

К.У. ДЖАМАНСАРИЕВА

УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФАТОВ Р¹-ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ

Изучена кинетика растворения и гидролитического расщепления фосфатов р¹-элементов в воде. Рассчитаны термодинамические функции образования, определены константы скорости растворения и гидролитического расщепления рассматриваемых фосфатов.

Для решения некоторых технологических вопросов, связанных с получением, тех или иных продуктов в форме конденсированных фосфатов, необходимо иметь данные, характеризующие скорости растворения и гидролитического расщепления линейных фосфатов в зависимости от природы катионов и анионов, входящих в состав полимеров. Результаты исследования кинетики разрыва и образования связей Р-О-Р важны не только для сопоставления активности веществ, но и для решения практических задач неорганического синтеза. Поскольку возможна ситуация,

когда в одном случае или в отношении одного процесса к веществу предъявляют требование повышенной стабильности или в отношении другого процесса – пониженной стабильности и повышенной реакционной способности.

Поэтому данная работа посвящена изучению стабильности линейных фосфатов р¹ – элементов на основании сопоставления термодинамических расчетных данных, экспериментальных кинетических исследований и квантово-химических расчетов пространственного и электронного строения рассматриваемых фосфатов.

Таблица 1. Термодинамические функции образования дифосфатов при 298 К и ряды их устойчивости

Дифосфаты	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	$\Delta_f \bar{G}_{\text{ст}}^0$, кДж/моль	
$\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	8670,76	7921,08	255,51	
	7408,88	6478,45	208,98	
	7082,20	6199,01	199,96	
$\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 > \text{Ga}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 > \text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 > \text{Tl}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$				
Ряд устойчивости				
Трифосфаты				
$\text{Al}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$	12020,45	10937,85	248,59	
	10443,10	9134,56	207,60	
	10034,75	8785,24		
	199,66			
$\text{Al}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 > \text{Ga}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 > \text{In}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$				
Ряд устойчивости				

Таблица 2. Величины параметров для вычисления порядка реакции растворения и гидролиза дифосфатов, образуемых р¹-элементами при τ = 5400 с.

Фосфаты	$C_0 \cdot 10^{-2}$, моль/л	$ut^{-1} \cdot 10^{-7}$		$lg(ut^{-1})$		$lg C_0$
		растворения	гидролиза	растворения	гидролиза	
$Al_4(P_2O_7)_3$	0,93	2,04	0,93	- 6,69	- 9,03	- 2,03
	3,74	19,01	7,95	- 5,72	- 8,10	- 1,43
	5,62	40,02	15,81	- 5,41	- 7,81	- 1,25
$Ga_4(P_2O_7)_3$	0,71	11,71	2,36	- 5,93	- 8,62	- 2,15
	2,83	15,03	2,71	- 5,23	- 8,59	- 1,55
	4,25	21,11	5,21	- 4,95	- 8,28	- 1,37
$In_4(P_2O_7)_3$	2,25	16,39	0,65	- 7,37	- 7,78	- 1,65
	3,39	20,01	5,21	- 6,70	- 7,28	- 1,47
	5,64	31,02	3,96	- 5,52	- 6,48	- 1,25
$Tl_4(P_2O_7)_3$	0,41	0,45	0,72	- 7,61	- 7,14	- 2,39
	1,61	2,34	1,48	- 6,63	- 6,83	- 1,79
	2,41	5,01	3,24	- 6,51	- 6,49	- 1,62

Таблица 3. Кинетические характеристики процессов растворения и гидролиза дифосфатов, образуемых р¹-элементами

Дифосфаты	Содержание P ₂ O ₅ , %			$K_{\text{скор. раствор.}} \cdot 10^{-5}$	$K_{\text{ск.гидр}} \cdot 10^{-6}$	степень гидролиза (α, %)
	общее	раств.	гидролиза			
	р ¹ -элементы (по вертикали)					
$Al_4(P_2O_7)_3$	79,77	8,73	4,91	$3,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	6,16
$Ga_4(P_2O_7)_3$	60,34	7,95	2,42	$15,1 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$	4,01
$In_4(P_2O_7)_3$	48,08	4,95	3,34	$0,2 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,2$	6,95
$Tl_4(P_2O_7)_3$	34,30	3,18	2,46	$0,9 \pm 0,1$	$12,3 \pm 0,1$	7,18

С целью качественного прогноза различия реакционной способности рассматриваемых соединений использованы общие принципы прогнозирования различия химической активности твердых веществ, предложенные ранее Х.К. Оспановым [1]. Расчеты термодинамических функций образования линейных фосфатов р¹-элементов проведены с использованием метода ионных инкрементов [2]. На основании термодинамических расчетов получены ряды устойчивости ди- и трифосфатов р¹-элементов. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Проведены кинетические исследования процессов растворения и гидролитического расщеп-

ления ди- и трифосфатов р¹-элементов при температуре 25 °C и pH=7. Определен порядок реакции из графика зависимости $lg(ut^{-1}) - lg C_0$. Величины параметров для вычисления порядка реакции растворения и гидролиза ди- и трифосфатов, образуемых р¹-элементами при τ = 5400 с. представлены в таблице 2.

Исходя из результатов кинетических исследований, определены константы скорости растворения и константы скорости гидролиза, а также степень гидролиза рассматриваемых соединений (табл. 3).

Анализ экспериментальных данных позволил установить следующие закономерности:

	$Al_4(P_2O_7)_3$	$Ga_4(P_2O_7)_3$	$In_4(P_2O_7)_3$	$Tl_4(P_2O_7)_3$
$-\Delta_f G_m^0$, кДж/моль	256	208	199	155
$-\lg K_{\text{скор. раствор}}$	4,52	3,81	5,56	5,01
$-\lg K_{\text{скор. гидролиза}}$	5,95	6,31	5,21	4,92
$r_{\text{иона}}, \text{Å}$	0,68	0,76	0,94	,03
ПП	1,31	1,40	1,32	1,38
$-\Delta_h G^0$, кДж/моль	4603	4608	4077	4057
I ₃ , эВ	28,4	30,7	28,1	29,8
$-\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль	4704	4732	4171	4234

Здесь представлены результаты термодинамических расчетов ($-\Delta_f$), экспериментальных исследований ($-\lg K_{\text{ск. раствор.}}$, $-\lg K_{\text{ск. гидр.}}$), а также справочные данные ($r_{\text{иона}}$, ПП (поляризующий потенциал), I_3 (третий потенциал ионизации), $-\Delta H_{\text{гидр.}}$ (теплоты гидратации), характеризующие природу катионов.

Изменение значений констант скорости растворения совпадает с изменением значений теплоты гидратации ионов \mathbb{E}^{3+} . Вообще говоря, можно утверждать, что чем больше отрицательная величина $-\Delta H_{\text{гидр.}}$, тем больше растворимость данной соли. Рассматриваемую закономерность можно объяснить с учетом действия двух факторов: во-первых, из-за большого заряда аниона (4-) энергия решетки в каждой конкретной группе солей остается приблизительно постоянной. Во-вторых, поскольку энергия решетки постоянна и энергия гидратации аниона тоже остается постоянной в пределах фосфатов p^1 -элементов, различия в скорости растворения определяются только энергией гидратации катиона. Поэтому теплота гидратации, а следовательно и скорости растворения, уменьшаются в соответствии с выше установленной последовательностью. Такая последователь-

ность изменения совпадает также со значениями третьих потенциалов ионизации (I_3).

В этой группе сверху вниз по группе происходит закономерное усиление основности: алюминий и галлий металлы, но их гидроксиды обладают амфотерными свойствами; для $Tl(OH)_3$ и $In(OH)_3$ амфотерность не характерна, это основания, хотя и слабые.

Сравнение значений констант скорости гидролиза показывает, что по склонности к гидролизу дифосфаты p^1 -элементов можно расположить в ряд:



Полученная последовательность находит объяснение с позиции квантово-химических расчетов, которые будут описаны в сообщении 2.

Результаты кинетических исследований трифосфатов p^1 -элементов представлены в таблице 4. Определен порядок реакции равный 1.

Сравнение значений констант скорости растворения показывает, что по склонности к растворению трифосфаты p^1 -элементов можно расположить в следующий ряд:

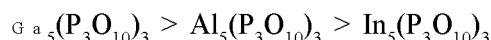


Таблица 4. Кинетические характеристики процессов растворения и гидролиза трифосфатов p^1 -элементов

Трифосфаты	Содержание P_2O_5 , %			$K_{\text{скор. раствор.}}$	$K_{\text{скор.гидр}}$	степень $\gamma\theta\delta\pi\xi\lambda\Theta\eta\varphi (\alpha, \%)$
	общее	раств.	гидролиза			
$Al_5(P_3O_{10})_3$	47,65	8,92	3,84	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$3,39 \cdot 10^{-5}$	8,07
$Ga_5(P_3O_{10})_3$	38,41	9,75	3,77	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	9,81
$In_5(P_3O_{10})_3$	31,93	7,96	2,85	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$	8,92

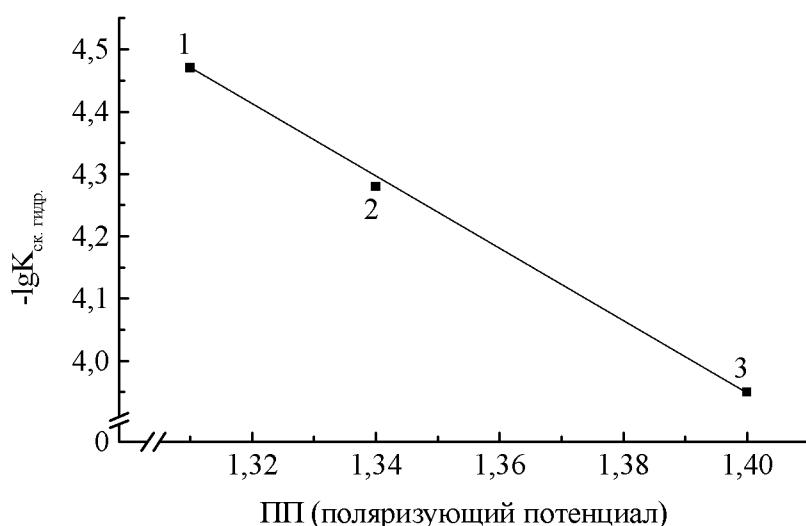
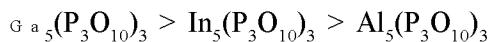


Рис. 1. Зависимость $-\lg K_{\text{ск.гидр}}$ трифосфатов от поляризующего потенциала (ПП) ионов p^1 -элементов
1 – Al^{3+} , 2 – In^{3+} , 3 – Ga^{3+}

Как показывают результаты исследований, скорость гидролиза возрастает от алюминия к индию, далее к галлию. По способности к гидролизу трифосфаты, образуемые p^1 – элементами характеризуются следующим образом:



Влияние структуры внешней электронной оболочки катиона на гидролиз солей (трифосфаты) выявляется при сопоставлении констант скорости гидролиза. Как видно из этих данных, при близких значениях радиусов всех трех Э^{3+} ($0,68 - 0,76 - 0,94\text{\AA}$) гидролиз усиливается от 8-электронной (Al) к 18-электронной оболочке (Ga). Он растет параллельно с ростом поляризующего действия рассматриваемых катионов (1,31-1,32-1,40). Такая последовательность изменения констант скорости гидролиза трифосфатов, образуемых p^1 -элементами хорошо согласуется с поляризационной концепцией гидролиза. Согласно которой при равном заряде и близком радиусе гидролиз солей катионов с 18-электронными и незаконченными оболочками должен быть больше, чем однотипных солей 8-электронных катионов.

Сопоставление констант скорости растворения и гидролиза трифосфатов с физико-химическими константами, характеризующими природу катионов p^1 – элементов позволило получить корреляционную зависимость, представленную на рисунке 1.

Таким образом, закономерности изменения значений констант скорости растворения и гидролиза неоднозначны, и определяются природой катионов и анионов, входящих в состав ди- и трифосфатов, образуемых p^1 -элементами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое-жидкость и перспективы ее использования. Алматы, 2004. 132 с.

2. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашикян А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. Алматы: Руан, 1994. 256 с.

Резюме

p^1 – элементтердің фосфаттарының суда еру және гидролиттік ыдырау кинетикасы зерттелген. Олардың түзілуінің термодинамикалық функциялары есептеліп, қарастырып отырған фосфаттардың еру жылдамдығы мен гидролиттік ыдырау константалары анықталған.

Поступила 2.05.2007 г.