

О.Г. ПОЛЯЧЕНОК, Л.Д. ПОЛЯЧЕНОК,
А.Н. ПАХОМЕНКО, А.А. ИОРБАЛИДИ, С.И. ВОЙТЕНКО

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФОРМИАТА И ОКСАЛАТА НЕОДИМА

Термодинамические свойства кристаллического формиата и оксалата неодима – представителя легких редкоземельных элементов – практически не изучены – полностью отсутствуют данные об их энтальпии образования и стандартной энтропии [1]. Между тем формиаты и оксалаты редкоземельных элементов получили широкое применение в химии и химической технологии, поэтому весьма желательно получить предварительную термодинамическую информацию об их химическом поведении в условиях различных химических реакций, температур и давлений. В связи с этим нами проведено исследование возможности использования различных методов сравнительного расчета [2-4] для оценки стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ (сг) этих соединений.

К сожалению, один из наиболее удобных и точных методов – сравнение величин $\Delta_f H_{298}^0$ двух рядов однотипных соединений одних и тех же элементов, например, формиатов и хлоридов – в данном случае не может быть непосредственно применен, так как энтальпии образования кристаллических формиатов и оксалатов не известны не только для неодима и других РЗЭ, но также и для

всех остальных трехвалентных элементов. Для соединений двухвалентных и одновалентных элементов этот метод дает вполне приемлемые результаты, показанные для формиатов на рис. 1, а для оксалатов – на рис. 2.

На рис. 1 значительные отклонения наблюдаются лишь для двух элементов – Mg и Cd, а на рис. 2 – для Mg, Ag и Hg. Эти данные были исключены при окончательной обработке результатов.

Использованные при расчетах стандартные величины $\Delta_f H_{298}^0$ (cr), а также данные для соответствующих соединений водорода, которые достаточно хорошо укладываются в рассматриваемые общие закономерности для солей металлов, представлены в табл. 1. Ими практически исчерпываются известные в настоящее время [1] величины для кристаллических формиатов, оксалатов и ацетатов металлов.

Уравнения прямых линий на рис. 1 и 2 имеют вид:

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{ MFt}_n(\text{cr}) = 0,9978 \cdot \Delta_f H_{298}^0 \text{ MCl}_n(\text{cr}) - 281,8 \text{ (кДж/экв)} \quad (1)$$

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{ MOx}_n(\text{cr}) = 1,0024 \cdot \Delta_f H_{298}^0 \text{ MCl}_n(\text{cr}) - 266,7 \text{ (кДж/экв)} \quad (2)$$

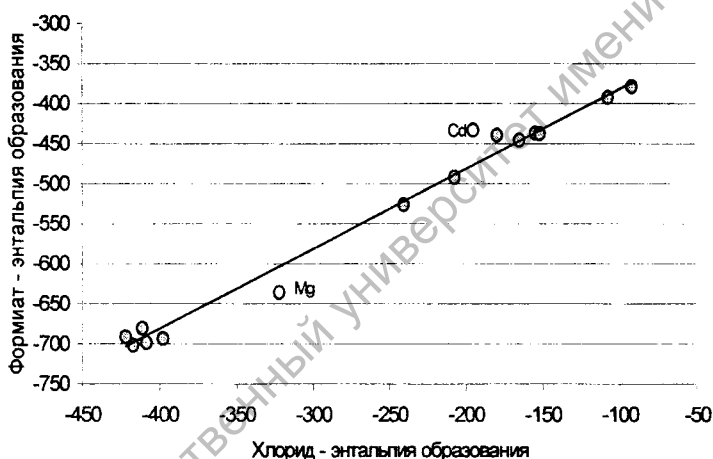


Рис.1. Корреляция величин энтальпии образования хлоридов и формиатов

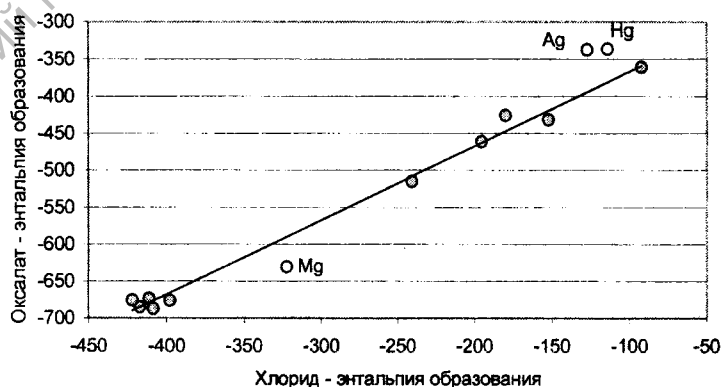


Рис.2. Корреляция величин энтальпии образования хлоридов и оксалатов

Стандартное отклонение для формиатов (13 элементов) и для оксалатов (10 элементов) практически одинаково и равно соответственно ± 10 и ± 11 кДж/экв. Таким образом, величины $\Delta_f H_{298}^0$ формиатов и оксалатов для одновалентных элементов могут быть оценены с возможной погрешностью ± 10 кДж/моль, а для двухвалентных вероятная погрешность составляет ± 20 кДж/моль. Что касается трехвалентных, в том числе редкоземельных элементов, то для них данные на рис. 1 и 2 полностью отсутствуют. Как будет видно из дальнейшего, погрешность результатов использования уравнений (1) и (2) для этих элементов может оказаться значительно выше, чем ± 30 кДж/моль.

Обращает на себя внимание тот факт, что тангенс угла наклона линий на рис. 1 и 2 удивительно близок к 1 (0,9978 – уравнение 1 и 1,0024 – уравнение 2). Это означает, что величины энтальпии образования формиатов и хлоридов и, соответственно, оксалатов и хлоридов всех рассмотренных элементов различаются практически на одинаковую величину. Расчет по данным табл. 1 дает следующие результаты:

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{MCl}_n(\text{cr}) - \Delta_f H_{298}^0 \text{MFt}_n(\text{cr}) = 281 \pm 10 \text{ кДж/экв} \quad (3)$$

$$\Delta_f H_{298}^0 \text{MCl}_n(\text{cr}) - \Delta_f H_{298}^0 \text{MOx}_n(\text{cr}) = 267 \pm 11 \text{ кДж/экв} \quad (4)$$

Таблица 1

Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^0(\text{cr})$
хлоридов, формиатов, оксалатов и ацетатов металлов [1]

Элемент	Хлориды (Cl), кДж/экв	Формиаты (Ft), кДж/экв	Ацетаты (Ac), кДж/экв	Оксалаты (Ox), кДж/экв
H	-92,3	-379,0	-434,8	-361,1
Li	-408,5	-698,3	-746,4	-687,2
K	-411,3	-680,3	-722,6	-673,4
Be	-248,1	–	-651,3	–
Mg	-322,4	-636,0	-683,9	-630,8
Ca	-398,0	-693,3	-740,8	-676,0
Sr	-417,2	-701,5	-740,8	-685,2
Ba	-422,0	-691,0	-736,6	-675,5
Sn (II)	-165,5	-445,6	-488,5	–
Pb	-179,9	-439,6	-480,5	-425,5
Mn	-240,6	-526,2	-569,9	-514,9
Co	-155,0	-436,8	-490,8	–
Ni	-152,1	-437,5	-483,3	-431,6
Cu (II)	-107,8	-392,4*	-440,8	–
Ag (I)	-127,1	–	-399,4	-337,3
Zn	-207,6	-492,3	-538,1	–
Cd	-195,4	-433,1	-440,8	-461,1
Al	-234,7	–	-630,2	–
Nd	-346,9	–	-704,9	–
Hg	-114,1	–	-409,2	-336,4

* Среднее значение для двух модификаций

В табл. 2 сопоставлены разности величин $\Delta_f H_{298}^0$ для хлоридов и формиатов $\Delta(\text{Cl} - \text{Ft})$, хлоридов и ацетатов $\Delta(\text{Cl} - \text{Ac})$, хлоридов и оксалатов $\Delta(\text{Cl} - \text{Ox})$, формиатов и ацетатов $\Delta(\text{Ft} - \text{Ac})$, оксалатов и ацетатов $\Delta(\text{Ox} - \text{Ac})$, оксалатов и формиатов $\Delta(\text{Ox} - \text{Ft})$ (кДж/экв).

Таблица 2

Разности величин $\Delta_f H_{298}^0$ хлоридов (Cl), формиатов (Ft), оксалатов (Ox) и ацетатов (Ac)

Элемент	$\Delta(\text{Cl} - \text{Ft})$, кДж/экв	$\Delta(\text{Cl} - \text{Ac})$, кДж/экв	$\Delta(\text{Cl} - \text{Ox})$, кДж/экв	$\Delta(\text{Ft} - \text{Ac})$, кДж/экв	$\Delta(\text{Ox} - \text{Ac})$, кДж/экв	$\Delta(\text{Ox} - \text{Ft})$, кДж/экв
H	286,7	342,5	268,8	56,0	73,7	17,9
Li	289,8	337,9	278,7	48,1	59,2	11,1
K	269,0	311,3	262,3	42,3	49,2	6,9
Be	—	403,2*	—	—	—	—
Mg	313,6*	361,5	308,4*	47,9	53,1	5,2
Ca	295,4	342,9	278,0	47,5	64,8	17,3
Sr	284,3	331,8	268,0	47,5	63,8	16,3
Ba	269,0	314,6	253,5	45,6	61,1	15,5
Sn (II)	280,1	323,0	—	42,9	—	—
Pb	259,7	300,6	245,6	40,9	55,0	14,1
Mn	285,6	329,3	274,3	43,7	55,0	11,3
Co	281,8	335,8	—	54,0	—	—
Ni	285,4	331,2	279,5	45,8	51,7	5,9
Cu (II)	284,6	333,0	—	48,4	—	—
Ag (I)	—	272,3*	210,2*	—	62,1	—
Zn	284,7	330,5	—	45,8	—	—
Cd	237,7*	245,4*	265,7	7,8*	-20,3*	-28*
Al	—	395,5*	—	—	—	—
Nd	—	358,0	—	—	—	—
Hg (II)	—	295	222,3*	—	—	—
Число точек	13	16	10	14	11	10
Среднее:	281 ± 10	330 ± 18	267 ± 11	47 ± 4	59 ± 7	12 ± 5

*Не учитывается при окончательной обработке результатов

Мы видим, что разности величин $\Delta_f H_{298}^0$ хлоридов и ацетатов $\Delta(\text{Cl} - \text{Ac})$, для которых имеется наибольшее количество экспериментальных данных, имеют значительно больший разброс, чем для хлоридов и формиатов. Вместе с тем в этот ряд попадают также 2 трехвалентных элемента (Al и Nd) и мы получаем возможность оценить их поведение по отношению к остальным элементам. Для алюминия величина $\Delta(\text{Cl} - \text{Ac})$ оказывается завышенной по отношению к среднему значению на 66 кДж/экв (это не удивительно: легкие металлы часто выпадают из общих закономерностей), а для неодима – на 28 кДж/экв. Поэтому можно предположить, что уравнение (3) для формиатов также требует корректировки при переходе к трехвалентным элементам.

Примем, в первом приближении, что разность $\Delta(\text{Cl} - \text{Ft})$ для неодима должна быть увеличена, как и для $\Delta(\text{Cl} - \text{Ac})$, на 28 кДж/экв. Тогда получаем первую оценку стандартной энтальпии образования формиата неодима: $\Delta_f H_{298}^0 \text{Nd}(\text{HCOO})_3 (\text{cr}) = \Delta_f H_{298}^0 \text{NdCl}_3 (\text{cr}) - 3 \cdot (281 + 28) = -1040,6 - 3 \cdot 309 = -1968$ кДж/моль.

Аналогичным путем получаем первую оценку стандартной энтальпии образования оксалата неодима: $\Delta_f H_{298}^0 \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 (\text{cr}) = 2 \cdot \Delta_f H_{298}^0 \text{NdCl}_3 (\text{cr}) - 6 \cdot (267 + 28) = 2 \cdot (-1040,6) - 6 \cdot 295 = -3851$ кДж/моль.

Возможная погрешность найденных величин $\Delta_f H_{298}^0$ может быть оценена как ± 40 кДж/моль для формиата и ± 80 кДж/моль для оксалата.

Разности значений $\Delta_f H_{298}^0$ $\Delta(\text{Ft} - \text{Ac})$, $\Delta(\text{Ox} - \text{Ac})$ и $\Delta(\text{Ox} - \text{Ft})$ (табл.2) по своей величине значительно меньше, чем для систем с участием хлоридов.

При этом соответственно существенно уменьшается разброс этих величин ($\pm 4 - 7$ кДж/экв). Можно думать, что это является следствием более сильного по сравнению с хлоридами экранирования атомов металла объемными органическими лигандами. В результате этого происходит уменьшение влияния индивидуальных особенностей атомов металла на термодинамические свойства соединений. Поэтому представляется вероятным, что величины $\Delta_f H^\circ(\text{Ft} - \text{Ac})$ и $\Delta_f H^\circ(\text{Ox} - \text{Ac})$ для трехвалентных элементов, в том числе неодима, также могут быть приняты равными 47 ± 4 и 59 ± 7 кДж/экв (табл. 2).

Тогда получаем вторые оценки величин стандартной энтальпии образования формиата и оксалата неодима:

$$\Delta_f H^\circ_{298} \text{Nd}(\text{HCOO})_3(\text{cr}) = \Delta_f H^\circ_{298} \text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{cr}) + 3 \cdot 47 = -2114,6 + 141 = -1974 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ_{298} \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{cr}) = 2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298} \text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{cr}) + 6 \cdot 59 = 2 \cdot (-2114,6) + 354 = -3875 \text{ кДж/моль}.$$

Полученные двумя различными способами величины хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует о достаточно высокой надежности полученных оценок. В качестве наиболее вероятных выбираем величины, найденные последним методом:

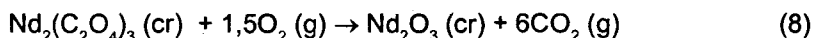
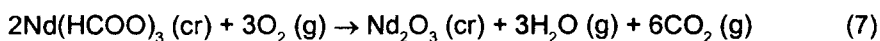
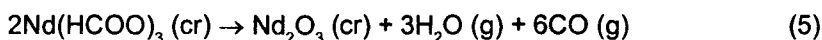
$$\Delta_f H^\circ_{298} \text{Nd}(\text{HCOO})_3(\text{cr}) = -1974 \pm 20 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ_{298} \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{cr}) = -3875 \pm 40 \text{ кДж/моль}.$$

К сожалению, этот способ расчета пригоден лишь для неодима, так как в случае остальных РЗЭ энтальпия образования ацетатов неизвестна. Однако даже только примера неодима достаточно для того, чтобы можно было получить предварительную термодинамическую информацию о поведении формиатов и оксалатов РЗЭ в условиях различных химических реакций, поскольку свойства соединений РЗЭ сравнительно слабо изменяются по ряду La – Lu.

Одним из важных практических применений формиатов и оксалатов РЗЭ является их использование для получения мелкодисперсных оксидов и оксидных композиционных материалов, а также в аналитической химии. При этом производится прокаливание этих соединений до оксидов при температурах 900 – 1000°C. При более низких температурах в оксидах могут остаться неразложившиеся карбонатные соединения, а также образовавшийся при термическом разложении СО углерод. Чем ниже температура прокаливания, тем обычно выше дисперсность оксидов и тем лучше качество композиционных материалов. Полученные нами величины энтальпии образования формиата и оксалата неодима позволяют впервые теоретически рассмотреть вопрос о наличии нижних температурных границ прокаливания этих соединений.

Рассмотрим термодинамическую вероятность следующих реакций:



Используя величину $\Delta_f H^\circ_{298} \text{Nd}_2\text{O}_3(\text{cr}) = -1808,3$ кДж/моль, а также другие данные справочников [1, 2], получаем энтальпии реакций (5) – (8), представленные в

табл. 3. Энтропия этих реакций оценена на основании результатов расчетов для однопипных реакций с участием формиата магния и оксалатов свинца и никеля (данные для энтропии формиатов и оксалатов металлов крайне малочисленны [1]).

Состав продуктов реакций (5) – (8) записан несколько условно, поскольку в действительности он более сложный. Для первых двух процессов он определяется равновесием соответствующих газопазовых реакций, а для всех 4-х – он осложнен образованием карбонатов и оксокарбонатов неодима, для которых термодинамические характеристики отсутствуют. Однако величины тепловых и энтропийных эффектов рассматриваемых реакций столь велики, что эти осложнения никак не могут сказаться на характере наших выводов о протекании этих процессов.

Таблица 3

Результаты термодинамического расчета реакций (5) – (8)

Реакция	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж	$\Delta_f S_{298}^0$, Дж/К	$\Delta_r G_T^0$, кДж, при температуре T(K)			Температура (K) для $\Delta_r G_T^0 = 0$
			298	500	1000	
5	751,3	1401	338800	50800	-649700	536 (263°C)
6	554,7	972	265000	68700	-417300	571 (298°C)
7	-946,7	>> 0	<<0	<<0	<<0	–
8	-294,3	>>0	<<0	<<0	<<0	–

Таким образом, обе реакции термического разложения (5) и (6) являются сильно эндотермическими, а соответствующие соединения неодима при низких температурах термодинамически устойчивы. Их разложение должно начинаться лишь выше 250–300°C. Приведенные в табл.3 температуры разложения при давлении, близком к атмосферному, вполне соответствуют реально наблюдаемому, что косвенным образом подтверждает корректность полученных нами величин стандартной энтальпии образования формиата и оксалата неодима.

В присутствии кислорода воздуха оба соединения становятся термодинамически неустойчивыми, реакции горения (7) и (8) сопровождаются большими экзотермическими эффектами, так что они должны при любых температурах идти вправо до конца. Таким образом, в присутствии кислорода термическая устойчивость этих соединений полностью определяется кинетическими факторами. Поэтому при наличии каких-либо газообразных веществ, которые могли бы играть роль катализаторов этих реакций, температура термического разложения (горения) формиата и оксалата неодима может быть, по-видимому, значительно понижена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Отв. ред. В.П. Глушко и др. – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965 – 1982. – Вып. 1-10.
2. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М.: Наука, 1965. – 404 с.
3. Куреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. – 536 с.
4. Spencer P.J. Estimation of thermodynamic data for metallurgical applications // Thermochim. Acta. –1998. – V. 314. – P.1-21.

SUMMARY

Methods of comparative evaluation of the standard enthalpy of formation are developed to give these values with acceptable accuracy for the formate and oxalate of one of the rare earth elements – neodymium. These results allow to predict the behavior of these compounds in different chemical reactions and at various temperatures and pressures.