

2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М., 1970. — 360 с.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. — М., 1969. — Т. 2. — 530 с.
4. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. — М., 1974. — 338 с.
5. Методические рекомендации по применению газохроматографических методов анализа при производстве фосфора и карбида кальция. — Л., 1980. — 42 с.
6. Сокольский Д. В., Дорфман Д. А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. — Алма-Ата, 1972. — 336 с.
7. Hasty R. A., Sutter S. L. Rate of Reaction of Methyl Iodine with Substituted Hydrazines in Aqueous Solution // J. Phys. Chem. — 1969. — Vol. 73 (9). — P. 3154—3155.
8. Пальм В. А. Интерпретация первичного солевого эффекта // Проблемы химической кинетики. — М., 1979. — С. 162—179.
9. Алимарин И. П., Ушакова Н. Н. Справочное пособие по аналитической химии. — М., 1977. — 104 с.
10. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. — М., 1978. — 367 с.
11. Compton R. J. The Inner-Sphere Activate Complex for the Electron Exchange of Iron (II) and the Monochloro Complex of Iron (III) // Amer. Chem. Soc. — 1964. — Vol. 86. — P. 4.
12. Acree S. F. Present Position of the Ionization Theory // Trans. Farady Soc. — 1919. — Vol. 15. — P. 18—25.
13. Мельвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворе. — М., 1975. — С. 216.
14. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. — М., 1973. — С. 123.

УДК 536.7 + 661.632.721

А. Н. Мурашкевич, А. И. Тетеревков, А. А. Меженцев

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ АМОРФНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ — ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

В литературе сведения об условиях получения конкретных соединений в системе аморфный диоксид кремния — фосфорная кислота часто носят противоречивый характер, а данные о термодинамических и кинетических закономерностях практически отсутствуют. В то же время перспективность использования силикофосфатных материалов в различных отраслях науки и техники предопределяет необходимость тщательного изучения условий и механизма протекания реакций в этой системе, в частности термодинамики таких реакций.

Настоящая работа посвящена изучению термодинамики реакций в системе аморфный диоксид кремния — фосфорная кислота в интервале температур  $T = 300 \div 1300$  К.

В связи с отсутствием в литературе экспериментальных данных о термодинамических константах известных силико-

Таблица 1

## Термодинамические свойства веществ

Соединение	Состояние	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ Дж/(моль·К)	$c_p = f(T)$ , Дж/(моль·К)			$T_{пл}$ , К
				$a$	$b, \times 10^3$	$T$ , К	
SiO <sub>2</sub> (аморф)	тв	901,40	46,80	55,90	15,40	298—2000	2000
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ж	1251,06	146,51	129,58	35,29	298—1248	
H <sub>2</sub> O	г	241,80	188,70	30,00	10,70	373—2500	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	тв	1493,00	114,50	46,65	203,60	298—600	600
Si(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	тв	3245,20*	300,80*	144,20*	368,10*	298—600	533
Si(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	тв	2959,10*	230,90*	78,00*	414,10*	298—600	873
SiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	тв	2667,50*	161,3*	184,10*	45,20	298—1300	1573
Si <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	тв	3562,70*	208,1*	111,70*	196,60*	298—1300	1400
Si <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	тв	6235,60*	369,4*	452,60*	158,90*	298—1300	1423
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	г	1448,20	197,60	120,50	32,00	700—1300	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	г	1195,86	249,69	105,58	35,05	535—1248	
H <sub>2</sub> O	ж	286,00	70,00	52,96	47,65	273—373	

Примечание. Звездочкой отмечены рассчитанные нами значения.

Таблица 2

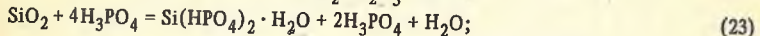
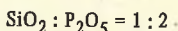
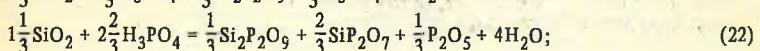
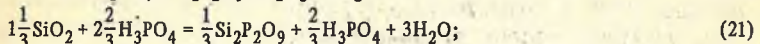
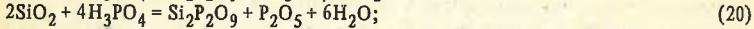
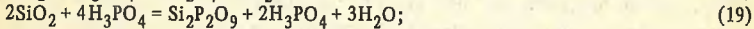
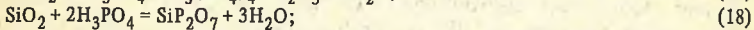
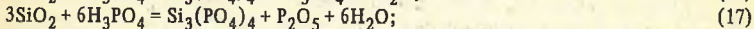
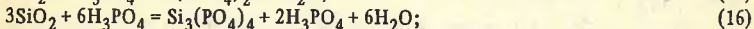
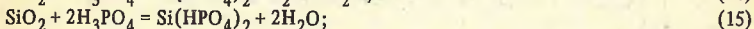
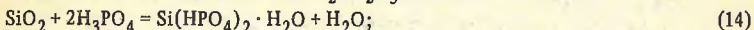
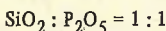
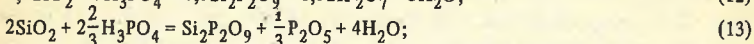
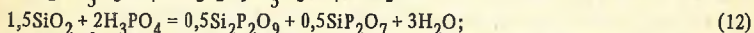
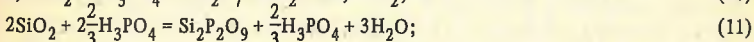
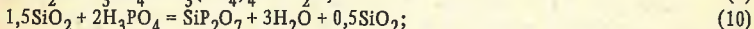
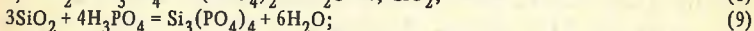
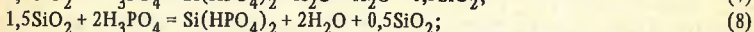
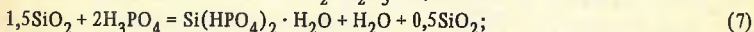
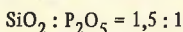
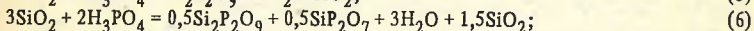
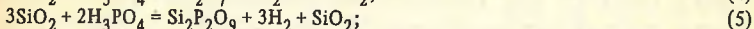
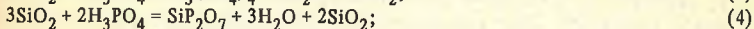
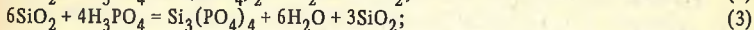
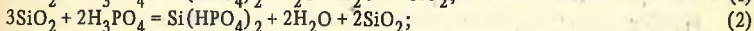
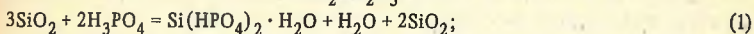
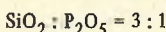
Значения  $\Delta G_T^{\circ}$  исследованных реакций

Номер реакции	Отношение SiO <sub>2</sub> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$-\Delta G_T^{\circ}$ , кДж/моль при температуре T, К							
		300	400	500	600	700	900	1000	1300
1	3 : 1	134,7	142,7	156,2	156,5	156,5	140,9	138,2	134,7
2	3 : 1	132,4	145,6	170,5	181,9	186,7	199,4	208,1	239,9
3	3 : 1	263,0	287,4	364,7	414,8	450,3	521,1	556,6	664,9

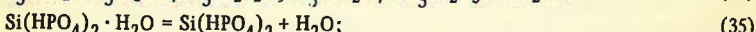
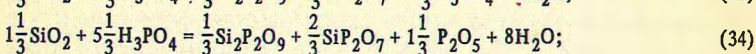
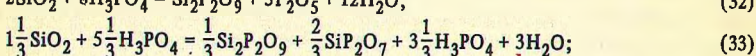
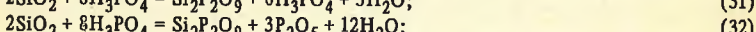
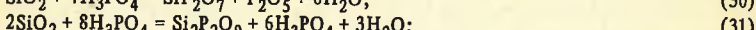
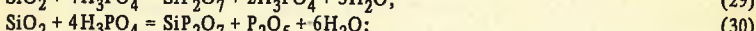
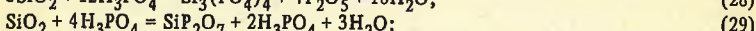
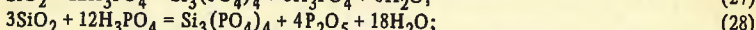
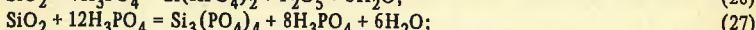
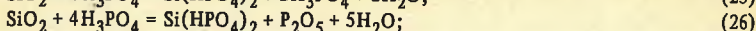
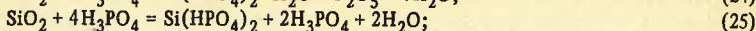
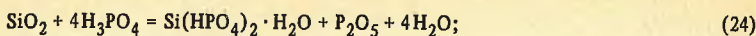
4	3:1	131,4	143,7	180,6	203,3	217,8	245,1	257,9	293,4
5	3:1	124,8	136,0	169,9	188,2	200,5	213,2	219,9	238,3
6	3:1	127,7	139,9	175,4	195,7	207,6	229,2	244,4	265,9
7	1,5:1	134,7	142,7	156,2	156,5	156,5	140,9	138,2	134,7
8	1,5:1	132,4	145,6	170,5	181,9	186,7	199,4	208,1	239,9
9	1,5:1	263,0	287,4	364,7	414,8	450,3	521,1	556,6	664,9
10	1,5:1	131,4	143,7	180,6	203,3	217,8	245,1	257,9	293,4
11	1,5:1	124,8	136,0	169,9	188,2	200,5	213,2	219,9	238,3
12	1,5:1	127,7	139,9	175,4	195,7	207,6	229,2	244,4	265,9
13	1,5:1	170,5	189,4	237,3	265,4	281,8	312,1	333,0	363,9
14	1:1	134,7	142,7	156,2	156,5	156,5	140,9	138,2	134,7
15	1:1	132,4	145,6	170,5	181,9	186,7	199,4	208,1	239,9
16	1:1	263,0	287,4	364,7	414,8	450,3	521,1	556,6	664,9
17	1:1	15,0	78,2	189,4	258,9	319,4	425,1	476,3	626,0
18	1:1	131,4	143,7	180,6	203,3	217,8	245,1	257,9	293,4
19	1:1	124,8	136,0	169,9	188,2	200,5	213,2	219,9	238,3
20	1:1	-23,6	6,4	76,4	116,7	154,3	212,8	239,7	316,2
21	1:1	128,9	141,3	177,0	198,3	211,0	234,6	245,1	273,0
22	1:1	79,5	98,0	146,0	174,6	196,7	234,6	252,2	301,4
23	1:2	134,7	142,7	156,2	156,5	150,5	140,9	138,2	134,7
24	1:2	-13,8	12,8	62,6	85,2	126,2	178,4	207,3	305,9
25	1:2	132,4	145,6	170,5	182,0	186,7	199,4	208,1	239,9
26	1:2	10,7	51,8	121,8	164,4	170,1	235,9	275,5	408,0
27	1:2	263,0	287,4	364,7	414,8	450,3	521,1	556,6	664,9
28	1:2	-316,8	-215,8	4,9	141,6	288,5	524,7	639,2	968,3
29	1:2	131,4	143,7	180,6	203,3	217,8	245,1	257,9	293,4
30	1:2	-18,6	13,0	86,0	130,7	174,5	244,4	277,5	370,6
31	1:2	124,8	136,0	169,9	188,2	200,5	213,2	219,9	238,3
32	1:2	-320,8	-253,0	-110,3	26,1	68,1	211,8	279,7	472,0
33	1:2	128,8	141,3	177,0	198,3	211,0	234,6	245,1	273,0
34	1:2	-118,9	-75,1	21,0	79,2	139,5	234,0	278,9	405,9
35	1:2	-2,4	2,9	14,3	25,3	36,3	58,5	69,9	105,2
36	1:2	-1,3	-1,9	10,1	21,3	31,1	45,7	49,8	53,5

фосфатов была предпринята попытка оценки этих величин с помощью известных приемов [1-4]. Значения энтальпии рассчитывали методом Бабушкина и Мчедлова-Петросяна [5], в основу которого положен принцип структурной аналогии. В качестве отдельных структурных единиц были выбраны оксиды кремния и фосфора. Инкременты энергии для оксидов определяли дифференцированно путем нахождения значений этих величин для большого числа различных соединений, составным элементом которых являлись интересующие нас оксиды. Энтропии фосфатов кремния оценивали методом Киреева [6]. Функциональную зависимость теплоемкости фосфатов кремния от температуры рассчитывали по методу Ландия [7] с использованием значений стандартной энтропии.

Для различных соотношений аморфного кремнезема и фосфорной кислоты рассматривались следующие реакции:







Исходные термодинамические величины, взятые из литературных источников [1, 8] и определенные нами расчетным путем, приведены в табл. 1.

Изобарно-изотермические потенциалы реакций вычислены, согласно [1, 6], для температурного интервала от 300 до 1300 К (табл. 2). При составлении уравнений химических реакций каждой серии соблюдался одинаковый стехиометрический состав исходных смесей, что дает возможность сравнивать полученные соединения и судить об их устойчивости.

Как видно из табл. 2, термодинамически вероятно протекание практически всех рассмотренных реакций (отрицательное значение  $\Delta G$ ). Однако наиболее возможно протекание реакций, сопровождающихся образованием  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ , причем с возрастанием температуры вероятность образования ортофосфата кремния увеличивается. При соотношении  $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 2$  с возрастанием температуры от 300 до 1300 К наиболее значительно увеличивается вероятность протекания реакций, сопровождающихся образованием оксоортофосфата кремния (32), а также смеси оксоортофосфата и пирофосфата кремния (34).

Таким образом, термодинамический анализ реакций в системе аморфный кремнезем – фосфорная кислота в температурном интервале от 300 до 1300 К позволил установить, что в исследованном интервале соотношений исходных реагентов начиная с 300 К возможно протекание почти всех рассмотренных реакций, однако термодинамически наиболее вероятно образование соединения  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свиг Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. — Л., 1977. — 392 с.
2. Вайвад Я. А. и др. Термодинамический анализ реакций в системах  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—SiO}_2$  // Учен. зап. Латв. ун-та. — 1973. — № 182. — С. 101—108.
3. Lelong B. Contribution a l'etude des Systemes  $\text{P}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5\text{—GeO}_2\text{—H}_2\text{O}$  // Ann. Chim. — 1964. — Т. 90. — Р. 229—260.
4. Makart H. Untersuchungen von Silikatphosphaten // Helv. Chim. Acta. — 1967. — Vol. 50. — S. 339—405.
5. Мчедлов-Петросян О. П., Бабушкин В. Н. О роли структурной аналогии и стехиометрии при термодинамическом исследовании силикатов // Кристаллография. — 1961. — Т. 16, № 6. — С. 933—936.
6. Бабушкин В. Н., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. — М., 1972. — 352 с.
7. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. — Тбилиси, 1962. — 208 с.
8. Мищенко К. П., Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин. — Л., 1974. — 200 с.

УДК 541.138

Н. Л. Смоляг, И. М. Жарский, Л. В. Воропаев

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ЖЕЛЕЗОСУЛЬФАТНЫХ СИСТЕМ

Электрохимический способ окисления ионов железа (II) в сернокислых электролитах предполагает использование при электролизе разделительной диафрагмы, позволяющей предотвратить смешение различных по ионному составу растворов католита и анолита, обеспечить высокие количественные характеристики процесса вследствие отсутствия взаимодействия продуктов электродных реакций. В последнее время все более широкое применение для таких целей находят ионообменные мембраны [1—4].

В настоящей работе приведены результаты изучения электрохимического поведения катионообменных мембран при электролизе железосульфатных сернокислых растворов.

Концентрация сульфата железа (II) в анодном пространстве электролизера изменялась от 0,5 до 1,25, серной кислоты — от 0,5 до 2 моль/л. В катодное пространство электролизера заливали серную кислоту концентрации 0,5—2,0 моль/л. Получены вольт-амперные характеристики катионообменных мембран, определен диапазон рабочих плотностей тока, свидетельствующий об условиях работы мембраны, при которых возможна