

А.И. Волков, доцент; О.Н. Комшилова, доцент

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОСФАТОВ 3d - ЭЛЕМЕНТОВ

In this work obtained results of experimental research thermodynamic properties phosphates d-elements.

Термодинамические характеристики веществ являются фундаментальными величинами, которые имеют не только теоретическое, но и практическое значение.

В литературе существует весьма ограниченное количество термодинамических характеристик фосфатов 3d-элементов и их кристаллогидратов.

Калориметрическим методом нами определены [1–6] энтальпии образования соответствующих ортофосфатов, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Значения энтальпий образования гидратов и некоторых
безводных фосфатов 3d-элементов

Формула соединения	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль
$\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кр.)	$-2420,9 \pm 3,3$
$\text{ScPO}_4 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$ (ам.)	$-2524,6 \pm 3,3$
ScPO_4 (ам.)	$-1795,8 \pm 3,3$
VOPO_4 (α -)	$-1658,5 \pm 3,8$
$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (α -)	$-2242,6 \pm 2,9$
$\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (фиол.)	$-3233,4 \pm 2,1$
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кр.)	$-4863,5 \pm 3,3$
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (роз.)	$-3979,0 \pm 2,5$
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (кр.)	$-4981,9 \pm 5,0$
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (кр.)	$-4958,0 \pm 3,8$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (α, β , пара-)	$-4091,5 \pm 2,1$
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кр.)	$-2842,2 \pm 2,9$
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (кр.)	$-3139,7 \pm 2,9$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (В)	$-4159,0 \pm 4,2$

Знание теплот образования гидратов и теплот процесса дегидратации, определенных тензиметрически [7–11], позволяет оценить теплоты образования безводных фосфатов и промежуточных гидратов. Соответствующие значения приведены в табл. 2.

Полученные экспериментальные данные согласуются и с немногочисленными литературными значениями (табл. 3).

Например, для фосфата цинка известно $\Delta H_{f,298}^0 \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 = -2899,5 \pm 10,5$ кДж/моль [12]. Используя стандартное значение теплоты образования $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученное калориметрическим методом [6], определяем теплоту дегидратации тетрагидрата. Эта величина хорошо коррелирует с величиной, определенной тензиметрически [8].

Энтальпия образования продуктов дегидратации кристаллогидратов фосфатов

Формула соединения	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль
$\text{CrPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ам.)	$-2643,5 \pm 10,9$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кр.)	$-3506,2 \pm 7,1$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (кр.)	$-3212,1 \pm 4,2$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (α -)	$-2902,0 \pm 14,6$
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (кр.)	$-2334,5 \pm 4,2$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (В)	$-3866,9 \pm 6,7$
$\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (α -)	$-1954,3 \pm 3,3$

Таблица 3

Тепловые эффекты процессов дегидратации

Уравнение процесса	ΔH_{298}^0 , кДж/моль		
	тенз.	калор.	лит.
$[\alpha - \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \leftrightarrow [\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2] + 4(\text{H}_2\text{O})$	$235,1 \pm 10,5$		
$[\beta - \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \leftrightarrow [\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2] + 4(\text{H}_2\text{O})$	$225,9 \pm 7,5$	$224,7 \pm 10,9$	[12]
[пара - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \leftrightarrow [\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2] + 4(\text{H}_2\text{O})$	$210,9 \pm 5,0$		
$[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_{\text{III}} \leftrightarrow [\text{FePO}_4] + 2(\text{H}_2\text{O})$	$140,6 \pm 2,9$	$136,4 \pm 12,6$	[12]

Таким образом, тензиметрический метод является достаточно надежным при оценке изменения состояния воды в кристаллогидратах. Его преимущество заключается в определении энергетических характеристик данного изменения. В то же время метод достаточно чувствителен и к структурным различиям кристаллогидратов. Это нашло свое отражение в термодинамических характеристиках процесса дегидратации различных модификаций кристаллогидратов, как, например, для ромбической (гопейт) и триклинной (парагопейт) модификаций тетрагидратов трехзамещенного фосфата цинка [8].

Хорошее соответствие данных по оценке взаимодействия воды с фосфатом, определенное калориметрическим и тензиметрическим методами, свидетельствует о достоверности в определении термодинамических характеристик этого взаимодействия (табл. 4).

Таблица 4

Тепловые эффекты процессов дегидратации

Уравнение процесса	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	
	тенз.	калор.
$[\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_k \leftrightarrow [\text{VOPO}_4]_k + 2(\text{H}_2\text{O})$	$107,1 \pm 3,3$	$100,4 \pm 5,0$
$[\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_k \leftrightarrow [\text{ScPO}_4]_a + 2(\text{H}_2\text{O})$	$141,4 \pm 6,7$	$141,4 \pm 5,0$
$[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_k \leftrightarrow [\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_k + 3(\text{H}_2\text{O})$	$156,5 \pm 10,0$	$159,0 \pm 4,2$

Чтобы характеризовать изменение термодинамических свойств, а следовательно, и устойчивость различных соединений переходных элементов 3d-серии, целесообразно сравнить величины их теплот образования, отнесенные к $M_{\text{ЭКВ}}$, так как полученные фосфаты отвечают различной степени окисления катиона.

Характер изменения этих характеристик ($\Delta H_{f,298}^0$ кДж/ $M_{\text{ЭКВ}}$) различных соединений 3d-элементов представлен на рис. 1.

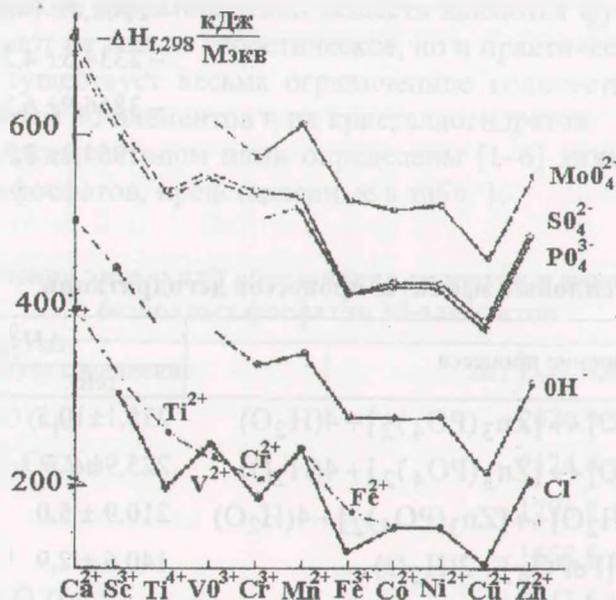


Рис. 1. Зависимость теплот образования соединений в ряду Ca – Zn

Следует отметить, что наблюдаемая закономерность в энтальпиях образования фосфатов аналогична характеру изменения этих величин для гидроксидов, хлоридов, сульфатов и молибдатов, что подтверждает достаточную надежность полученных термодинамических характеристик безводных ортофосфатов.

Кроме того, данные рис. 1 позволяют оценить еще неизвестные теплоты образования, так для ортофосфата хрома

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{CrPO}_4 \approx -1494 \text{ кДж/моль.}$$

Используя теплоты образования для двух- и трехвалентных соединений железа (рис. 2), можно оценить также и теплоту образования ортофосфата двухвалентного железа:

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \approx -2761 \text{ кДж/моль.}$$

Для характеристики закономерности изменения теплот образования соединений 3d-элементов целесообразно сравнить эти величины для соединений, у которых степень окисления катиона равна двум.

На рис. 1 представлены характеристики хлоридов. Их изменение в ряду Ca – Mn – Zn можно объяснить, используя основные положения теории кристаллического поля [13].

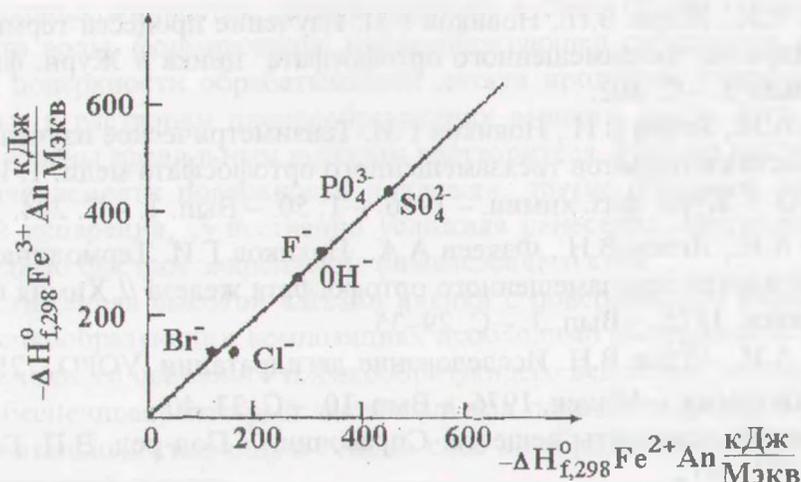


Рис. 2. Сравнение теплот образования для соединений двух- и трехвалентного железа ($An = Br^-, Cl^-, OH^-, F^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$)

Так как аналогичное изменение теплот образования должно наблюдаться и у молибдатов, сульфатов и фосфатов, то это позволяет оценить отсутствующие в литературе теплоты образования некоторых гипотетических фосфатов: соединений титана (II), ванадия (II) и хрома (II). Однако достаточно достоверная оценка таких соединений затруднена из-за отсутствия необходимых данных для других соединений названных катионов. Кроме того, такие соединения будут очень неустойчивыми, так как катионы Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} довольно сильные восстановители.

Таким образом, изменение теплот образования фосфатов в ряду $Ca - Mn - Zn$ не нарушает общей закономерности для соединений 3d-элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков А.И., Яглов В.Н., Глыбин В.П., Маринова Л.А. Определение стандартных теплот образования фосфатов скандия // Химия и химическая технология. – Минск, 1975. – Вып. 9. – С. 35–42.
2. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Теплоты образования фосфата ванадия и его кристаллогидрата // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 43. – Вып. 11. – С. 2887.
3. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Теплота образования гексагидрата ортофосфата хрома // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1976. – № 1. – С. 120–121.
4. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Теплоты образования кристаллогидратов ортофосфатов марганца // Журн. физ. химии. – 1976. – Т. 49. – Вып. 6. – С. 1593.
5. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Теплоты образования октагидратов ортофосфатов кобальта и никеля // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1975. – № 4. – С. 124–125.
6. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Теплота образования тетрагидрата трехзамещенного ортофосфата цинка // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 48. – Вып. 11. – С. 2887.
7. Яглов В.Н., Волков А.И., Новиков Г.И. Термическое разложение кристаллогидрата $CrPO_4 \cdot 6H_2O$ // Журн. неорганической химии. – 1977. – Т. 22. – С. 37–40.

8. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Изучение процесса термического разложения тетрагидратов трехзамещенного ортофосфата цинка // Журн. физ. химии. – 1976. – Т. 50. – Вып. 3. – С. 802.

9. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Тензиметрическое изучение процессов дегидратации кристаллогидратов трехзамещенного ортофосфата меди. 1. Исследование $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Журн. физ. химии. – 1976. – Т. 50. – Вып. 1. – С. 284.

10. Волков А.И., Яглов В.Н., Факеев А.А., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование моногидрата однозамещенного ортофосфата железа // Химия и химическая технология. – Минск, 1975. – Вып. 3. – С. 29–35.

11. Волков А.И., Яглов В.Н. Исследование дегидратации $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Химия и химическая технология. – Минск, 1976. – Вып. 10. – С. 33–40.

12. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1972.

13. Новиков Г.И. Введение в неорганическую химию. – Минск: Высшая школа, 1974. – С. 122–134.

УДК 546.284+542.8+547.26

А.Н. Мурашкевич, доцент; Т.В. Камлюк, аспирант; И.М. Жарский, профессор

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК SiO_2 ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И ИХ СВОЙСТВА

The literature review about the possible mechanisms of hydrolysis and condensation processes of tetraetoxysilane in the film-forming compositions is presented. Some processes occurred on the substrate as the result of forming of the films are considered. Parameters, which influenced on the adhesive and structural characteristics of the films are described. The possible applications of the composite film SiO_2 are demonstrated.

Получение пленок SiO_2 из растворов гидролизующихся соединений с использованием золь-гель технологии. Химические и физические свойства пленок находятся в большой зависимости от метода и условий их получения. При большом многообразии методов в настоящее время наибольший интерес представляет золь-гель метод вследствие его гибкости, простоты, экономичности, возможности осуществления при низких температурах, создания материалов с высокой гомогенностью, регулируемым составом и структурой [1]. Оксидные пленки, получаемые данным методом, преимущественно аморфны и изотропны. Пленки оксидов IV группы периодической системы прозрачны для излучения видимой и близкой инфракрасной областей спектра.

Однако золь-гель процесс является многостадийным, характеризуется многокомпонентностью и многофазностью. Две разновидности золь-гель технологии различаются по принципу получения первичного золя [2]. В первом варианте коллоидные золи готовят путем гидролиза и осаждения водных растворов неорганических солей. Гелеобразование происходит в результате удаления воды из смеси. Исходными реагентами второго варианта служат алкоксиды элементов, образующих золи и гели в результате реакций гидролиза и поликонденсации. Гель затем в процессе нагревания при относительно низких температурах превращается в стекло, монолитный композит, порошок или тонкопленочное покрытие [2]. Синтез пленок облегчается их высокой плотностью по сравнению с объемными гелями.

В данном случае к пленкообразующим веществам (алкоксисиланам) предъявляются следующие требования [3]: растворение в достаточно широких пределах в орга-