

УДК 540.11+536.6



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АДДУКТОВ $MCl_2 \cdot NH_4Cl$

БАТКИБЕКОВА М.Б., СЫРЫМБЕКОВА Э.И

*Кыргызский государственный технический университет им.И.Раззакова, Бишкек,
Кыргызская Республика
izvestiya@ktu.aknet.kg*

THEARODINAMICAL CHARANTERISKS OF CRYSTALINE ADDUCTS $MCl_2 \cdot NH_4Cl$

Batkibekova M.B., Syrymbekova E.I.

Kyrgyz State Technical University named after I.Razzakov, Bishkek, Kyrgyz Republic

*Приведены результаты синтеза и термохимического исследования
кристаллических аддуктов, $MCl_2 \cdot NH_4Cl$*

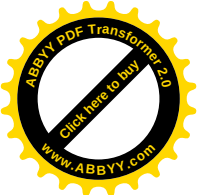
There are results of the synthere and thermochemical researching of the
crystalline adducts $MCl_2 \cdot NH_4Cl$

Развитие исследований в области изучение молекулярных комплексов (аддуктов) сдерживается недостатком сведений по физико-химическим и, прежде всего, энергетическим характеристикам данных соединений. Величины энтальпии образования, теплоемкости; энтропии, энергии Гиббса и др. являются важнейшими физико-химическими константами, обладающими высокой информативностью, взаимозависимостью со многими иными свойствами соединений и являются базовыми для разработки научно-практических вопросов применения аддуктов аддуктообразование существенно меняет свойства образующих данное соединение молекул, создавая предпосылки к изменению свойств веществ введением их в состав комплексов, что, в свою очередь, требует знания соответствуют термодинамических характеристик.

Цель работы - синтез кристаллических аддуктов $MCl_2 \cdot NH_4Cl$ и их термохимическое исследование.

Настоящая работа является продолжением систематических термохимических исследований, комплексов хлоридов металлов с азот- и кислород содержащими лигандами [1, 2]. Координационные соединения галогенидов металлов с хлоридом аммония термохимически в должной мере не изучены.

В работе осуществлен подбор реагентов, отработана методика и синтезированы кристаллические аддукты $MCl_2 \cdot NH_4Cl$, где $M=Mn, Co, Cu, Ni, Sn$ и проведено их термохимическое исследование.



Кристаллический аддукт $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ получен при кипячении растворов MnCl_2 и NH_4Cl в абсолютном этаноле в мольном соотношении: хлорид марганца: хлорид аммония 1:1.

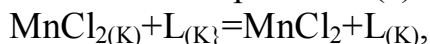
Выпавший осадок светло-розового цвета отфильтрован под вакуумом, промыт абсолютным этанолом, выдержан в вакуум - эксикаторе до постоянной массы и подвергнут химическому анализу: марганец - трилонометрически, хлор - аргентометрически, азот по Кьельдалю [3].

Найдено, % : Mn 29,0 % , Cl 58,4 % , N 7,9%

Вычислено, % Mn 30,6 % , Cl 59,4 % , N 7,8%

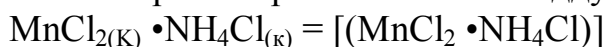
С учетом погрешностей химического анализа в определении содержания металла и других элементов данный анализ позволил установить, что содержание основного продукта $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ составляет не менее 99,8 % и для синтезированного комплекса принято соотношение компонентов $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} = 1:1$. Формульное выражение $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ с соответствующей следующей молекулярной массой. Кристаллы $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ хорошо растворимы в соляной кислоте, воде. На воздухе устойчивы.

Энтальпия присоединения ΔH одной молекулы хлорида аммония. L к хлориду марганца с образованием комплекса $\text{MnCl}_2 - L_{(к)}$ определена на основании реакции (а)



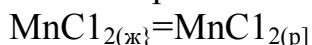
С использованием тепловых эффектов процессов (1) - (5):

1. Растворение кристаллических аддуктов в растворителе 0,1 н HCl:



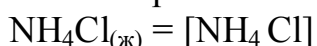
$$\Delta H = 30,2727 \text{ кДж/моль}$$

2. Растворение $\text{MnCl}_{2(к)}$ в растворителе 0,1 н HCl:



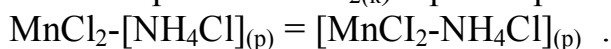
$$\Delta H_2 = 37,442 \text{ кДж/моль}$$

3. Растворение лиганда NH_4Cl в растворителе 0,1 н HCl:



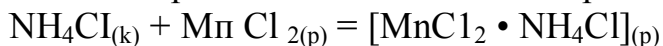
$$\Delta H_3 = 17,9292 \text{ кДж/моль}$$

4. Растворение $\text{MnCl}_{2(к)}$ в растворителе (0,1 н HCl + NH_4Cl):



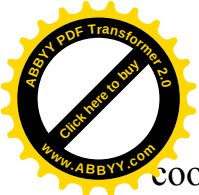
$$\Delta H = 36,1269 \text{ кДж/моль}$$

5. Растворение лиганда NH_4Cl в растворе (0,1 н HCl + MnCl_2):



$$\Delta H_5 = 17,8633 \text{ кДж/моль}$$

Калориметрические измерения были проведены в микрокалориметре с изотермической оболочкой [5]. При проведении калориметрических измерений в стаканчик калориметра вносим 70 мл растворителя. Вещества для калориметрирования в сухом блоке помещали в тонкостенные стеклянные ампулы, которые затем запаивали. Эти вещества взвешивали с точностью 0,0005 мг на весах марки ВЛР-200. Навески комплекса $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ подбирались с условием быстрого растворения и получения устойчивых растворов, навески компонентов комплекса MnCl_2 и NH_4Cl подбирались



соответственно, чтобы концентрации растворов при измерении тепловых эффектов ΔH_2 и ΔH_3 были идентичны концентрации раствора при измерении теплового эффекта ΔH_1 растворения комплекса $MnCl_2 \cdot NH_4Cl$.

Работу калориметрической установки проверили по энтальпии растворения в воде дважды перекристаллизованного хлорида калия квалификации "осч".

Приведенные выше погрешности измерения энтальпии растворения KCl и энтальпии растворения $MnCl_2 \cdot L$, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ и $NH_4Cl \cdot L$ выражены 95%-ным доверительным интервалом.

На основании полученных в работе экспериментальных и литературных данных вычислены энтальпия присоединения ΔH одной молекулы хлорида аммония к хлориду марганца с образованием $MnCl_{2(K)}$.

$\Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1$ и стандартная энтальпия образования $\Delta H = 24,4094$.

Аддукт $CoCl_2 \cdot NH_4Cl$ получен при кипячении растворов $CoCl_2$ и NH_4Cl в абсолютном этаноле при мольном соотношении хлорид кобальта: хлорид аммония 1:1.

Выпавший осадок светло-синего цвета отфильтрован под вакуумом, промыт абсолютным этанолом. выдержан в вакуум-эксикаторе до постоянной массы и подвергнут химическому анализу: содержание кобальта установлено трилонометрически, хлор-аргентометрически, азот - по Кьельдалю [3]

Найдено, % : Co 33,39% Cl 56,29% N 6,83%

Вычислено, % : Co 32,08% Cl 58,10% N 7,64%

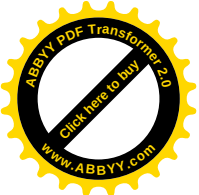
С учетом погрешностей химического анализа в определении содержания. металла и других элементов установлено, что содержание основного продукта $CoCl_2 \cdot NH_4Cl$ составляет не менее 99,8 % и для синтезированного комплекса принято соотношение компонентов $CoCl_2 \cdot NH_4Cl = 1:1$

Кристаллы $CoCl_2 \cdot NH_4Cl$ хорошо растворимы в соляной кислоте, воде. На воздухе устойчивы. Температура плавления определена обычным методом в запаянных капиллярах. Плотность определена пикнометрически с использованием в качестве инертной жидкости - толуола и составила 2,7 (г см³).

Энтальпия присоединения ΔH одной молекулы хлорида аммония к хлориду кобальта с образованием комплекса $CoCl_2 \cdot NH_4Cl_{(K)}$ определена по аналогичной схеме.

На основании полученных в работе экспериментальных и литературных данных вычислены: энтальпия присоединения ΔH одной молекулы NH_4Cl к хлориду кобальта с образованием $CoCl_2 \cdot NH_4Cl_{(K)}$

$\Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1$, равна $\Delta H = 24,3084$ кДж/моль



Условия синтеза аддуктов $MCl_2 \cdot NH_4Cl$

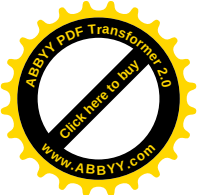
Таблица 1

Аддукт	Растворитель	Температура синтеза, °C	Цвет	Температура плавления, C	ρ , г/см ³
$CoCl_2 \cdot NH_4Cl$	этанол	76,5	Светло-синий	350	2,7
$MnCl_2 \cdot NH_4Cl$	этанол	72,8	светло-розовый	280	2,8
$CuCl_2 \cdot NH_4Cl$	CCl_4	76,8	светло-коричневый	133	2,6
$NiCl_2 \cdot NH_4Cl$	CCl_4	75,8	светло-оранжевый	271	2,2
$SnCl_2 \cdot NH_4Cl$	CCl_4	77,5	Молочный	480	2,4

Результаты химического анализа аддуктов $MCl_2 \cdot NH_4Cl$

Таблица 2

Аддукт	Me, %		Cl, %		N, %	
	Вычислено	найденно	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
$CoCl_2 \cdot NH_4Cl$	32,08	33,39	58,10	56,29	7,64	6,83
$MnCl_2 \cdot NH_4Cl$	29,0	30,6	59,4	58,4	7,8	7,9
$CuCl_2 \cdot NH_4Cl$	33,79	32,48	56,6	54,98	7,44	7,67
$NiCl_2 \cdot NH_4Cl$	32,04	31,45	58,13	57,6	7,6	7,5
$SnCl_2 \cdot NH_4Cl$	37,50	36,5	56,32	54,55	4,45	3,04



Литература

1. Усубалиев Д.У. Физико-химические свойства солей и аддуктов некоторых металлов: Автореф. кан-д. хим. наук, 1994, 65с
2. Усубалиев Д.У., Абдылдаева К.Ш., Баткибекова М.Б. и др. Международный симпозиум по калометрии и химической термодинамике. –М.:, 1991 с. 58-59.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. –М.: Химия, 1975, 221 с.
4. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко.- М.: Наука, 1972, вып. 6. 234 с.
5. Усубалиев Д.У., Кыдынов М.К. Энтальпия образования кристаллогидратов двойных солей нитратов цезия и РЗЭ. / Физико-химические свойства неорганических веществ. Фрунзе, Фрунз. Полит. Институт, 1984 с. 49-57.
6. Термические константы веществ. Под. Ред. В.П. Глушко.- М.: Изд-во АН СССР. ВИНТИ 1981, вып. 10.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.: Химия. – 1971. – Т.1- С. 75