

УДК 546.185+536.66

В.Н. Яглов, канд.техн.наук

ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ ОРТОФОСФАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ d-СЕРИИ

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

Табл. 1. Энтальпии образования продуктов дегидратации кристаллогидратов фосфатов

Формула соединения	Состояние	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ккал/моль
$\text{CrPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Аморфный (лионный)	$-631,8 \pm 2,6$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Кристаллический	$-838,0 \pm 1,7$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	" "	$-767,7 \pm 1,0$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	" " (α)	$-603,6 \pm 3,5$
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	" " (низкотемпературный)	$-533,8 \pm 1,0$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	" " (B)	$-1021,2 \pm 1,6$
$\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	" " (α)	$-467,1 \pm 0,8$

ческих характеристик фосфатов 3d-элементов в литературе весьма ограничено.

Ранее нами были экспериментально определены энтальпии образования ряда гидратов ортофосфатов [1]. Знание этих величин и теплот дегидратации соответствующих гидратов [2] позволяет определить теплоты образования безводных фосфатов и промежуточных гидратов. Полученные значения приведены в табл. 1. Соответствие их известным литературным данным и соответствие результатов, полученных различными методами, рассматривалось в работе [2].

Чтобы охарактеризовать изменение физико-химических свойств, а следовательно, и устойчивость различных соединений переходных элементов 3d-серии, целесообразно сравнить величины их теплот образования, отнесенные к 1 г-экв, так как полученные фосфаты отвечают различной степени окисления катиона.

Характер изменения этих характеристик ($\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, ккал/г-экв) различных соединений 3d-элементов представлен на рис. 1.

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

Кроме того, данные рисунка позволяют оценить еще неизвестные теплоты образования, так для ортофосфата хрома

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{CrPO}_4 \approx -357 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

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

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \approx -660 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

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

Такие характеристики для хлоридов представлены на рис. 1. Их изменение в ряду Ca-Mn-Zn можно объяснить, применяя основные положения теории кристаллического поля [3].

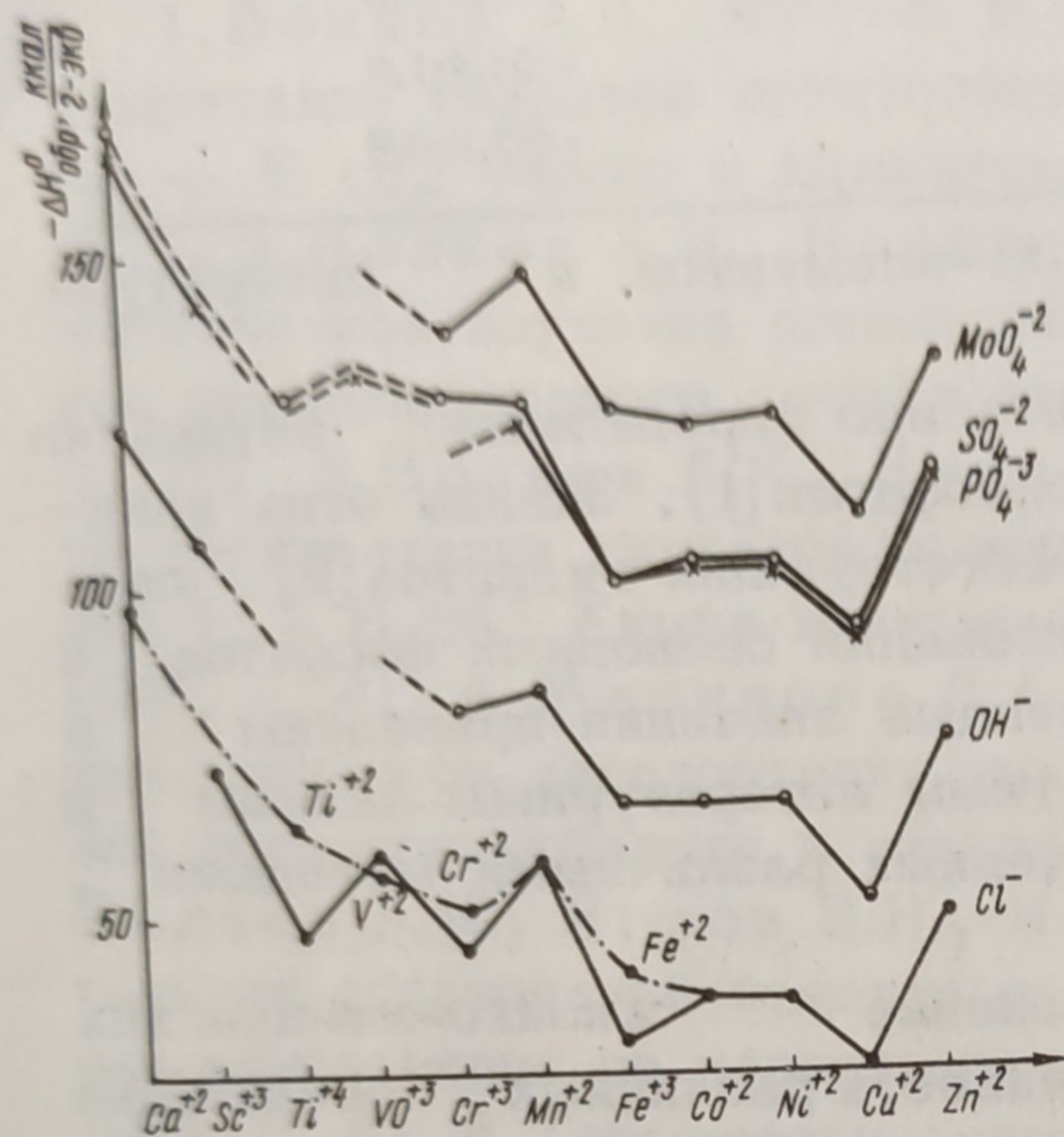


Рис. 1. Зависимость теплот образования соединений в ряду Ca...Zn.

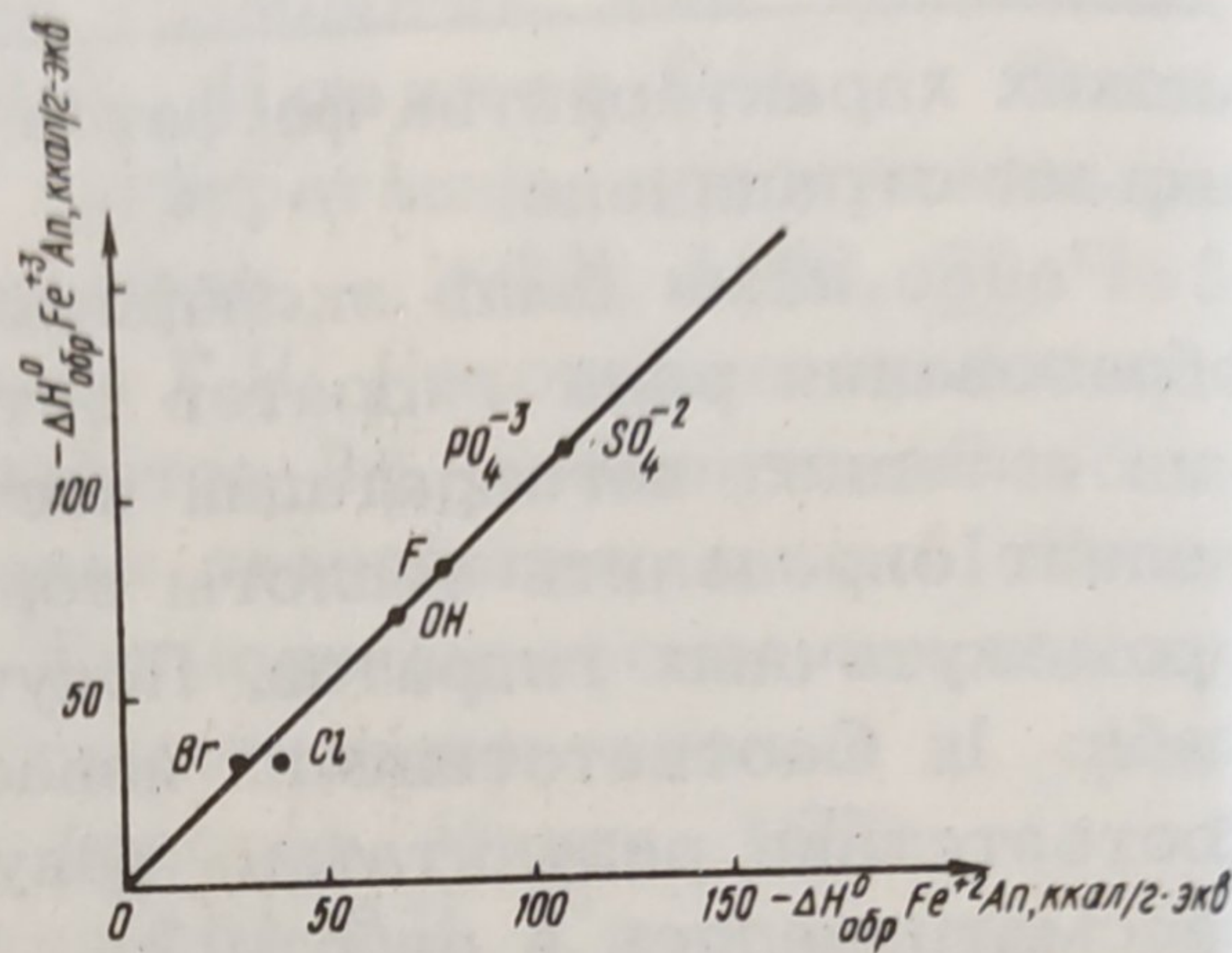


Рис. 2. Сравнение теплот образования для соединений двух- и трехвалентного железа ($\Delta n = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{SO}_4^{-2}, \text{PO}_4^{-3}$).

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

В ы в о д

Таким образом, изменения теплот образования фосфатов в ряду Ca-Mn-Zn не нарушают закономерности, характерной для соединений 3d-элементов, что позволяет оценить некоторые величины и использовать различные методы для сравнительного расчета неизвестных данных.

Л и т е р а т у р а

1. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Стандартные энтальпии образования некоторых фосфатов. - Седьмая Все-союзн. конф. по калориметрии. (Расшир. тез. докл.) М., 1977, с. 82.
2. Волков А.И., Яглов В.Н. Некоторые особенности дегидратации гидратов ортофосфатов 3d-элементов. Сообщение 1У. В сб.: Химия и химическая технология, вып. 13, Минск, 1978.
3. Новиков Г.И. Введение в неорганическую химию. Минск, 1974, с. 122.