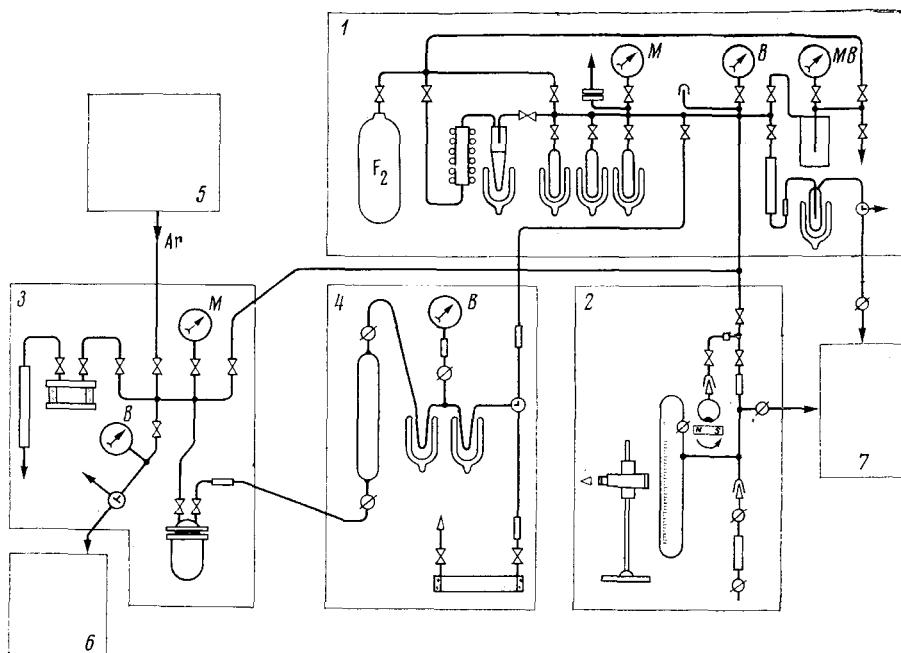


Рис. 5. Общая схема установок для работы с фтором при калориметрических исследованиях; 1 — аппаратура для предварительной очистки и хранения очищенного фтора, 2 — установка для анализа фтора, 3 — установка для заполнения бомб, 4 — установка для сбора и разделения газообразных продуктов сожжения в калориметрических бомбах, 5 — очистка аргона, 6, 7 — форвакуумный и вакуумный посты. М — манометр, В — вакуумметр, МВ — мановакуумметр

повторного анализа избыточного фтора и отбора проб газообразных фторидов (4). На схеме показаны также установка для очистки аргона (5), используемого для продувки, посты форвакуумной (6) и вакуумной (7) откачки. Установки (1) и (3) выполнены из никеля, арматура — запорные и запорно-регулирующие вентили — из нержавеющей стали, часть системы — установки (2) и (4) — из кварца и стекла «пирекс». Для смазки стеклянных вакуумных шлифов применена специальная перфторированная смазка.

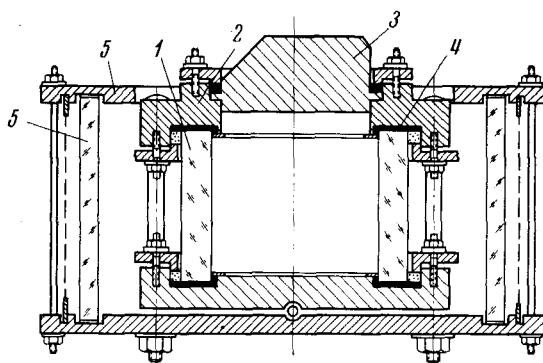
Выше упоминалось, что коррозия аппаратуры (особенно калориметрических бомб) во фторе создает серьезные препятствия для точных калориметрических определений. Для исключения влияния на результаты опытов побочных взаимодействий указанных конструкционных материалов с фтором и образующимися в результате сожжений фторидами проводят следующие операции. Во-первых, всю металлическую аппара-

туру и коммуникации, предназначенные для работы с фтором, после проверки на давление, вакуум и натекание выдерживают длительное время (несколько суток) при рабочем давлении фтора\*. Кроме того, в калориметрической бомбе проводят несколько «холостых» сожжений исследуемого вещества<sup>31, 32, 33, 34</sup>. После «холостых» сожжений и разгрузки проводят анализы на отсутствие взаимодействия образующихся в бомбе продуктов исследуемой реакции с материалами бомбы и крепления поддержки образца и с пассивирующей пленкой фторидов на их поверхности<sup>32, 34</sup>. Качество пассивации проверяют путем контрольных взвешиваний отдельных внутренних частей бомбы<sup>32</sup>.

Во вторых, из-за склонности фторидной пассивирующей пленки к гидролизу все операции (загрузка и разгрузка) с бомбой после ее пассивации проводят только в «сухой» камере\*\*. Остальная аппаратура после пассивации хранится в атмосфере сухого аргона<sup>32</sup>. Для дополнительного контроля проводят сравнение тепловых значений калориметрической системы путем ее калибровки<sup>85</sup> до и после серии экспериментов. Электрический метод калибровки предпочтительнее, но допустимо и применение метода сожжения в кислороде стандартных веществ (бензойной кислоты)<sup>3, 32, 33</sup>.

Стеклянная бомба для пробных сожжений веществ во фторе является важным вспомогательным устройством резко облегчающим эксперименты по подбору оптимальных условий сожжения в калориметрической бомбе. Бомба (рис. 6) имеет прозрачные стенки, позволяющие ви-

Рис. 6. Стеклянная бомба для подбора оптимальных условий сожжения веществ во фторе; 1 — стеклянный корпус; 2 — обойма корпуса из никеля, 3 — крышка, 4 — уплотнение стекла, 5 — взрывобезопасный кожух



зуально наблюдать процессы в бомбе при давлении фтора до 10 атм. Впервые такое устройство было применено Хаббардом и сотр.<sup>84</sup>, наша конструкция (показанная на рис. 6) описана в<sup>78</sup>.

Лабораторные работы, связанные с конденсацией фтора и операции с фтором при повышенном давлении, требуют соблюдения особых мер техники безопасности. При монтаже установок, оборудования помещений и работе должна быть учтена взрывоопасность и высокая токсичность фтора и фторидов<sup>3, 65, 71, 74, 85</sup>.

#### V. МЕТОДИКИ СОЖЖЕНИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

При поиске оптимальных условий сожжения в бомбе прежде всего учитывают характер взаимодействия исследуемого вещества с фтором. При этом выбор конструкции образца (конечно, если исследуемое веще-

\* В<sup>11</sup> описан метод пассивации калориметрической аппаратуры, предусматривающий ее нагрев при 110° в течение нескольких часов после заполнения 1 атм фтора.

\*\* В работах<sup>11, 37</sup>, однако, утверждается, что после выдержки пассивированной калориметрической бомбы из никеля на воздухе и промывки ее водой тепловое значение калориметрической системы практически не изменяется.

ство не является газом) является первоочередной задачей. Трудности ее решения отмечались Хаббардом<sup>3</sup>, который предпринял попытку классифицировать методики сожжения именно с этой точки зрения\*.

Как видно из таблицы, металлы занимают значительное место среди объектов исследования рассматриваемым методом. При сожжении металлических образцов во фторе в условиях бомбы обычно развивается температура, достаточная для их частичного расплавления. В зависимости от скорости взаимодействия металла с фтором картина резко меняется. Если скорость высока, а соответствующий фторид имеет низкую температуру кипения (вольфрам<sup>6, 31, 32, 33</sup>), ситуаций, определяющих появление побочных реакций и затрудняющих анализы, обычно не возникает. Если же скорость относительно низка, теплопроводность металлического образца велика, а образующийся фторид металла труднолетуч, расплавленный металл накапливается и разбрызгивается. В этом случае возможно также разбрызгивание расплавленного фторида. Это приводит к различным побочным взаимодействиям, которые наиболее опасны в месте контакта расплава с подложкой. Иногда их можно избежать, снизив температуру и скорость реакции путем разбавления фтора инертным газом.

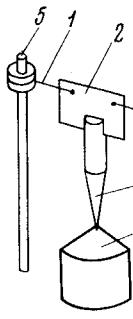


Рис. 7

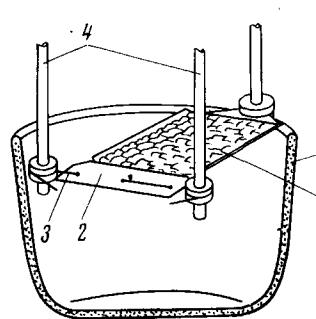


Рис. 8

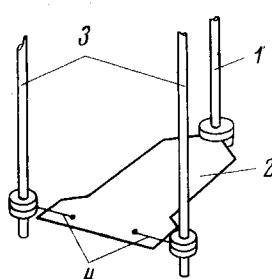


Рис. 9

Рис. 7. Сожжение во фторе в бомбе образца металлического циркония; 1 — запальная циркониевая проволока, 2 — циркониевая фольга, 3 — пруток циркония в форме иглы, 4 — массивная подставка из никеля, 5 — электроды

Рис. 8. Сожжение во фторе в бомбе образца металлической меди совместно с вольфрамом; 1 — образец меди (медная сетка); 2 — вольфрамовая фольга, 3 — запальная вольфрамовая проволока, 4 — электроды, 5 — тепловой экран из плавленой окиси алюминия

Рис. 9. Сожжение во фторе в бомбе образца металлического вольфрама, 1 — держатель, 2 — вольфрамовая фольга, 3 — электроды, 4 — запальная вольфрамовая проволока

Так, в первой работе Хаббарда и сотр., выполненной методом калориметрии реакций с фтором в бомбе<sup>9</sup>, образец металлического циркония, имеющий форму, показанную на рис. 7, сгорал сверху вниз. После сгорания образца на ~75% реакция прекращалась из-за отвода тепла к массивной подставке из никеля. Вследствие разбавления фтора гелием

\* Очевидно, эта точка зрения не является единственной. Можно представить себе классификацию процессов в бомбе по фазовому состоянию продуктов реакции (газообразные, расплавленные или твердые), по их числу (если с фтором взаимодействует элемент или его низший фторид, то возможно образование в качестве продукта реакции одного высшего фторида; если сгорает сложное вещество, то возможно образование нескольких различных продуктов, которые необходимо разделять для анализа). Можно также выделить методы с применением вспомогательных веществ, методы сожжения веществ, самопроизвольно реагирующих с фтором и т. п.

(давление фтора 2000 мм рт. ст., общее давление в бомбе 12 атм) расплавления циркония при горении не наблюдалось. Аналогичный метод был применен Хаббардом и сотр. при калориметрических сожжениях металлического урана<sup>16</sup>.

В некоторых случаях — при сожжении во фторе металлической меди<sup>33</sup>, цинка<sup>24</sup>, кадмия<sup>19</sup>, магния<sup>22</sup>, никеля<sup>37</sup> — необходимая скорость горения металлического образца имеет место лишь при температуре, превышающей температуру плавления соответствующего металла. Поэтому в работах<sup>19, 21, 22, 24, 26, 37</sup> авторам пришлось прибегать к футеровке внутренней поверхности бомбы и применению подложек из спеченного фторида исследуемого металла. Предполагалось, что в этом случае контакт расплавленного металла с подложкой в атмосфере фтора не приведет к нежелательным реакциям. Однако, в опытах по сожжению металлического никеля<sup>37</sup> при высоких (15—25 атм) давлениях фтора в бомбе наблюдалось выделение кислорода. По-видимому, несмотря на тщательность приготовления подложки из  $\text{NiF}_2$  (продолжительное прокаливание в  $\text{HF}$  и  $\text{ClF}_3$ ), она содержала некоторое количество окиси никеля. При сожжениях металлической меди применение подложки из  $\text{CuF}_2$  не гарантировало отсутствия побочной реакции образования монофторида меди при контакте расплавленной меди и  $\text{CuF}_2$ <sup>33, 38</sup>.

Возможность образования низших фторидов и трудности разделения и анализа продуктов сожжения иногда исключают использование «инертных» фторидных подложек. Кажется более приемлемым применение в таких случаях вспомогательного вещества, которое при горании повышает температуру в зоне исследуемой реакции. Ее скорость увеличивается, образующиеся фториды возгоняются и затем конденсируются на холодных частях бомбы. Накопления и разбрызгивания расплавленного металла при высокой скорости его фторирования и небольшой теплопроводности образца не происходит. Стремление к тому, чтобы в зоне горения получались лишь газообразные вещества оправдывается также и тем, что сильно упрощается анализ продуктов сожжения и их идентификация. Очень важно и то обстоятельство, что применение вспомогательного вещества позволяет резко снизить начальное давление фтора, необходимое для удовлетворительного проведения исследуемой реакции в бомбе.

Описанная методика была применена нами при исследовании энталпии образования  $\text{CuF}_2$  методом сожжения металлической меди во фторе<sup>33</sup> и при подборе оптимальных условий горения металлического никеля во фторе. На рис. 8 показана конструкция образца металлической меди в работе<sup>33</sup>. В качестве вспомогательного вещества использован металлический вольфрам. Конструкция образца отвечает требованиям максимальной концентрации тепла в зоне горения меди. Подобную методику применили Домальски и Армстронг при калориметрических сожжениях во фторе металлического алюминия<sup>23</sup>, одного из карбидов бора<sup>52</sup> и боридов алюминия<sup>48</sup>. Образцы представляли собой прессованные таблетки из смеси порошков алюминия, боридов алюминия или карбида бора с тефлоном, который авторы<sup>23, 52, 48</sup> использовали в качестве вспомогательного вещества, ускоряющего последующую реакцию.

В ограниченном числе случаев при сожжении некоторых металлов возникают трудности, связанные с неопределенностью продуктов реакции (возможностью образования низших фторидов). Как уже отмечалось, такие трудности встретились при сожжении меди в работе<sup>33</sup>. При определении  $\Delta H_f^\circ (\text{UF}_6, \text{г.})$  сожжением во фторе металлического урана<sup>16</sup> в калориметрической бомбе неизбежно образовывались некоторые количества ( $\sim 1\%$ ) низших фторидов урана, которые тщательно анализи-

ровали химическими методами для расчета и введения соответствующей поправки. Тщательный анализ «остатков», представляющих собой низшие фториды, был проведен также в работах<sup>10, 29</sup>.

Несмотря на перечисленные трудности, при сожжениях металлов, как правило, имеется возможность выбрать такую форму образца (фольга, проволока, стержень), которая по возможности исключала бы применение различных поддержек или упрощала их. При подборе формы образца и способа его закрепления в бомбе обязательно учитывают необходимость возможно лучшим образом избежать контакта конструкционных материалов (поддержек, деталей бомбы) с зоной горения. Показанная на рис. 9 конструкция образца металлического вольфрама при калориметрических сожжениях во фторе (при давлении 3 atm)<sup>32</sup> удовлетворяет всем перечисленным требованиям. Вольфрамовая фольга (0,06 мм) сгорает полностью таким образом, что никаких нежелательных явлений (разбрзгивания, попадания в зону горения деталей подвески) не происходит.

Сожжение во фторе в калориметрической бомбе различных порошкообразных веществ связано обычно с применением простых поддержек из никеля в форме блюдца или тигля. Контакт горящих частиц с материалом поддержки приводит к местным перегревам и повышенной коррозии никеля во фторе, для снижения которой применяется ряд экспериментальных приемов. Для снижения интенсивности горения частиц фтор разбавляют гелием или аргоном и подбирают оптимальную степень измельчения препарата<sup>11</sup>. С той же целью применяют массивные поддержки для быстрого отвода тепла из реакционной зоны<sup>30</sup>. Иногда имеется возможность выбрать материал поддержки таким образом, чтобы ликвидировать дополнительную опасность побочных взаимодействий продуктов сгорания исследуемого вещества с фторидом конструкционного металла. Например, в работе<sup>50</sup> при исследовании диборида циркония Хаббард и сотр. применили поддержку из металлического циркония. Иногда материал поддержек подбирают экспериментально. При сожжениях во фторе кристаллического бора<sup>11</sup> было установлено, что поддержки из плавленой окиси алюминия и никеля реагируют с фтором в местах контакта с частицами бора. Они были заменены чашкой из  $\text{CaF}_2$ . В некоторых случаях возможно применять сгораемые поддержки<sup>33, 48, 52</sup>, материал которых используется как вспомогательное вещество.

Проверка отсутствия «предварительного» взаимодействия исследуемого вещества с фтором является необходимым элементом при подборе условий сожжения (в тех случаях, если не применяется искусственная изоляция вещества). Эта проверка обычно производится методом повторных взвешиваний препарата после выдержки его в контакте с фтором в бомбе при оптимальном давлении. Если предварительное взаимодействие значительно, проводят соответствующие аналитические определения. Хаббард и сотр. при сожжении в однокамерной калориметрической бомбе металлических урана<sup>16</sup>, ниобия и тантала<sup>25</sup> определили степень их предварительного взаимодействия с фтором. Было показано, что при взаимодействии урана с фтором образуется его тетрафторид<sup>16</sup>. Соответствующая поправка была учтена при расчете калориметрических результатов.

Как упоминалось выше, наиболее эффективным и общим приемом исследования веществ, самовозгорающихся во фторе, является использование двухкамерных калориметрических бомб. Описанные в предыдущем разделе другие методы принудительной изоляции исследуемого вещества от фтора следует отнести к попытке создать конструкцию «универсальной» бомбы<sup>6, 64</sup>. Здесь уместно рассмотреть методы изоляции.

исследуемых образцов, связанные с применением вспомогательных веществ, играющих роль изолирующей сгораемой перегородки в однокамерной бомбе. Так, Маргрейв и сотр.<sup>43, 55</sup> использовали никелевый сосуд с герметичной крышкой, включающей перегородку из вольфрамовой фольги. Сосуд с навеской исследуемого вещества, заполненный гелием, помещали в калориметрическую бомбу и заполняли ее фтором. В начале главного периода калориметрического опыта фольгу поджигали с помощью запальной проволоки, открывая тем самым доступ фтора к исследуемому веществу. В обзорных работах Хаббарда<sup>3</sup> и Армстронга<sup>68</sup> предлагается в аналогичных целях использовать кварцевые ампулы<sup>3</sup>, запаянные мешочки из тонкого тефлона<sup>68</sup> или металлической фольги<sup>3</sup>.

Использование вспомогательных веществ при калориметрических сожжениях во фторе требует соблюдения некоторых условий. Основное условие касается выбора вспомогательного вещества. Помимо соответствия применяемой методики сожжения исследуемого препарата, оно должно иметь известную с максимальной точностью теплоту сгорания во фторе. Кроме того, продукты его фторирования не должны взаимодействовать с продуктами фторирования исследуемого препарата. Наличие вспомогательного вещества значительно усложняет измерения. Для получения точного результата проводят вспомогательную серию калориметрических экспериментов по определению теплоты сгорания во фторе того препарата вспомогательного вещества, который используется в основных экспериментах при тех же условиях в бомбе (начальное давление фтора, количество, подвеска образца). Это позволяет избежать неопределенности результата за счет примесей и возможного расхождения в определении теплот сгорания в связи с изменением условий сожжения<sup>23, 33</sup>.

Из термохимических работ, цитированных в таблице, можно заметить, что те авторы, которые при исследованиях рассматриваемым методом прибегали к использованию вспомогательных веществ, ранее определяли теплоты их сгорания во фторе. Так, Хаббард и сотр. определили теплоту сгорания серы во фторе<sup>5</sup>, и в дальнейшем многократно использовали ее как инициирующее вещество для поджига препаратов сульфидов молибдена<sup>56</sup>, ванадия<sup>44</sup>, боридов ниобия и тантала<sup>51</sup> в двухкамерной бомбе. Надежное определение теплоты сгорания кремния во фторе<sup>18</sup> позволило Хаббарду и сотр. применить его для поджига графита<sup>39</sup> и двуокиси кремния<sup>18</sup>. Армстронг и сотр. многократно исследовали теплоту сгорания во фторе тефлона<sup>23, 38</sup>, и применили тефлон как вспомогательное вещество в работах<sup>23, 38, 48</sup> при исследовании теплот сгорания алюминия, графита, боридов алюминия и т. д. Контроль за отсутствием взаимодействия между фторидами — продуктами сгорания исследуемого и вспомогательного веществ — проводится различными методами, которые описаны ниже.

В качестве вспомогательных веществ различные авторы применяли вольфрам<sup>33, 43, 55</sup>, серу<sup>44, 51, 56, 58</sup>, кремний<sup>18, 39</sup>, тефлон<sup>23, 38, 48, 55</sup>, трифтормицкиский фосфор<sup>59</sup>, титан<sup>11</sup>, молибден<sup>12</sup>. Вольфрам, титан и молибден в виде тонкой проволоки используют для поджигания образца<sup>11, 12, 33, 43</sup> способом электрического разряда.

Из изложенного видно, что методики сожжения веществ во фторе в калориметрической бомбе могут значительно различаться. Основным критерием при подборе оптимальных условий сожжения является стремление избежать любых побочных взаимодействий, стремление к простоте, надежности и точности анализов продуктов реакций в бомбе.

Остановимся далее на некоторых отличиях в проведении аналитических операций при идентификации продуктов сожжений во фторе. Как

уже указывалось выше, эти отличия в основном определяются необходимостью тщательно исследовать избыточный фтор и газообразные продукты сожжения веществ во фторе, а также побочные взаимодействия с участием конструкционных материалов.

Анализ избыточного фтора проводят после отделения газообразных фторидов методом низкотемпературной вакуумной конденсации. Установлено<sup>18, 41, 47, 60, 66</sup>, что в условиях сожжений во фторе в бомбе ряда окислов образуется фторид соответствующего элемента и кислород; при сожжении нитридов<sup>49, 57</sup> и некоторых других азотосодержащих соединений (например тиазилтрифторида<sup>59</sup>) образуется свободный азот. Большинство других элементов сгорают с образованием высших фторидов. Таким образом, избыточный фтор после вымораживания может содержать соответствующие стехиометрии исследуемой реакции количества кислорода, азота и некоторых фторидов ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SF}_6$  и др.), которые вследствие близости температур их кипения к температуре кипения фтора не могут быть достаточно полно отделены от него методом вакуумной конденсации. Избыточный фтор может также содержать дополнительные количества кислорода, азота, тетрафторида углерода и т. д. за счет сгорания соответствующих примесей в препарате исследуемого вещества. Поэтому исследование состава газообразного остатка после поглощения фтора ртутью является ответственной аналитической операцией. Так, например, путем газохроматографического разделения компонентов газообразного остатка в работе Кинга и Армстронга<sup>66</sup> обнаружено, что при реакции дифторида кислорода с водородом выделяется свободный кислород. ИК- и газохроматографический анализ газового остатка позволил О'Хара и Хаббарду<sup>34</sup> доказать, что при взаимодействии фосфора с фтором в условиях калориметрической бомбы образовался только пентафторид фосфора. При исследовании реакции нитрида бора с фтором Хаббард и сотр.<sup>49</sup> с помощью масс-спектрометрического анализа газового остатка доказали образование свободного азота и трифторида бора.

В тех случаях, когда при исследуемой реакции с фтором образуется смесь летучих фторидов (такая же ситуация может иметь место и при использовании некоторых вспомогательных веществ), появляется необходимость исследовать возможность побочных взаимодействий их между собой. Эта задача также решается с помощью описанных выше аналитических приемов. Иногда проводят специальные эксперименты. Так, для доказательства отсутствия взаимодействия между трифторидом бора и гексафторидом вольфрама, образующихся при сожжении во фторе боридов вольфрама<sup>58</sup>, авторы провели волюметрические опыты со смесями этих газов. Гросс и сотр.<sup>36</sup> при определении теплоты образования фосфида бора для доказательства отсутствия взаимодействия между пентафторидом фосфора и трифторидом бора провели серию калориметрических экспериментов по сожжениям во фторе эквимолярных смесей бора и фосфора и, отдельно, фосфора и бора.

Кажется весьма перспективным применение газохроматографического метода для полного анализа газообразных продуктов после сожжения веществ во фторе в калориметрической бомбе (включая и избыточный фтор) \*.

Твердые продукты реакции исследуемых веществ с фтором анализируют химическими и рентгенофазовыми методами<sup>35, 37</sup>. Вопрос об

\* В настоящее время СКБ аналитического приборостроения АН СССР разработало газовый хроматограф для анализа агрессивных и легкогидролизующихся веществ ХГ2302, который может быть использован для анализа газовых смесей, содержащих фтор.

отделении твердых продуктов от недогоревшей части образца решают при подборе оптимальных условий сожжения. Одновременно контролируют уровень побочных взаимодействий с материалами поддержек. В необходимых случаях проводят анализы, и на их основании в результате калориметрических измерений вводят соответствующую поправку. Расчет поправки на взаимодействие с никелевой поддержкой описан в работах<sup>34, 58</sup>.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные особенности метода калориметрии реакций с фтором в бомбе дают представление о проблемах, которые следует учитывать, решая вопрос о его применении в конкретных исследованиях. Относительная сложность и трудоемкость метода определяется многообразием методических приемов и необходимостью проведения многочисленных контрольных аналитических операций. В предыдущих разделах основное внимание было сосредоточено на экспериментальных возможностях достижения термохимической определенности исследуемых методом калориметрической бомбы реакций с фтором.

Расчет калориметрического результата после введения поправок на побочные реакции проводят обычным методом<sup>74</sup>. Следует, однако, заметить некоторые детали, отличающие расчет поправок на приведение калориметрического результата к стандартным условиям. Так, при определении поправок Уошберна (на изменение внутренней энергии системы при переходе к стандартным условиям) встречаются трудности, связанные с отсутствием некоторых исходных данных. Расчет поправки Уошберна, основанный на косвенном определении коэффициента  $(\partial E / \partial p)_T$  для фтора и газовых смесей с фтором с помощью метода Гиршфельдера подробно описан Хаббардом в работе<sup>3</sup>. При расчете поправок на реакции с примесями в препарате исследуемого вещества полагают, что примеси кислорода и азота при сгорании вещества во фторе выделяются в свободном состоянии; остальные примеси образуют высшие фториды<sup>32, 33, 57</sup>.

При проведении исследований в двухкамерной калориметрической бомбе определяют тепловой вклад от перепуска фтора в камеру сгорания. Для этого проводят серию «холостых» калориметрических опытов с бомбой, заполненной фтором, но при отсутствии исследуемого препарата. По этим данным определяют поправку к калориметрическим результатам рабочих опытов<sup>5, 7, 44, 46</sup>.

Одной из причин затруднений при освоении метода калориметрических реакций с фтором в бомбе является отсутствие стандартного вещества. При выборе стандартного вещества для калибровочных опытов с фтором должны быть учтены следующие требования<sup>3</sup>: высокая надежность и точность установленного значения теплоты его сгорания во фторе; относительная простота методики сожжения и анализов при полной термохимической определенности исследуемой реакции; отсутствие побочных реакций с фтором и примесями в нем; возможность получения чистых препаратов. Этим требованиям, с нашей точки зрения<sup>33</sup>, полностью отвечает металлический вольфрам. Значение  $\Delta H_f^{\circ} \text{ (WF}_6, \text{ г)} = -411,4 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$ , установленное в<sup>32, 33</sup>, является достаточно обоснованным. Его надежность подтверждается малым расхождением с результатами, полученными в двух других лабораториях<sup>31, 6</sup>. Методика сожжения вольфрама во фторе сравнительно проста<sup>32, 33</sup> (см. рис. 9); единственным продуктом при сожжении является газообразный гексафторид вольфрама, отделение которого от избыточного фтора методом вакуумной конденсации для последующих анализов также не вызывает затруднений<sup>31, 32, 33</sup>.

Кажется целесообразной и стандартизация некоторых вспомогательных методик. В первую очередь это относится к методике анализа фтора. Обоснованность точности аналитических определений и относительная простота предварительной очистки фтора в работе<sup>75</sup> позволяют рекомендовать описанные в ней (см. главу III) методики и аппаратуру в качестве предпочтительных при анализе фтора, используемого в калориметрических исследованиях. Аналогичные рекомендации могут быть сделаны по методикам пассивации калориметрических бомб и условиям работы с ними. С нашей точки зрения, целесообразной является и рекомендация применять возможно меньшие начальные давления фтора в бомбе. При подборе оптимальных условий для калориметрических сожжений во фторе в бомбе металлических меди и никеля (которые являются наиболее «тяжелыми» объектами из-за своей наивысшей химической устойчивости к фтору) нами было показано, что максимальное давление фтора может быть ограничено 8—10 кг/см<sup>2</sup>. Стремление к минимальным давлениям фтора связано с резким понижением уровня коррозии материалов бомбы во фторе с падением его давления.

Из краткого обзора экспериментальных проблем, связанных с применением метода калориметрии реакций с фтором в бомбе, видно, что они в значительной степени решены. Уточнение и стандартизация методических приемов позволит существенно облегчить широкое освоение этого пока еще слишком трудоемкого метода и полнее реализовать его преимущества. Из анализа приведенных в таблице объектов можно сделать вывод, что хотя этап определений теплот образование простых фторидов еще далеко не завершен, уже открываются пути для исследования сложных веществ. Примерами успешного применения метода фторной калориметрии для исследования сложных веществ являются результаты сожжения во фторе в калориметрической бомбе SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GeO<sub>2</sub>, которые впервые позволили установить надежные значения их энталпий образования. Реакция с фтором оказалась наиболее удобной для измерения  $\Delta H_f^{\circ}$  ряда тугоплавких соединений, особенно боридов и силицидов, а также низших фторидов. Очевидно, что область применения фторной калориметрии будет непрерывно расширяться, и в будущем этот метод станет одним из широко распространенных термохимических методов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. von Wartenberg, O. Fitzner, Z. anorg. und allgem. Chem., 151, 313 (1926).
2. P. Gross, C. Hayman, D. L. Levi, XVII Intern. Kongress für reine und angewandte Chemie, München 1959, Band 1, 1959, s. 90.
3. W. N. Hubbard, in Experimental Thermochemistry, v. 2, N. Y.—London, 1965, p. 95.
4. G. T. Armstrong, R. S. Jessup, J. Res. NBS, 64A, 49, (1960).
5. P. A. G. O'Hare, J. L. Settle, W. N. Hubbard, Trans. Faraday Soc., 62, 558, (1966).
6. J. Schröder, F. J. Sieben, Chem. Ber., 103, 76, (1970).
7. В. Я. Леонидов, В. С. Первов, О. М. Гайсинская, Л. И. Клюев, ДАН СССР, 211, 901, (1973).
8. E. Greenberg, J. L. Settle, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 66, 1345, (1962).
9. E. Greenberg, J. L. Settle, W. N. Hubbard, Там же, 65, 1168, (1961).
10. J. L. Settle, H. M. Feder, W. N. Hubbard, Там же, 65, 1337, (1961).
11. S. S. Wise, J. L. Margrave, H. M. Feder, W. N. Hubbard, Там же, 65, 2157, (1961).
12. G. K. Johnson, H. M. Feder, W. N. Hubbard, Там же, 70, 1, (1966).
13. P. Gross, C. Hayman, M. S. Stuart, Trans. Faraday Soc., 62, 2716, (1966).
14. E. S. Domalski, G. T. Armstrong, J. Res. NBS, 71A, 195, (1967).
15. P. Gross, C. Hayman, M. S. Stuart, Proc. Brit. Ceramic Soc., 8, 39, (1967).
16. J. L. Settle, H. M. Feder, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 67, 1892, (1963).
17. C. Hayman, Thermodynamik Symposium, Heidelberg, Germ., 1967. Pap 1/7.
18. S. S. Wise, J. L. Margrave, H. M. Feder, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 67, 815, (1963).

19. E. Rudisitis, H. M. Feder, W. N. Hubbard, Там же, 67, 2388, (1963).
20. E. Greenberg, W. N. Hubbard, 24th Annual Calorimetry Conf., Portsmouth, New Hampshire, USA, 1969, Abstr. of Pap., p. 33.
21. E. Rudisitis, R. Terry, H. M. Feder, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 68, 617, (1964).
22. E. Rudisitis, H. M. Feder, W. N. Hubbard, Там же, 68, 2978, (1964).
23. E. S. Domalski, G. T. Armstrong, J. Res. NBS, 69A, 137, (1965).
24. E. Rudisitis, H. M. Feder, W. N. Hubbard, Inorg. Chem., 6, 1716, (1967).
25. W. N. Hubbard, E. Greenberg, C. A. Natke, J. Phys. Chem., 69, 2089, (1965).
26. E. Rudisitis, H. M. Feder, W. N. Hubbard, Там же, 69, 2305, (1965).
27. G. T. Armstrong, Sci. Techn. Aerospace Rep., 3, 3389, (1965).
28. K. L. Churney, G. T. Armstrong, J. Res. NBS., 73A, 281, (1969).
29. H. A. Porte, E. Greenberg, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 69, 2308, (1965).
30. P. A. G. O'Hare, W. N. Hubbard, Там же, 69, 4358, (1965).
31. P. A. G. O'Hare, W. N. Hubbard, Там же, 70, 3353, (1966).
32. В. Я. Леонидов, В. С. Первов, Л. И. Клюев, О. М. Гайсинская, В. А. Медведев, Н. С. Николаев, ДАН СССР, 205, 349, (1972).
33. В. С. Первов, В. Я. Леонидов, Л. И. Клюев, А. Г. Муравина, ДАН СССР, 214, 1088, (1974).
34. P. A. G. O'Hare, W. N. Hubbard, Trans. Faraday Soc., 62, 2709, (1966).
35. P. Gross, C. Hayman, M. S. Stuart, Там же, 62, 2716, (1966).
36. P. Gross, C. Hayman, M. S. Stuart, Там же, 65, 2628, (1969).
37. E. Rudisitis, E. H. Van Deventer, W. N. Hubbard, J. Chem. and Eng. Data, 12, 133, (1967).
38. E. S. Domalski, G. T. Armstrong, J. Res. NBS., 71A, 105, (1967).
39. E. Greenberg, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 72, 222, (1968).
40. J. L. Wood, R. J. Lagow, J. L. Margrave, J. Chem. and Eng. Data, 12, 255, (1967).
41. P. Gross, C. Hayman, I. T. Bingham, Trans. Faraday Soc., 62, 2388 (1966).
42. P. A. G. O'Hare, J. Johnson, B. Klamecki, M. Mulvihill, W. N. Hubbard, J. Chem. Thermodyn., 2, 177, (1969).
43. G. P. Adams, T. V. Charly, J. L. Margrave, J. Chem. and Eng. Data, 15, 42, (1970).
44. G. K. Johnson, W. N. Hubbard, J. Chem. Thermodyn., 6, 59, (1974).
45. G. P. Adams, J. L. Margrave, R. W. Wilson, Там же, 2, 741, (1970).
46. E. Rudisitis, E. H. Van Deventer, W. N. Hubbard, Там же, 2, 221, (1970).
47. G. K. Johnson, W. N. Hubbard, Там же, 1, 459, (1969).
48. E. S. Domalski, G. T. Armstrong, 19th Annual Calorimetry Conf., Washington, USA, 1964, Abstr. of Pap., VIb.
49. S. S. Wise, J. L. Margrave, H. M. Feder, W. N. Hubbard, J. Phys. Chem. 70, 7, (1966).
50. G. K. Johnson, E. Greenberg, J. L. Margrave, W. N. Hubbard, J. Chem. and Eng. Data, 12, 137, (1967).
51. G. K. Johnson, E. Greenberg, J. L. Margrave, W. N. Hubbard, Там же, 12, 597, (1967).
52. E. S. Domalski, G. T. Armstrong, J. Res. NBS., 72A, 133, (1968).
53. H. E. Flotow, D. W. Osborne, P. A. G. O'Hare, J. L. Settle, F. D. Mracek, W. N. Hubbard, J. Chem. Phys., 51, 583, (1969).
54. E. Greenberg, C. A. Natke, W. N. Hubbard, J. Chem. Thermodyn., 2, 193, (1970).
55. G. P. Adams, J. L. Margrave, P. W. Wilson, Там же, 2, 591, (1970).
56. P. A. G. O'Hare, E. Benn, F. Yu. Cheng, G. Kuzmucz, Там же, 2, 797, (1970).
57. I. L. Wood, G. P. Adams, I. Mukereyi, J. L. Margrave, III Intern. Conf. on Chem. Thermodyn., Baden near Vienna, Austr., 1973. Abstr. of Pap. v. 1, p. 115.
58. В. Я. Леонидов, О. М. Гайсинская, В. С. Первов, С. С. Орданьян, Ж. физ. химии (в печати).
59. P. A. G. O'Hare, W. N. Hubbard, O. Glemser, J. Wegener, J. Chem. Thermodyn., 2, 71, (1970).
60. W. R. Bisbee, J. V. Hamilton, R. Rushworth, J. M. Gerhauser, T. J. Houser, AIAA Bull., 2, n3, 114, (1965).
61. W. R. Bisbee, J. V. Hamilton, R. Rushworth, T. J. Houser, J. M. Gerhauser, Advan. Chem. Ser., 54, 215, (1965).
62. I. C. Walker, J. Phys. Chem., 71, 361, (1967).
63. P. Barberi, J. Caton, J. Grullon, O. Hartmanshen, Rapport CEA-R-3761, (1969).
64. W. R. Bisbee, J. V. Hamilton, J. M. Gerhauser, R. Rushworth, J. Chem. and Eng. Data, 13, 382, (1968).
65. G. K. Johnson, J. G. Malm, W. N. Hubbard, J. Chem. Thermodyn., 4, 879, (1972).
66. R. C. King, G. T. Armstrong, J. Res. NBS., 72A, 113, (1968).
67. R. C. King, G. T. Armstrong, Там же, 74A, 769, (1970).
68. Г. Т. Армстронг, Доклад на V Всесоюзн. конф. по калориметрии, Тбилиси, 1973.
69. L. Stein, E. Rudisitis, J. T. Settle, US At. Energy Comm., ANL-6364, 1961.
70. E. S. Domalski, G. L. Armstrong, Technical Report AFAPL-TR-65-110, Oct., 1965, USA.
71. Н. П. Галкин, А. Б. Кругиков, Технология фтора, Москва, Атомиздат, 1968.
72. G. Müller, G. Grauk, Reinste Gase, Berlin, 1965.
73. J. Gillardeau, L. Vincent, J. Oudar, Compt. Rend., C263, 1469, (1966).

74. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, ч. 1, 2. Изд-во МГУ, 1966.
75. В. С. Первов, Л. И. Клюев, В. Я. Леонидов, Н. С. Николаев, Ж. аналит. хим., 26, 2196, (1970).
76. H. Schmitz, M. J. Schumacher, Z. anorg. allgem. Chem., 245, (1940).
77. W. T. Miller, L. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 58, 1585, (1936).
78. Я. А. Гуревич, В. С. Первов, В. Я. Леонидов, И. М. Невлева, Заводск. лабор., 35, 1510, (1969).
79. Л. И. Клюев, В. Я. Леонидов, О. М. Гайсинская, В. С. Первов, Ж. физ. хим., 58, 212, (1974).
80. Л. И. Клюев, В. Я. Леонидов, В. С. Первов, О. М. Гайсинская, В. А. Медведев, Н. С. Николаев, III Всесоюзн. симпозиум по химии неорг. фторидов, Содерж. докладов, Одесса, 1972, стр. 92.
81. Л. И. Клюев. Кандид. диссерт., ИОНХ АН СССР, М., 1974.
82. R. L. Nutall, S. S. Wise, W. N. Hubbard, Rev. Sci. Instrum., 32, 1402, (1961).
83. J. L. Settle, E. Greenberg, W. N. Hubbard, Там же, 38, 1805, (1967).
84. R. L. Nutall, M. A. Frisch, W. N. Hubbard, Там же, 4, 461, (1960).
85. J. F. Froning, H. K. Richards, T. W. Stricklin, S. G. Turnbull, Ind. and Eng. Chem., 39, 3, (1947).
86. H. von Wartenberg, Z. anorg. Chem., 241, 381, (1939).

Ин-т общей и неорганической химии  
АН СССР им. Н. С. Курнакова, Москва

---