

С. В. КУШНИР, В. П. ДУБРОВСКИЙ, Н. Н. ПОНОМАРЕНКО

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОРТОФОСФАТОВ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 9 XII 1974)

Средние соли ортофосфорной кислоты все шире используются в различных производственных процессах, в том числе и протекающих при высоких температурах. Между тем термодинамические свойства этих солей исследованы еще мало (^{1, 2}). Известно, что природа и валентность металла влияют не только на физические, но и химические свойства солей. В наиболее явной форме эта зависимость должна отражаться на определяющих химическое сродство термодинамических характеристиках ортофосфатов. К сожалению, бедный и малонадежный фонд данных даже по стандартным величинам ΔH_f° и ΔG_f° (²⁻⁵) практически исключает прямой термодинамический анализ влияния катиона на термодинамические свойства фосфатов и заставляет пользоваться приближенными сравнительными методами (⁶). Исходя из предположения об энергетической равноценности связей Me—O в окислах и солях, Добротин (⁷) вычислил недавно на основе ΔH_f° условную термодинамическую устойчивость групп PO₄ для 10 ортофосфатов и не обнаружил никакой связи этой величины с параметрами соответствующих металлов. Зато в случае более изученных сульфатов оказалось, что для большинства металлов главных подгрупп периодической системы имеет место приблизительно линейная зависимость

$$\lg Q = a + b \cdot \kappa^{-1}, \quad (1)$$

где Q — термодинамическая устойчивость группы SO₄, рассчитанная по теплотам образования соли и окисла, а также энергии атомизации серы и кислорода: $Q_{SO_4} = \Delta H_f^\circ(\text{соли}) - \Delta H_f^\circ(\text{окисла}) + Q_{\text{ат(S)}} + 3Q_{\text{ат(O)}}$; κ — геометрический ионный потенциал катиона, т. е. отношение его эффективного заряда к ковалентному радиусу.

Чтобы описать этой зависимостью и сульфаты других металлов, Добротин изменил соответственно их параметры κ и получил изображенную на рис. 1, 1 единую последовательность устойчивости сульфатов.

Правда, ввиду произвольных изменений величина κ для большинства металлов этой последовательности потеряла при этом свой физический смысл и стала формальным параметром.

Нам удалось обнаружить, что подобную кривой 1 последовательность (по уже не полулогарифмическую) можно получить, если изображать Q как функцию эквивалентного потенциала ионизации металла I_e , т. е. суммарного потенциала ионизации катионов, приходящихся в соли на 1 группу SO₄ (рис. 1, 2). Характерно, что на кривой 2 рассеивание точек для *s*- и *p*-металлов (кроме Na) меньше, чем на кривой 1, а отклонения точек металлов представляются теперь уже отнюдь не случайными. В координатах Q — I_e подобную сульфатам последовательность устойчивости образуют и фосфаты (рис. 1, 3). Все это показывает, что формальный параметр κ Добротина есть пропорциональная I_e величина: поэтому не с κ , а с I_e следует связывать термодинамическую устойчивость солей.

Величина Q в (⁷) по замыслу должна символизировать некую абсолютную термодинамическую устойчивость групп EO₄ в сульфатах и фосфатах. Однако в действительности это лишь одна из форм оценки энергетической

устойчивости этих солей. На наш взгляд, для такой оценки гораздо удобнее использовать изменение энтальпии при реакциях образования солей из окислов (ΔH_{298}^*), определяющим параметром которого также является разность $\Delta H_{f(\text{соли})}^{\square} - \Delta H_{f(\text{окисла})}^{\square}$. Из рис. 2 видно, что в координатах $\Delta H_{298}^* - I_e$

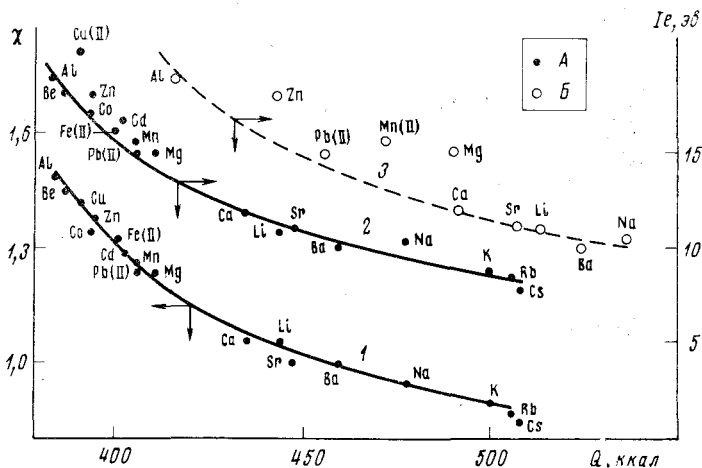


Рис. 1. Термодинамическая устойчивость солей (Q) как функция параметров металла. Здесь и на рис. 2 для фосфатов масштаб $I_e = 2:3$. А — сульфаты, Б — фосфаты

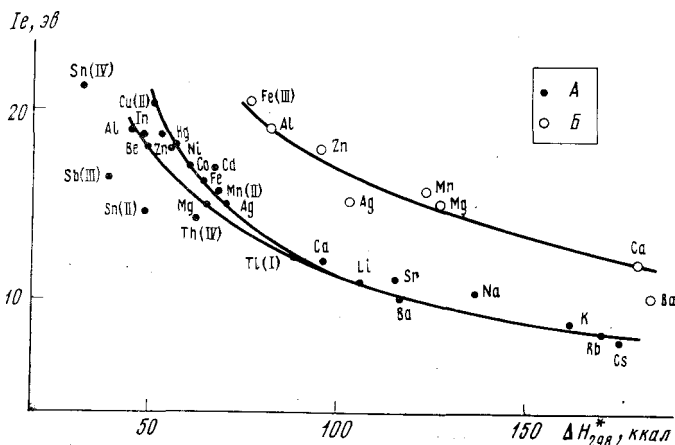


Рис. 2. Зависимость между теплотой образования соли из окислов и потенциалом ионизации металла. ΔH_{298}^* рассчитано на 2 группы PO_4

известная уже нам $s-p$ -последовательность сульфатов выражена более четко, а в отклонениях от нее солей d -металлов уже просматриваются определенные закономерности: для $4d$ -металлов, например, в ряду $Mn(II) - Cu(II)$ возникает своя собственная последовательность устойчивости*. Можно возразить, что еще лучше для оценки стойкости солей использовать изменение энергии Гиббса для тех же реакций образования солей из окислов ΔG_{298}^* , так как последняя является действительной мерой термодинамической устойчивости солей в реакциях термического распада. Однако в

* Появление новых закономерностей на рис. 2 является прежде всего результатом использования для расчетов новых, более точных исходных данных. В соответствии с (3), абсолютная ошибка величины ΔH_{298}^* для сульфатов обычно не превышает $\pm 0,8$ ккал/моль, а для фосфатов достигает ± 4 ккал/моль.

этом нет особой необходимости, ибо в силу примерного постоянства величины ΔS_{298}^* для каждого типа солей кривые $\Delta H_{298}^* = f(Ie)$ и $\Delta G_{298}^* = f(Ie)$ рас- полагаются на графиках эквидистантно.

Из изложенного ясно, что термодинамическая устойчивость сульфатов и фосфатов определяется в первую очередь потенциалом ионизации катионов, а также типом электронной структуры этих катионов. Для однотипных катионов с ростом Ie устойчивость солей всегда падает.

Качественно зависимость термодинамической устойчивости сульфатов и фосфатов от величины Ie металла нетрудно объяснить в рамках ионной теории. Действительно, объемистые тетраэдрические ионы EO_4 анионной подрешетки должны всегда подвергаться деформирующему влиянию периодического поля катионной подрешетки, а величина Ie как раз и характеризует среднюю напряженность этого поля. Попятно, что эта зависимость наиболее четко должна проявляться в случае равновалентных катионов однотипной электронной структуры (образуют обычно сходные кристаллические решетки), а наибольшие отклонения от нее должны давать соли с преимущественно ковалентными связями. Данные рис. 1 и 2 в целом согласуются с этими выводами.

Однако возникает вопрос: будут ли проявляться вышеуказанные закономерности в действительности? Ведь термодинамическая и кинетическая устойчивость веществ далеко не всегда взаимосвязаны. Известно, например, что характеризующая кинетическую устойчивость температура начала некоторых гетерогенных реакций определяется не их термодинамическими параметрами, а физическими свойствами твердых веществ⁽⁸⁾. К тому же определенный для стандартных условий ряд термодинамической устойчивости при повышении температуры может и измениться.

Для некоторых сульфатов уже имеются в литературе данные о кинетической устойчивости в реакциях термического распада⁽⁹⁾. Проведенная нами проверка показала, что для случая простейшего термолитиза с образованием исходных окислов общий ход кинетической устойчивости сульфатов в целом соответствует рис. 2. Согласно⁽⁹⁾, для солей с однотипной электронной структурой катионов существует линейная зависимость между кинетической устойчивостью сульфатов и величиной ионного потенциала ϕ катиона*; при близком же ионном потенциале склонность к термической диссоциации уменьшается в последовательности электронных структур катионов: $(s^2) > (s^2p^6) > (s^2p^6d^1) > > (s^2p^6d^{10}) > (s^2p^6d^{10}s^2)$. Эти результаты также не противоречат нашим выводам, поскольку величина ϕ в соответствующих рядах линейной зависимости оказалась пропорциональной Ie .

Оценку кинетической устойчивости фосфатов удобнее проводить в восстановительных реакциях, где ниже уровень требуемых температур. Мы

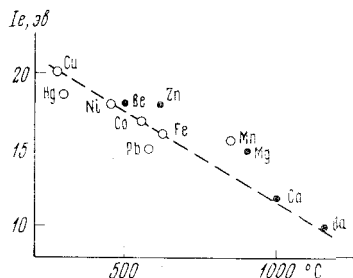


Рис. 3. Зависимость температуры пачала реакции с водородом для ортофосфатов двухвалентных металлов

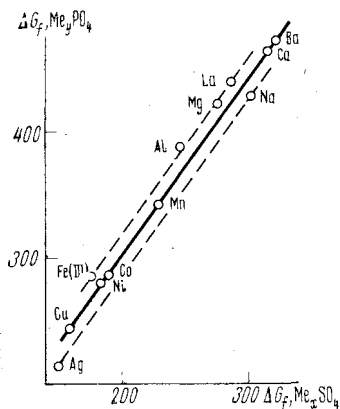


Рис. 4. Сравнение величин $\Delta G_{f,298}^0$ сульфатов и фосфатов (в расчете на 1 г-ион EO_4)

* Под ионным потенциалом ϕ в⁽⁹⁾ подразумевается отношение формального заряда к радиусу катиона.

определяли температуры начала реакции ($t_{\text{нр}}$) между водородом и ортофосфатами Be, Mg, Ca, Ba и Zn (по появлению в газовой фазе PH_3). Полученные результаты, а также некоторые ориентировочные данные из работы (10) приведены на рис. 3. Как видим, и в этом случае, несмотря на малую надежность величин $t_{\text{нр}}$ и большой диапазон температур, размещение точек * явно напоминает графики рис. 1 и 2 для фосфатов. Все это показывает, что обнаруженная нами зависимость

Таблица 1

Значение ΔG_f^0 , 298 (ккал/моль) фосфатов двухвалентных металлов

Соль	Опытные данные	Расчет по (2)	Соль	Опытные данные	Расчет по (2)
$\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$		773	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	848,1	817
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$		950	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	683	685
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	925±3 (3)	923	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	558,0±1,6 (2)	557
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$		595	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$		589
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	569,8±0,8 (2)	570	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$		944
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	487,3±0,8 (2)	489	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$		625
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$		594			

ΔH_{298}^* — Ie может служить для качественной оценки не только термодинамической, но и кинетической устойчивости сульфатов и фосфатов.

Определенная аналогия в изменении устойчивости фосфатов и сульфатов побудила нас заняться поисками корреляций между основными термодинамическими характеристиками этих солей — ΔH_f^0 и ΔG_f^0 . Оказалось, что для солей с равновалентными катионами корреляция существует, причем величины ΔG_f^0 коррелируют лучше, чем ΔH_f^0 . Согласно рис. 4, зависимость ΔG_f^0 фосфатов от ΔG_f^0 сульфатов для всех двухвалентных металлов (кроме Mg) выражается прямой вида

$$\Delta G_f^0(\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,75\Delta G_f^0(\text{MeSO}_4) - 55. \quad (2)$$

Если учесть, что опытные данные для $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ненадежны, то уравнение (2) можно считать общим корреляционным соотношением и применять его для количественной оценки неизвестных величин ΔG_f^0 фосфатов (см. табл. 1).

Недостаток данных не позволяет пока вывести аналогичные зависимости для солей одно- и трехвалентных металлов, однако рис. 4 дает основание предполагать, что это будут сходные уравнения прямых.

В заключение отметим, что экспериментальное изучение термодинамических характеристик ортофосфатов пока явно отстает от потребностей практики. Такое положение сдерживает развитие химии фосфатов и разработку научных основ их технологии, ибо ориентировочные данные не всегда могут заменить точные термодинамические константы.

Львовский политехнический институт

Поступило
18 XI 1974

ЦИТИРУВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1 Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, 1962. 2 Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках, М., Изд. ВИНТИ, в. 3, 1968; в. 4, 1970; в. 5, 1971; в. 6, 1972; в. 7, 1974. 3 Г. В. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский, Справочник термодинамических величин, М., 1971. 4 В. А. Киреев, Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, М., 1970. 5 М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968. 6 М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», 1965. 7 Р. Б. Добротин, Теоретич. и эксп. хим., т. 8, в. 5, 700 (1972). 8 В. П. Елютин, Ю. А. Павлов и др., Сб.: Физическая химия окислов, «Наука», 1974, стр. 66. 9 Е. В. Маргулис, ЖФХ, т. 48, № 4, 852 (1974). 10 J. E. Hutter, Ann. chim., v. 8, 450 (1953).

* Попадание точек для 6 металлов на прямую здесь, по-видимому, является случайным, так как это металлы различных типов электронных структур.