

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ЭТИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДОВ МЕДИ И МАРГАНЦА**

*Е.И. Ашмянская, О.Г. Поляченко*

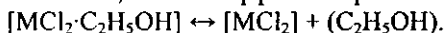
Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Состав и устойчивость комплексов этанола с хлоридами металлов мало изучены. Термодинамические расчеты процессов с их участием невозможны из-за ненадежности имеющихся данных по энтальпии образования и полного отсутствия информации об их энтропии. Между тем эти соединения представляют интерес с точки зрения возможности использования некоторых солей металлов для разработки новых способов разделения и осушки спиртов.

Нами исследованы процессы синтеза низших этанолятов дихлоридов меди и марганца, их термическая устойчивость и определены температуры разложения при стандартном давлении. Навески мелко растертых безводных хлоридов (около 1 ммоль) помещались в ампулу специальной конструкции, находящуюся на весах дериватографа. Синтез комплексов проводился при комнатной температуре в токе аргона, насыщенного парами спирта. Тепловой эффект взаимодействия паров спирта с хлоридами меди и марганца (по дифференциальной записи) был очень небольшим. Скорость сорбции паров спирта также оказалась небольшой – порядка 20-30 мг/час. Синтез прекращался по достижении брутто-состава, соответствующего 1-2 молям спирта на моль хлорида, с тем, чтобы предотвратить возможность образования раствора. При выпаривании этанола из раствора хлориды часто образуют спёкшееся вещество, которое механически удерживает этанол, что исключает возможность получения равновесных характеристик системы. Истинный состав вещества не соответствовал брутто-составу – имелись как высшие, так и низшие комплексы, а также не прореагировавший хлорид.

Термическое разложение образовавшихся комплексов изучалось в той же ампуле, закрытой колпачком с оттянутым капилляром и очень небольшим отверстием. Таким образом, мы имели возможность определить температуру, при которой давление продуктов разложения достигало 1 атм. Скорость нагревания образцов составляла 2,5°/мин. Точность определения температуры ± 0,5°. Для расшифровки результатов дериватографических исследований использовались также наблюдения, выполненные визуально-политермическим методом в ампуле, аналогичной дериватографической, но находящейся в прозрачной печи.

На дериватограммах зафиксированы процессы плавления высших этанолятов и разложения промежуточных комплексов, а также эффекты термического разложения моноэтанолятов хлоридов меди и марганца (М):



Для  $CuCl_2$   $P=1$  атм при температуре 96,5°С, а для  $MnCl_2$  – 152,5°С. Таким образом, устойчивость комплекса  $MnCl_2$  значительно превышает устойчивость комплекса  $CuCl_2$ .

Используя среднюю из имеющихся оценок  $\Delta S_{298}^0$  этой реакции, равную 154 Дж/моль·К, мы определили  $\Delta H_{298}^0$  этих реакций, равные 55,9 и 65,4 кДж, а также величины  $\Delta_r H_{298}^0 [CuCl_2 \cdot C_2H_5OH]$  и  $[MnCl_2 \cdot C_2H_5OH]$ , равные, соответственно, – 506,3 и – 781,4 кДж/моль. Возможная погрешность этих величин за счет неточности  $\Delta S^0$  не превышает ±5 кДж/моль. Полученные термодинамические данные позволяют выбрать условия для синтеза стехиометрически чистых моноэтанолятов хлоридов меди и марганца.

УДК 546.284'161

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПРИ РАБОТЕ С ТЕТРАФТОРИДОМ КРЕМНИЯ**

*О.Г. Поляченко, Л.Д. Поляченко, Н.В. Брановицкая*

Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

Ведущиеся в Республике Беларусь исследования способов производства чистого кремния для развития наземной солнечной энергетики предполагают использование побочного продукта переработки апатитов Гомельского химического завода – фторосиликата  $Na_2SiF_6$ . Образующийся при его термическом разложении  $SiF_4$  будет перерабатываться в  $SiH_4$  и далее – в кремний. Однако термическое поведение  $Na_2SiF_6$  и химические свойства  $SiF_4$  изучены недостаточно. В частности, нет надежных данных о возможности использования кварцевого стекла для изготовления деталей аппаратуры, соприкасающихся с  $SiF_4$ . Между тем такая аппаратура, будучи изготовленной из стекла высокой чистоты, практически исключает возможность загрязнения кремния примесями, резко ухудшающими его полупроводниковые свойства.

Нами проведены термодинамические расчеты равновесия некоторых химических процессов, которые могут наблюдаться при нагревании  $SiF_4$  в присутствии кварцевого стекла. Такие расчеты дают ценную предварительную информацию для планирования и организации соответствующих исследований, а также для расшифровки и объяснения получающихся экспериментальных результатов.

Нами рассмотрены два типа возможных непосредственных взаимодействий  $SiF_4$  и  $SiO_2$  – с образованием газообразных оксофторидов  $SiOF_2$  и  $Si_2OF_6$ :

