

В.И. САЛДИН, В.В. СУХОВЕЙ

Термодинамические свойства додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина

Прямым сжиганием в бомбовом калориметре KL-5 экспериментально определена удельная теплота сгорания додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина, из которой рассчитаны его стандартные теплоты сгорания и образования, равные $-13\,359$ и -807 кДж/моль соответственно.

Ключевые слова: бомбовый калориметр KL-5, теплота сгорания и образования, додекагидро-клозо-додекаборат 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина.

Thermodynamic properties of the 2,4,6-triamine-1,3,5-triazine dodecahydro-closo-dodecaborate.
V.I. SALDIN, V.V. SUKHOVEY (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

By means of the direct burning in bomb calorimeter KL-5 was obtained experimentally specific combustion enthalpy of 2,4,6-triamine-1,3,5-triazine dodecahydro-closo-dodecaborate from which were calculated their standard combustion and formation enthalpies equal $-13\,359$ and -807 kJ/mol, respectively.

Key words: bomb calorimeter KL-5, combustion and formation enthalpy, 2,4,6-triamine-1,3,5-triazine dodecahydro-closo-dodecaborate.

Состав додекагидро-клозо-додекаборатного аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, представленного одними из самых энергоемких химических элементов, вызывает интерес исследователей и практиков к его соединениям в качестве компонентов энергетических материалов различного назначения [5, 7–13]. Знание термодинамических характеристик соединений позволяет прогнозировать перспективность их практического применения в различных областях, а также использовать для теоретических расчетов возможности осуществления тех или иных химических реакций с их участием (окислительно-восстановительных, обменных и др.). В ранних работах проведены теоретические расчеты термодинамических параметров этого класса соединений. По расчетным оценкам, сделанным в работе [8], стандартная энтальпия образования $B_{12}H_{12}^{2-}$ составляет $+11 \pm 10$ ккал/моль. В более позднем исследовании [10] для стандартных энтальпий образования $B_{12}H_{12}^{2-}$ в зависимости от методики расчета получены значения $-86,3$ или $-88,1$ ккал/моль, а аммонийной соли $(NH_4)_2B_{12}H_{12}^{2-}$ $-107,9$ ккал/моль.

Что касается экспериментального определения термодинамических характеристик соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$, то в последнее время таких исследований становится все больше [2, 4, 5, 11, 12], поскольку эти соединения рассматриваются как перспективные энергоемкие вещества для практического использования.

Одним из таких соединений является додекагидро-клозо-додекаборат 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина $(C_3H_6N_6)_2H_2B_{12}H_{12}$ (I), который обладает высокой термической стабильностью и довольно активно сгорает на воздухе [3].

*САЛДИН Виталий Иванович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, СУХОВЕЙ Василий Викторович – кандидат химических наук, научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).

*E-mail: sald@ich.dvo

Целью работы является определение энтальпий сгорания и образования **I** его прямым сжиганием в калориметрической бомбе. Предлагаемое исследование направлено на пополнение сведений о термодинамических свойствах соединений аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$ и оценку перспективности **I** в качестве энергоёмкого компонента.

Экспериментальная часть

Получение **I** проводили взаимодействием $C_3H_6N_6$ с водным раствором $H_2B_{12}H_{12}$ [3]. Чистота **I**, определенная количественным анализом по содержанию в нем $B_{12}H_{12}^{2-}$ в виде нерастворимой серебряной соли $Ag_2B_{12}H_{12}$ [1], составляла 99,2 %. Исходный $C_3H_6N_6$ чистотой 99,0 % (GmbH & Co. KG) использовали без дополнительной очистки.

Для синтеза додекагидро-клозо-додекаборатов проводили пиролиз смесей $NaBH_4$ и KBF_4 с последующим выделением $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона из реакционного продукта и его очистки с использованием хитозана. Соли $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона с катионами щелочных металлов получали обработкой додекагидро-клозо-додекабората хитозана ($C_6O_4H_9NH_{3/2}$) $B_{12}H_{12}$ соответствующими гидроксидами. Для получения кислоты $H_2B_{12}H_{12}$ использовали катионообменный процесс солей $M_2B_{12}H_{12}$ (M – Na, K) на смоле КУ-2 [9].

Определение стандартных энтальпий сгорания ($\Delta_c H^\circ$) и образования ($\Delta_f H^\circ$) **I** производили методом бомбовой калориметрии с использованием калориметра KL-5 (ГДР) по приложенной к нему инструкции. Процедура и условия проведения экспериментов стандартные: давление кислорода в бомбе 3–4 МПа; $V = \text{const}$, масса сжигаемого образца 0,7–0,8 г. Для определения водного эквивалента калориметра использовали эталонную бензойную кислоту марки К-1. Ее теплота сгорания по паспортным данным Института метрологии им. Д.И. Менделеева определена с точностью до 0,02 %.

Рентгенофазовый анализ продуктов сгорания **I** проводили с помощью дифрактометра D8 ADVANCE (Германия, Bruker) на излучении CuK_α .

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали в области 350–4000 cm^{-1} на ИК-спектрометре FS EQUINOX-55S при комнатной температуре. Образцы для регистрации готовили в виде суспензий порошков в вазелиновом масле и в таблетках с KBr.

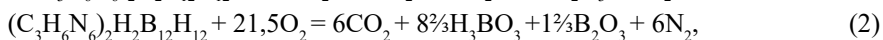
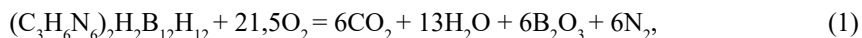
Результаты работы и их обсуждение

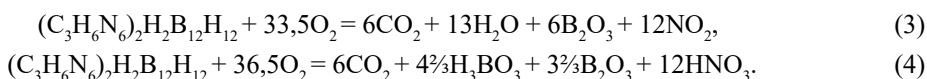
Для определения удельной теплоты сгорания $(C_3H_6N_6)_2H_2B_{12}H_{12}$ проведено пять экспериментов по его сжиганию с относительно хорошей воспроизводимостью результатов (табл. 1).

Таблица 1
Данные экспериментов по сжиганию $(C_3H_6N_6)_2H_2B_{12}H_{12}$

№ п/п	Навеска, г	$-Q_c$, Дж	$-\Delta_c U$, Дж/г	$-\Delta_c H$, кДж/моль	P, МПа
1	0,7181	24 265	33 790	13 386	3,8
2	0,7510	24 905	33 163	13 138	4,0
3	0,6652	22 144	33 289	13 188	3,5
4	0,7186	24 252	33 749	13 370	3,8
5	0,6815	22 870	33 558	13 294	3,6

Сгорание **I** может происходить с набором различных продуктов в зависимости от его соотношения с кислородом согласно следующим уравнениям реакций:





Следует отметить, что объема кислорода в калориметрической бомбе ($V = 0,4$ л) с огромным избытком хватает для сжигания используемого в экспериментах количества образца **I** по любой из вышеприведенных реакций.

Вскрытие бомбы показывает, что в летучих продуктах сгорания **I** отсутствует диоксид азота NO_2 , который придавал бы им характерный бурый цвет. Поэтому можно исключить сгорание **I** по реакции (3). Окрашивание универсальной индикаторной бумаги в красно-бордовый цвет при контакте с газообразными продуктами свидетельствует о наличии азотной кислоты, которая образуется согласно уравнению реакции (4). Проходит ли сгорание **I** только по этой реакции, с полной уверенностью сказать трудно, поскольку из-за конструкции спускового клапана бомбы не представляется возможным сделать количественное определение азотной кислоты. Поэтому нельзя исключить сгорание **I** по параллельным реакциям (1) и (2), которое, как и в случае реакции (4), проходит с образованием борной кислоты H_3BO_3 и/или борного ангидрида B_2O_3 . Их наличие подтверждено с помощью РФА и ИК-исследований твердых продуктов, которые в виде обильного инея осаждаются внутри бомбы на ее дне и стенках. Отсутствие свободной воды в летучих продуктах сгорания также отмечается в работах [2, 4, 11, 12]. По мнению авторов работ [11, 12], она вся расходуется на образование борной кислоты. Однако, на наш взгляд, в условиях высокого давления кислорода и температуры нельзя исключить образование диоксида азота (реакция (3)), отсутствие которого можно объяснить как раз его последующим взаимодействием с водой до азотной кислоты (реакция (4)). При этом остаточной воды, как и в случае сгорания по реакции (2), хватает только на частичный перевод борного ангидрида в борную кислоту.

Как следует из табл. 1, теплота сгорания **I** ($\Delta_c \text{H}$) составляет $-13\ 275$ кДж/моль. При расчетах термодинамических значений, проводимых в работе, использованы данные справочника [6] (табл. 2).

Таблица 2
Термодинамические данные [6] возможных продуктов сгорания $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_2\text{H}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и составляющих его элементов

№ п/п	Соединение	$-\Delta_f \text{H}^\circ$, кДж/моль	C_p , Дж/(моль К)
1	CO_2	$393,315 \pm 0,046$	$37,112 \pm 0,041$
2	H_2O	$285,829 \pm 0,040$	$75,299 \pm 0,041$
3	B_2O_3	$1272,898 \pm 1,215$	$62,76 \pm 0,292$
4	H_3BO_3	$1094,157 \pm 0,836$	$81,336 \pm 0,418$
5	HNO_3	$174,138 \pm 0,502$	$109,871 \pm 0,209$
6	N_2	0	$29,124 \pm 0,008$
7	C	0	$8,5535 \pm 0,167$
8	H_2	0	$28,831 \pm 0,008$
9	B	0	$11,087 \pm 0,209$

Стандартную теплоту его образования рассчитывали по закону Гесса:

$$(\Delta_f \text{H}^\circ) \text{I} = \Sigma (\Delta_f \text{H}^\circ) \text{I} - (\Delta_c \text{H}^\circ) \text{I}, \quad (5)$$

где $\Sigma (\Delta_f \text{H}^\circ)$ – сумма стандартных теплот образования продуктов сгорания, $(\Delta_c \text{H}^\circ)$ – стандартная теплота сгорания **I**.

Для реакций (1), (2) и (4) сумма стандартных теплот образования продуктов сгорания **I** составляет $-13\ 606$, $-13\ 943$ и $-14\ 166$ кДж/моль соответственно. С учетом того, что $(\Delta_c \text{H}^\circ)$ в уравнении (5) постоянная, термодинамически более вероятно сгорание **I** по реакции (4), чем по реакциям (1) и (2). Поэтому при расчете стандартной теплоты образования учитывали сгорание **I** по реакции (4), которое дает ее максимальное значение. Для перехода от экспериментально определенной теплоты сгорания **I** ($\Delta_c \text{H}$) к стандартной ($\Delta_c \text{H}^\circ$) необходимо учитывать две поправки:

$$\Delta_c \text{H}^\circ = \Delta_c \text{H} + \Delta C_p \cdot \Delta T + \Delta nRT. \quad (6)$$

Первая ($\Delta C_p \cdot \Delta T$) – это поправка на переход от реальной температуры опыта, в среднем составляющей 20 °C, к стандартной (25 °C), которую ввели по закону Кирхгоффа:

$$\Delta C_p = \sum C_p (\text{конечных продуктов реакции сгорания I}) - C_p \text{ I.} \quad (7)$$

Поскольку теплоемкость $C_p \text{ I}$ неизвестна, она оценена по правилу Неймана–Коппа как сумма теплоемкостей составляющих его элементов $C_6H_{26}N_{12}B_{12}$, **I**.

Вторая (ΔnRT°) – это поправка, учитывающая работу, которую совершает система в результате ее изменения в ходе сгорания **I**, где Δn – разница между суммой газообразных продуктов конечной системы и суммой газообразных продуктов исходной системы в моль, для реакции (4) она составляет –30,5 (6–36,5), R – универсальная газовая постоянная, равная 0,00831 кДж/моль·К, T° – стандартная температура, равная 298 К.

С учетом этих поправок рассчитали стандартную теплоту сгорания **I**:

$$\Delta_c H^\circ = -13\,275 - 1,64 \cdot 5 - 30,5 \cdot 0,00831 \cdot 298 = -13\,275 - 8 - 76 = -13\,359 \text{ кДж/моль.}$$

Теперь можно рассчитать стандартную теплоту образования **I**:

$$(\Delta_f H^\circ) \text{ I} = -14\,166 - (-13\,359) = -807 \text{ кДж/моль.}$$

Из полученного значения стандартной теплоты сгорания **I** можно также рассчитать температуру, которая развивается в ходе его сжигания согласно следующему уравнению:

$$T = \Delta_c H^\circ / \sum C_p (\text{конечных продуктов реакции сгорания I}) = 13\,359/2,37 = 5\,637 \text{ К.}$$

Отличительной особенностью **I** является полнота его сгорания. В большинстве исследований по экспериментальному определению теплоты сгорания соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона [4, 5, 9] отмечается, что твердые продукты сгорания содержат наряду с кислородными соединениями бора темные оплавленные остатки. Это связано с тем, что образующийся при горении подавляющего большинства соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона тугоплавкий оксид бора создает на поверхности частиц защитный барьер, препятствующий подходу кислорода к его внутренним слоям. Наличие кислородных соединений в составе оплавленных частиц подтверждено с помощью рентгенофазового анализа и ИК [4]. После отмывки оплавленных частиц в горячей воде нерастворимые остатки представляют собой смесь бора или карбидов бора, нитрида бора и углерода с неопределенным их соотношением. Это делает невозможным рассчитать точное значение стандартной теплоты сгорания и образования таких соединений. В практическом плане это не позволяет реализовать потенциально высокую энергоемкость соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона.

Активное сгорание **I** на воздухе объясняется в работе [3] тем, что его разложение происходит при относительно высокой температуре (около 290 °С) и сопровождается выделением смеси ацетонитрила и водорода, которая тут же воспламеняется. Высокая температура вспышки приводит к возгоранию твердых продуктов полураспада. Результатом этого является образование тончайшего пепла с высокой удельной поверхностью, состоящего из бор-углеродсодержащего остатка и кислородных соединений бора. Логично, что при сжигании **I** в калориметрической бомбе в условиях высокого давления кислорода и температуры происходит полное сгорание этого пепла.

Полное сгорание наблюдается и у интеркалированных соединений оксида графита (ИСОГ) с додекагидро-клого-додекаборатом аммония [2]. Это объясняется тем, что они при быстром нагревании или поджигании разлагаются взрывным образом как в инертной атмосфере, так и на воздухе. Естественно, что в калориметрической бомбе при высоких парциальном давлении кислорода и температуры, создающихся в объеме взрыва, происходит полное сгорание $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона.

Таким образом, термодинамические характеристики **I** могут приниматься как наиболее точные на сегодняшний день для соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона. Из теплоты сгорания ИСОГ [2] трудно сделать расчеты теплоты образования как самих этих соединений, так и $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона. Это связано с неопределенным составом ИСОГ, поскольку в зависимости от способа получения оксид графита может содержать различные трудноудаляемые

примеси и остаточную внутрислоевую воду. В отличие от ИСОГ исследованный **I** имеет четкий состав и высокую степень чистоты.

Заключение

Результаты проведенных исследований пополняют сведения о термодинамических свойствах соединений $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона. Благодаря полноте сгорания **I**, его чистоте, четкому составу, негигроскопичности полученные термодинамические характеристики могут рассматриваться как наиболее точные для расчета таковых исходного $B_{12}H_{12}^{2-}$ -аниона, его новых соединений, а также химических превращений с их участием. Эти же характеристики позволяют предлагать **I** в качестве перспективного энергоемкого термостойкого компонента, активно реагирующего с окислителями в смесевых составах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Н.Т., Куликова Л.Н., Канаева О.А. Гравиметрическое определение додека-клозо-додекаборатов // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31, № 7. С. 1382–1383.
2. Михайлов Ю.М., Салдин В.И., Цветников А.К., Ганина Л.В., Бузник В.М. Термодинамические свойства оксида графита и его интеркалированных соединений с водой и додекагидро-клозо-додекаборатом аммония // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. 2009. № 1. С. 6–10.
3. Салдин В.И., Савченко Н.Н., Игнатъева Л.Н., Машгальер Д.В. Синтез и исследование додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамин-1,3,5-триазина // Вестн. ДВО РАН. 2018. № 5. С. 63–72. DOI: 10.25808/08697698.2018/201.5.009.
4. Салдин В.И., Бузник В.М., Михайлов Ю.М., Ганина Л.В. Термодинамические свойства додекагидро-клозо-додекабората гексаметилентетраммония // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92, № 4. С. 548–551.
5. Сиваев И.Б. Соли азотсодержащих гетероциклических соединений с полиэдрическими борановыми анионами: от ионных жидкостей до высокоэнергетических материалов // Химия гетероциклических соединений. 2017. Т. 53, № 6/7. С. 638–658.
6. Термические константы веществ: справочник / отв. ред. В.П. Глушко. Вып. 1–10. М.: ВИНТИ, 1965–1982.
7. He L., Lin H., Li H-F., Filinchuk Ya., Zhang J., Liu Y., Yang M., Hou Y., Deng Y., Li H.-W., Shao H., Wang L., Lu Z. $Na_3NH_2B_{12}H_{12}$ as high performance solid electrolyte for all-solid-state Na-ion batteries // J. Power Sources. 2018. Vol. 396. P. 574–579.
8. Kaczmarczyk A., Nichols W.C., Stockmayer W.H., Eams T.D. Thermodynamic properties of $B_{10}H_{10}^{2-}(aq)$ and $B_{12}H_{12}^{2-}(aq)$ // Inorg. Chem. 1968. Vol. 7, N 6. P. 1057–1061.
9. Muetterties E.L., Balthis J.H., Chida V.T., Knoth W.H., Miller H.C. Salts and Acids of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, N 3. P. 444–451.
10. Nguen M.T., Matus M.N., Dixon D.A. Heats of formation of boron hydride anions and dianions and their ammonium salts $[B_nH_m^y][NH_4^+]_y$ with $y = 1-2$ // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, N 18. P. 7561–7570. PMID 17691770. DOI: 10.1021/ic700941c.
11. Rao M.H., Muralidharan K. Closo-Dodecaborate ($B_{12}H_{12}^{2-}$) salts with nitrogen based cations and their energetic properties // Polyhedron. 2016. Vol. 115. P. 105–110.
12. Sharon P., Afri M., Mitlin S., Gottlib L., Schmerling B., Grinstein D., Welner S., Frimer A.A. Preparation and characterization of bis(guanidinium) and bis(aminotetrazolium)dodecaborate salts: Green high energy nitrogen and boron rich compounds // Polyhedron. 2019. Vol. 157. P. 71–89.
13. Zhang Z., Zhang Y., Li Z., Jiao N., Liu L., Zhang S. $B_{12}H_{12}^{2-}$ -Based Metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) Complexes as hypergolic fuels with superior hypergolicity // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 2018, N 8. P. 981–986. DOI: 10.1002/ejic.201701206.