

К. У. ДЖАМАНСАРИЕВА, Г. С. СДИКОВА, Г. С. КУАНЫШЕВА

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФАТОВ

Получение различных материалов на основе конденсированных фосфатов, а также концентрированных удобрений связано с процессами растворения фосфатов с последующей гидролитической деструкцией. Для решения некоторых технологических вопросов, связанных с получением тех или иных продуктов в форме конденсированных фосфатов, необходимо иметь данные, характеризующие скорости растворения и гидролиза линейных и циклических фосфатов в зависимости от природы катионов и анионов, входящих в состав полимеров. 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 настоящая работа посвящена изучению стабильности циклических фосфатов в зависимости от природы катионов  $s^1$ ,  $s^2$ ,  $p^1$ ,  $d$ -элементов и числа атомов фосфора, составляющих данную структуру.

В целях качественного прогноза различия реакционной способности рассматриваемых со-

единений использованы общие принципы прогнозирования различия химической активности твердых веществ, предложенные ранее Х. К. Оспановым.

Расчеты термодинамических функций образования индивидуальных веществ, в частности, стандартная энергия Гиббса образования и средняя атомная энергия Гиббса циклических фосфатов были проведены согласно методикам, описанным в [1, 2]. Сущность метода заключается в представлении полимерных соединений в виде гомологических рядов, увеличивающихся на один и тот же ион.

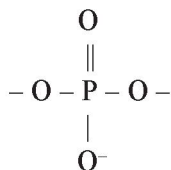
На основании принципа аддитивности сложных молекул инкремент любого иона ряда определяется суммированием к инкременту первого члена ряда необходимого количества инкремента иона, постоянного для каждого ряда.

Результаты расчетов термодинамических функций ( $-\Delta_f G^0$ ,  $-\Delta_f \bar{G}_{ат}^0$ ) образования циклических фосфатов, образуемых  $s^1$ ,  $s^2$ ,  $p^1$ ,  $d$ -элементами представлены в таблице.

Термодинамические функции циклических фосфатов при 298 К и ряды их устойчивости

№	Ионы	$P_3O_9^{3-}$		$P_4O_{12}^{4-}$		$P_6O_{18}^{6-}$	
		$-\Delta_f G^0$ , кДж/моль	$-\Delta_f \bar{G}_{ат}^0$ , кДж/моль·ат	$-\Delta_f G^0$ , кДж/моль	$-\Delta_f \bar{G}_{ат}^0$ , кДж/моль·ат	$-\Delta_f G^0$ , кДж/моль	$-\Delta_f \bar{G}_{ат}^0$ , кДж/моль·ат
1	Li <sup>+</sup>	3472	231	4629	231	6944	231
2	Na <sup>+</sup>	3382	225	4509	225	6764	225
3	K <sup>+</sup>	3443	229	4590	229	6886	229
4	Mg <sup>2+</sup>	6710	248	4473	248	6710	248
5	Ca <sup>2+</sup>	6993	259	4662	259	6993	259
6	Sr <sup>2+</sup>	7026	260	4684	260	7026	260
7	Zn <sup>2+</sup>	5831	216	3887	216	5831	216
8	Cd <sup>2+</sup>	5602	207	3734	207	5602	207
9	Hg <sup>2+</sup>	4802	177	3202	177	4803	177
10	Mn <sup>2+</sup>	6108	226	4072	226	6108	226
11	Fe <sup>2+</sup>	5606	207	3737	207	5606	207
12	Co <sup>2+</sup>	5522	204	3681	204	5522	204
13	Ni <sup>2+</sup>	5496	203	3664	203	5496	203
14	Cu <sup>2+</sup>	5129	189	3419	189	5120	189
15	Al <sup>3+</sup>	3013	231	12055	231	6027	231
16	Ga <sup>3+</sup>	2653	204	10612	204	5306	204
17	In <sup>3+</sup>	2583	198	10333	198	5166	198
18	Tl <sup>3+</sup>	2238	172	8955	172	4477	172

Полученные расчетные данные свидетельствуют о том, что значения средней атомной энергии Гиббса, как и ожидалось, остаются постоянными независимо от природы аниона, т.е. от числа атомов фосфора ( $P_n$ ), входящих в состав циклов полимеров. Это обстоятельство объясняется особенностью строения циклических фосфатов, состав которых определяется наличием лишь одного типа  $PO_4$ -структурных единиц (срединных):



Сопоставление значений средних атомных энергий Гиббса показало, что в ряду циклических фосфатов, образуемых  $s^1, s^2, p^1$ -элементами, расположенными по вертикали в периодической системе элементов устойчивость должна меняться в следующем порядке:

1.  $Li_n P_n O_{3n} > K_n P_n O_{3n} > Na_n P_n O_{3n}$ , где  $n$  – число атомов фосфора ( $n = 3, 4, 6$ ) в фосфате.

2.  $Sr_n P_n O_{3n} > Ca_n P_n O_{3n} > Mg_n P_n O_{3n}$ , т.е. устойчивость линейных фосфатов, образуемых  $s^2$ -элементами IIIA подгруппы уменьшается от стронция к магнию. Полученную последовательность изменения устойчивости можно объяснить увеличением радиусов ионов от магния к стронцию, уменьшением ионизационного потенциала, усилением основных свойств сверху вниз по группе, а также поляризующим действием катионов.

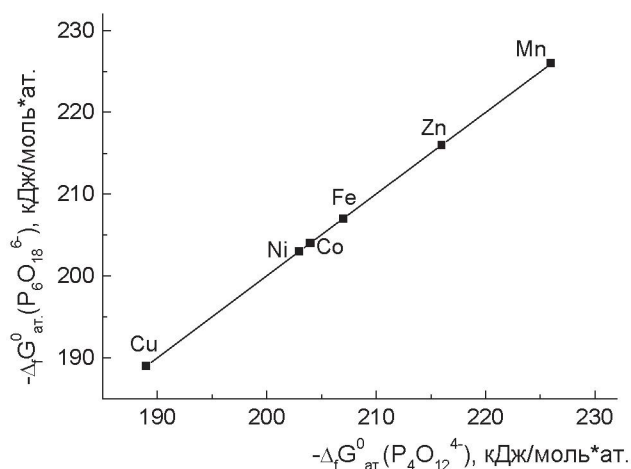


Рис. 1. Взаимосвязь между средними атомными энергиями Гиббса образования циклотетрафосфатов и циклогексафосфатов 3d-элементов

3.  $AlP_n O_{3n} > GaP_n O_{3n} > InP_n O_{3n} > TlP_n O_{3n}$  – в данном ряду с увеличением порядковых номеров и радиусов ионов  $p^1$ -элементов происходит уменьшение устойчивости от алюминия к индию, независимо от числа атомов фосфора в молекуле.

4.  $Zn_n P_n O_{3n} > Cd_n P_n O_{3n} > Hg_n P_n O_{3n}$  устойчивость циклофосфатов, образуемых элементами IIВ подгруппы уменьшается от цинка к ртути. Такая последовательность изменения устойчивости очевидно связано с увеличением радиуса ионов и эффектом проникновения электрона к ядру.

Сопоставление изменения устойчивости циклических фосфатов, образуемых катионами элементов, расположенными по горизонтали в периодической системе элементов, в частности, для 3d-элементов показывает, что наиболее устойчивыми должны быть циклофосфаты марганца, а наименее устойчивыми циклофосфаты меди:

1.  $Mn_n P_n O_{3n} > Zn_n P_n O_{3n} > Fe_n P_n O_{3n} > Co_n P_n O_{3n} > Ni_n P_n O_{3n} > Cu_n P_n O_{3n}$ .

Сравнение значений средних атомных энергий Гиббса для двух рядов циклических фосфатов (циклотетра- и циклогекса-) показало существование прямолинейной зависимости (рис. 1).

2.  $Mg_n P_n O_{3n} > AlP_n O_{3n} > Na_n P_n O_{3n}$ , т.е. изменение значений ( $-\Delta_r G^0_{ат.}$ ) для циклических фосфатов, образуемых элементами третьего (Na, Mg, Al) периода аналогично изменению значений первых энергий ионизаций ( $I_1$ ) атомов элементов Na (5,138), Mg (7,644), Al (5,984). Т.е. при переходе от Na к Mg энергия ионизации возрастает. Это объясняется увеличением заряда ядра (число электронных слоев при этом остается одним и

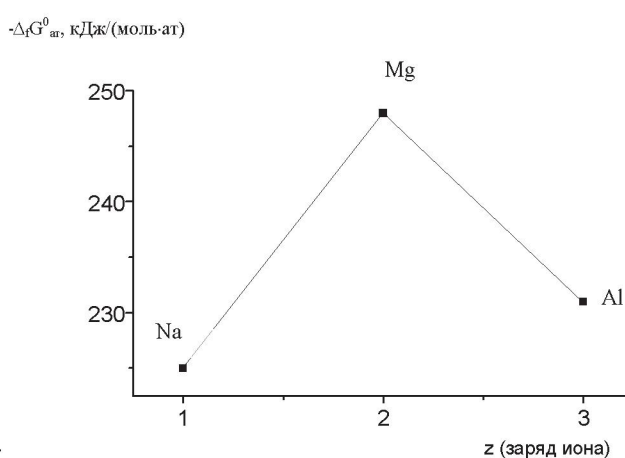


Рис. 2. Зависимость значений средних атомных энергий Гиббса циклотетрафосфатов натрия, магния, алюминия от заряда ионов

тем же). Однако  $I_1$  возрастает неравномерно. У Al наблюдается уменьшение  $I_1$  (рис. 2), за счет наличия неспаренного электрона.

Эта закономерность вытекает из особенностей электронного строения. У магния, имеющего конфигурацию  $3s^2$ , внешняя s-оболочка заполнена, поэтому у следующего за ним алюминия электрон поступает в p-оболочку. p-Электрон менее прочно связан с ядром, чем s-электрон, поэтому первая энергия ионизации у алюминия меньше, чем у магния

В дальнейшем данные термодинамических функций образования будут сопоставлены с кинетическими параметрами, полученными на основании экспериментальных данных по растворению и гидrolитической устойчивости циклических фосфатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Оспанов Х.К.* Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое – жидкость и перспективы ее использования. Алматы, 2004. 133 с.

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

#### Резюме

s, p, d-элементтерінің циклді фосфаттарының түзілуінің термодинамикалық функциялары ( $-D_f G^0$ ,  $-D_f \bar{G}_{at}^0$ ) есептелінді. Гиббстың орташа атомдық энергиясының мәндерін салыстыру негізінде циклофосфаттардың тұрақтылық қатары алынды.

#### Summary

The thermodynamically functions of formation ( $-\Delta_f G^0$ ,  $-\Delta_f \bar{G}_{at}^0$ ) cyclic phosphates of s, p, d-elements were calculated. The sequences of stability cycle phosphates were taken on the bases of comparison meaning of average atomic energy Gibbs ( $-\Delta_f \bar{G}_{at}^0$ ).

УДК 661.632.72

*Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева;*

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби*

*Поступила 14.08.07г.*