

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
ТЕТРАФТОРОБРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

А.Н. Святенко

Научный руководитель: С.И. Ивлев, ассистент

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: svyatenko@tpu.ru

**EXPERIMENTAL DETERMINATION OF ENTHALPY OF FORMATION OF ALKALI METAL
TETRAFLUOROBROMATES**

A.N. Svyatenko

Scientific Supervisor: S.I. Ivlev, assistant

Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenina av., 30

E-mail: svyatenko@tpu.ru

In this work the experimental determination of the enthalpy of formation of rubidium and cesium tetrafluorobromates is carried out. The investigation of the thermodynamic parameters is based on the need to replenish the missing literature data. The synthesis of alkali metal tetrafluorobromates was done by the so-called liquid phase method. The experimental determination of the values of the thermal effects of the reactions of rubidium and cesium chlorides with bromine trifluoride was conducted by thermal calorimetry. In conclusion, the sets of the enthalpies of alkali metal tetrafluorobromates were analyzed and the analysis showed that the values of the enthalpies are gradually increasing from Na to Cs compounds.

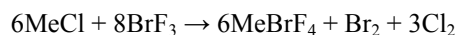
В современной технологии одним из наиболее широко применяющихся методов вскрытия благородных металлов является применение окислительного фторирования. В настоящее время известно большое количество различных фторирующих агентов, таких как F_2 , BrF_3 , ClF_3 , XeF_4 и др. Особое место среди них занимает трифторид брома как один из наиболее удобных в применении, что объясняется его меньшей активностью по сравнению с другими традиционными фторокислителями, а также тем, что при нормальных условиях BrF_3 находится в виде жидкости. Тем не менее, несмотря на широкое применение трифторида брома как фторирующего агента, существует ряд причин, которые затрудняют его использование. Основной недостаток BrF_3 заключается в том, что оба галогена оказываются настолько реакционноспособными, что продукты реакций обычно представляют собой сложную смесь, требующую длительного разделения.

Для аналитических целей было предложено использование комплексных соединений трифторида брома с фторидами щелочных металлов – веществами класса тетрафтороброматов. Тетрафтороброматы щелочных металлов – белые кристаллические вещества, устойчивы при комнатной температуре, однако разлагаются при нагревании с выделением трифторида брома и фторида металла, в результате чего проявляются их окислительные свойства [1].

В литературе на сегодняшний день уже представлены данные об энтальпии образования тетрафторобромата натрия и калия, опубликованные в работах [2, 3]. Из-за отсутствия литературных данных об энтальпиях $RbBrF_4$ и $CsBrF_4$ невозможно достоверно рассчитать термодинамические параметры процесса их синтеза и других процессов с их участием.

Таким образом, целью данной работы является экспериментальное определение энтальпий образования тетрафтороброматов цезия и рубидия, а также установления общих закономерностей изменения этих свойств внутри группы.

Синтез MeBrF_4 ($\text{Me} = \text{Rb}, \text{Cs}$) проводился по так называемому жидкофазному методу с использованием хлоридов (вследствие гигроскопичности фторидов соответствующих металлов) согласно следующей схеме:



Поскольку реакция синтеза тетрафтороброматов является сильно экзотермичной, то для предотвращения бурного выделения тепла и расплавления продукта, а также для предотвращения вскипания трифторида брома и его уноса из зоны реакции, синтез MeBrF_4 проводили в трехкомпонентной системе [2]. Смесь в начальный момент времени представляла собой трехфазную систему, состоящую из твердого хлорида металла и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и фреона–113 с температурой кипения 47,5 °С.

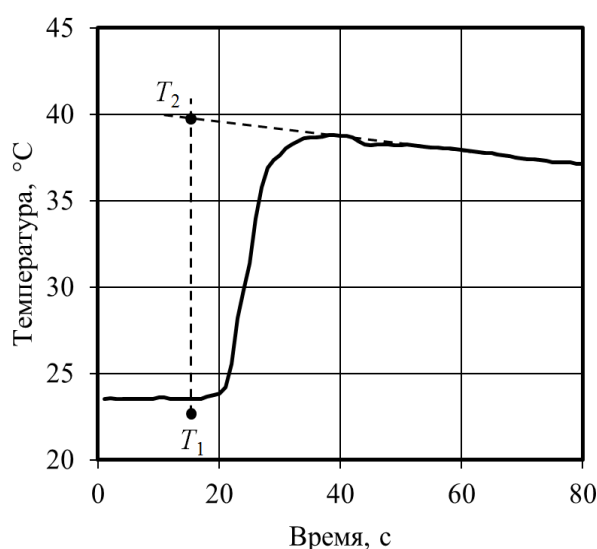


Рис. 1. Зависимость температуры реакционной смеси от времени при определении теплового эффекта реакции.

Определение энтальпии образования проводилось калориметрическим методом исходя из теплового эффекта реакции, который определялся экспериментально, а также из известных энтальпий остальных реагентов [4]. Для измерения теплового эффекта была использована установка, представляющая собой термостатированный тефлоновый реактор, который заполнялся заданным количеством трифторида брома. При добавлении MeCl к BrF_3 снималась зависимость температуры от времени. При выходе температурной кривой на линейный характер уменьшения (вследствие тепловых потерь) измерение прекращали. По разности температур в начале и после окончания реакции

определялся тепловой эффект. Пример полученной зависимости и графического построения для случая тетрафторобромата цезия представлен на рисунке 1.

После проведения серии экспериментов, состоящей из 5 опытов, различающихся массами навесок хлорида металла и трифторида брома, проводился расчёт теплового эффекта реакции по следующей формуле:

$$Q = -(n_{\text{BrF}_3} \cdot C_{\text{BrF}_3} \cdot \Delta T + K \cdot \Delta T),$$

где K – постоянная калориметра.

Энтальпии образования тетрафтороброматов были рассчитаны по следующей формуле:

$$\Delta H_{\text{MeBrF}_4} = Q_{\text{реакции}} + \Delta H_{\text{MeCl}} + 8/6 \cdot \Delta H_{\text{BrF}_3},$$

Для учёта собственной теплоёмкости калориметра была введена величина константы калориметра K , для определения которой применялся модельный эксперимент с гетерогенной системой, для которой известны энтальпии всех соединений, входящих в её состав:

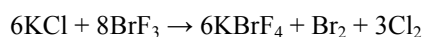


Таблица 1. Энтальпии образования тетрафтороброматов щелочных металлов

Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль
NaBrF ₄	-933,9 [3]
KBrF ₄	-967,5 [2]
RbBrF ₄	-974,2
CsBrF ₄	-1018,7

В таблице 1 представлены рассчитанные энтальпии образования тетрафтороброматов рубидия и цезия, а также приведены для сравнения присутствующие в литературе энтальпии образования тетрафтороброматов калия и натрия.

Таким образом, можно отметить, что в ряду тетрафтороброматов щелочных металлов просматривается закономерность последовательного увеличения по модулю значений энтальпий образования от NaBrF₄ к CsBrF₄. Следует отметить, что подобная зависимость наблюдается для большинства соединений щелочных металлов, что указывает на правильность определения значений энтальпий в настоящем исследовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опаловский А.А. Фторогалогенаты щелочных металлов // Успехи химии. – 1967. – Т. 36. – № 10. – С. 1673–1700.
2. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: ТПУ, 2010. – 156 с.
3. Richards G.W., Woolf A.A. Thermochemistry of flourine compounds. Part III. Heats of solution and neutralization in bromine trifluoride // J. Fluor. Chem. – 1971. – V. 1. – № 2. – P. 129–139.
4. Горбачёв С.В. Практикум по физической химии. – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА

Н.Ю. Селихова¹, А.Г. Макаров², В.С. Мальков¹

Научный руководитель: к.х.н, доцент Ю.Г. Слизов¹

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9, 630090

E-mail: selikhova.n@mail.ru

SYNTHESIS OF NEW FLUORINATED DERIVATIVES OF QUINOXALINE

N.Yu. Selikhova¹, A.G. Makarov², V.S. Malkov¹

Scientific Supervisor: Ph. D. Yu.G. Slizhov¹

¹ Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

² N.N. Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry of the Siberian Branch of Russian Academy of Science,
Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 9, 630090

E-mail: selikhova.n@mail.ru

Quinoxalines are important class of nitrogen-containing heterocycles, they are present in the composition of many biologically active substances, complexing agents, luminophores and other practically significant