

- 1984р. Каченюк Д. С., Перепелиця О. П.  
**Оцінка ентальпії утворення сполук типу  $MR(EO_4)_2$ .**
- 1984г. Каганюк Д. С., Перепелица А. П.  
**Оценка энталпии образования соединений типа  $MR(EO_4)_2$ .**
- 1984у. Kaganiuk D. S., Perepelytsya A. P  
**Valuation enthalpy of formation compounds type  $MR(EO_4)_2$ .**

Розрахунковим методом визначені ентальпії утворення 300 сполук типу  $MR(EO_4)_2$ , M-Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, NH<sub>4</sub>, Cu, Ag, Tl, R – р.з.е., E-Mo, W. Всі сполуки об'єднані в одну систему, де визначені поле існування різних структурних модифікацій.

Расчетным методом определены энталпии образования 300 соединений типа  $MR(EO_4)_2$ , M-Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, NH<sub>4</sub>, Cu, Ag, Tl, R – р.з.э., E-Mo, W. Все соединения объединены в одну систему, где определены поля существования разных структурных модификаций.

Enthalpy of formation 300 compounds type  $MR(EO_4)_2$ , M-Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, NH<sub>4</sub>, Cu, Ag, Tl, R – r.e.e., E-Mo, W is determined by calculating method. All compounds is united in one system, where fields of existence various structural modifications are determined.

**Ключові слова:** ентадльпія, сполуки  $MR(EO_4)_2$ , M-Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, NH<sub>4</sub>, Cu, Ag, Tl, R – р.з.е., E-Mo, W, система, структурні типи.

**Ключевые слова:** энталпия, соединения  $MR(EO_4)_2$ , M-Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, NH<sub>4</sub>, Cu, Ag, Tl, R – р.з.э., E-Mo, W, система, структурные типы.

**Keywords:** enthalpy, compounds,  $MR(EO_4)_2$ , M-Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, NH<sub>4</sub>, Cu, Ag, Tl, R – r.e.e., E-Mo, W, system, structural types.

Каганюк Д. С., Перепелица А. П.

**ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ  
ТИПА MR(EO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Важной характеристикой для твердых веществ является энталпия их образования  $\Delta H_{\text{обр}}^0$ . Экспериментальное определение величин  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  нередко представляет довольно сложную задачу, а расчет их с помощью квантовохимических методов с достаточной степенью точности и надежности в настоящее время невозможен.

Сложность объектов для экспериментального и теоретического изучения позволяет применить в данной области подход [1], использующий эффективные заряды  $q_i$  на атомах в молекулах и ионах, которые вычисляют путем выравнивания потенциалов, задаваемых в виде зависимости

$$\Pi_i = Aq_i^2 + Bq_i + C + M$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  – подбираемые с учетом данных из [2 – 4] параметры атома  $i$  (табл. 1),  $M$  – поправка на кулоновский потенциал, создаваемый всеми зарядами системы в точке атома  $i$ . В [1] показано, что такой метод можно использовать для оценки на количественном уровне энергии кристаллических решеток (ЭКР), энталпий образования веществ ( $\Delta H_{\text{обр}}^0$ ) и ионов ( $\Delta H_{\text{кт}}^0$  и  $\Delta H_{\text{ан}}^0$ ). Это относится к веществам типа CsHF<sub>2</sub>, KBH<sub>4</sub> и т. п.

В соединениях типа Ba(CrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CoTO<sub>3</sub> и т. д. связь в меньшей степени ионная и потому становится очевидной необходимость учета переноса заряда между ионами и обусловленного этим дополнительного упрочнения кристаллической решетки. Как показали результаты расчетов для соединений рассматриваемого типа, при переходе от одного М к другому (в MBX<sub>n</sub>) разность между вычисленными и опытными значениями  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  (обозначим ее как  $\Delta$  ( $\Delta H_{\text{обр}}^0$ )) растет пропорционально увеличению  $\Delta H_{M^{2+}}^0$ . Учет поправки к ЭКР, связанной с этим фактором, проведен в настоящей работе с помощью соотношения

$$X = \Delta(\Delta H_{\text{обр}}^0) \times (R_{MA\text{H}}/R_{Ba\text{A}\text{H}})^2$$

где  $R_{MA\text{H}}$  расстояние между ионами в решетке МАн и ВаAn.

Для каждой из групп веществ с точностью, не выходящей за рамки разброса экспериментальных величин  $\Delta H_{\text{обр}}^0$ , имеет место прямая пропорциональная зависимость  $X$  от  $\Delta H_{M^{2+}}^0$ . В качестве примера в табл. 2 и 3 даны результаты расчета для молибдатов и вольфраматов некоторых металлов. При расчете ЭКР постоянная Маделунга взята равной 1,75.

В настоящей работе рассмотрен вопрос об оценке значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$   $MR(E0_4)_2M^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, NH_4^+, Tl^+, Cu^+, Ag^+$ , R – р.з.э.; E – Mo, W. Экспериментальные величины  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  для этих веществ нами в литературе не обнаружены.

Таблица 1

### Значения параметров А, и С для атомов исследуемых соединений

Атом	A	B	C	Атом	A	B	C
C	28,00	119,2	105,7	Mo	5,60	71,39	58,97
O	27,85	147,5	126,9	W	3,70	93,00	63,50

Таблица 2

### Значения стандартных теплот образования $MMoO_4$ (для $MoO_4^{2-}$ ):

$$R_{MoO} = 1.76 \text{ \AA}, q_{Mo} = 4.409, \Delta H_{MoO_4^{2-}}^0 = -1155,0 \text{ кДж/моль}$$

$M^{2+}$	$R_{MMo}$	ЭКР *	$\Delta H_{\text{обр}}^0, \text{кДж/моль}$	
			теор.	эксп.
Be	3,18	2228,0	-1311,0	-
Mg	3,63	2095,0	-1387,0	-1409,0; -1429,0 [5]
Ca	3,97	1973,0	-1488,0	-1547,0 [5]
Sr	4,13	1942,0	-1545,0	-1558,0; -1545,0 [5]
Ba	4,30	1893,0	-1574,0	-1567,0; -1570,0 [5]
Ra	4,46	1848,0	-1595,0,	-1570,0 [5]
Mn	3,74	2062,0	-1214,0	-1192,0 [6]; -1216,0 [5]
Fe	3,70	2076,0	-1084,0	-1063,0 [6]
Co	3,65	2088,0	-1042,0	-1033,0 [5]
Ni	3,65	2088,0	-995,6	-1057,0 [5]
Cu	3,62	2102,0	-932,8	-944,3; -912,4 [6]
Zn	3,66	2065,0	-1091,0	-1116,0 [6]; -1142,0 [5]

\* Энергия кристаллической решетки

Таблица 3

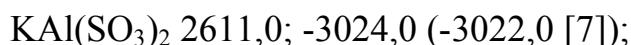
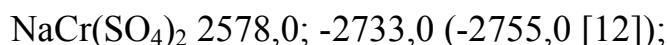
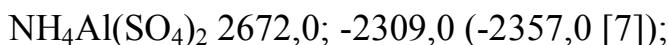
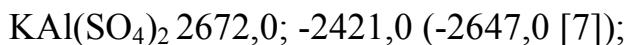
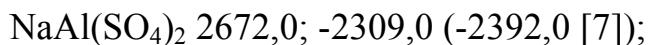
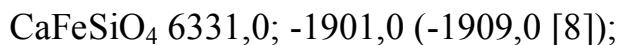
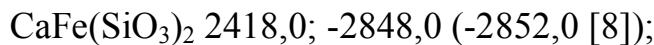
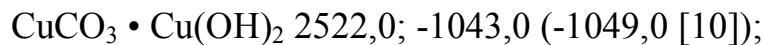
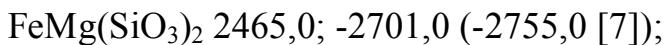
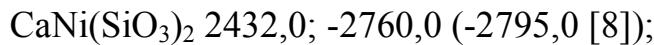
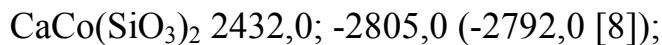
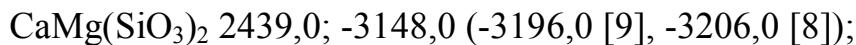
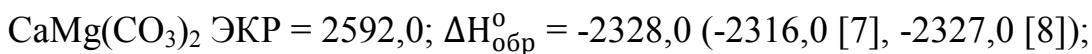
**Значения стандартных теплот образования  $MWO_4$  (для  $WO_4^{2-}$ :**

$$R_{WO} = 1,80 \text{ \AA}; q_w = 2,359; q_o = 2,359; \Delta H_{WO_4^{2-}}^0 = -1237,0 \text{ кДж/моль}$$

$M^{2+}$	$R_{MW}$	ЭКР *	$\Delta H_{\text{обр}}^0, \text{кДж/моль}$	
			теор.	эксп.
Be	3,18	2508,0	-1486,0	-
Mg	3,63	2268,0	-1512,0	-1460,0; -1513,0 [5]
Ca	3,97	2130,0	-1614,0	-
Sr	4,13	2065,0	-1646,0	-1645,0; -1667,0 [5]
Ba	4,30	2004,0	-1585,0	-
Ra	4,46	1949,0	-1707,0	-1694,0 [5]
Mn	3,74	2222,0	-1327,0	-1305,0; -1308,0 [5]
Fe	3,70	2243,0	-1204,0	-1179,0 [5]; -1186,0 [6]
Co	3,65	2258,0	-1152,0	-1139,0 [6]
Ni	3,65	2258,0	-1108,0	-1128,0 [6]; -1149,0 [5]
Cu	3,62	2273,0	-1043,0	-1035,0 [5]; -1026,0 [6]
Zn	3,66	2253,0	-1198,0	-1229,0 [6]; -1239,0 [5]

\* То же что в табл 1

В начале приведем результаты расчета для ряда модельных систем:



$\text{KCr(SO}_4)_2 2672,0; -2335,0 (-2353,0 [7])$  (все значения в кДж/моль).

Когда в состав соединений входят катионы разного заряда –  $M^+$  и  $M^{3+}$ , то смещение электронной плотности с аниона учитывали только на  $M^{3+}$ .

Далее приведенные в [13] значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  для ряда соединений типа  $\text{NH}_4\text{R}(\text{SeO}_4)_2$  использовали при оценке тех значений  $R_{\text{ME}}$ , при которых воспроизводятся величины  $\Delta H_{\text{обр}}^0$ : – 1986,0 (La), – 1979,0 (Ce), – 1982,0 (Pr), – 1972,0 (Nd), – 1959,0 (Gd) [13]. И, наконец, в табл. 4 данные получали с учетом того, что  $R_{\text{ME}}$  для Na на 0,02, для Li – на 0,04 Å меньше, чем для K, Rb, Cs и Fr.  $R_{\text{MMo}}$  на 0,10 Å взято большим, чем  $R_{\text{MSe}}$ . Величины  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  для соединений с  $\text{Ag}^+$  и особенно для  $\text{Cu}^+$  менее надежны, чем для остальных  $M^+$ , так как возможен небольшой вклад (~20 – 40 кДж/моль) в  $\Delta H_{\text{обр}}^0$ , обусловленный поляризационным смещением заряда на них с  $\text{EO}_4^{2-}$ .

На рис. 1, 2 показана зависимость значений  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  соединений типа  $\text{MR}(\text{E}0_4)_2$  от соотношения радиусов одновалентного и трехвалентного катионов. Для каждого  $M^+$  при построении графика взяты три значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$   $\text{MR}(\text{E}0_4)_2$  – для La (верхняя левая точка), ТЬ (средняя точка) и Lu (нижняя правая точка). В ряду р.з.э. значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  закономерно уменьшаются.

Зависимость  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  от  $R_{\text{M}^+}/R_{\text{M}^{3+}}$  выражается двумя типами кривых. Первая – очень пологая кривая, приближающаяся к прямой, для двойных вольфраматов и молибдатов всех щелочных металлов с одним и тем же р.з.э., а вторая – более круто изогнутая кривая для однотипных соединений с Cu Ag и Tl (также с одним и тем же р.з.э.). Значения соответствующих соединений Fr принадлежат одновременно как первой, так и второй кривым, т. е. лежат в точках их пересечения.

Соединения с Cu имеют наименьшие значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  по сравнению с другими (отметим, они отличаются наименьшей термической устойчивостью и разлагаются в твердой фазе), а с Fr – наибольшие значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  (рис. 1, 2).

На диаграммах (рис. 1, 2) обозначены поля существования различных по своей природе модификаций соединений  $\text{MR}(\text{E}0_4)_2$  (взяты низкотемпературные модификации из [14]). Наличие таких полей позволяет прогнозировать

вероятные структурные типы аналогичных соединений с близкими по свойствам элементами, если такие соединения еще не получены или имеют неизвестную структуру. Например, для низкотемпературных модификаций  $\text{FrR}(\text{MoO}_4)_2$  (эти соединения пока не получены) возможен структурный тип  $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$  для легких р.з.э. и появление нового структурного типа с тяжелыми р.з.э. Для низкотемпературных модификаций  $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2$  таким же образом предполагается структурный тип  $\alpha\text{-KY}(\text{MoO}_a)_2$ .

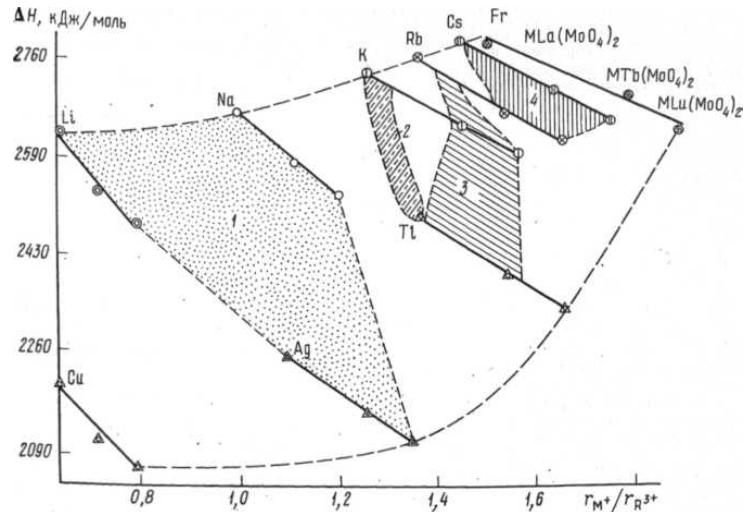


Рис.1. Зависимость  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  низкотемпературных модификаций (существующих при 25°C)  $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$  от соотношения радиусов  $\text{gm}^+/\text{rR}^{3+}$  (области структур типа  $\text{CaWO}_4$ ) (1),  $\alpha\text{-CaWO}_4$  (2),  $\alpha\text{-KY}(\text{MoO}_4)_2$  (3);  $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$  (4)

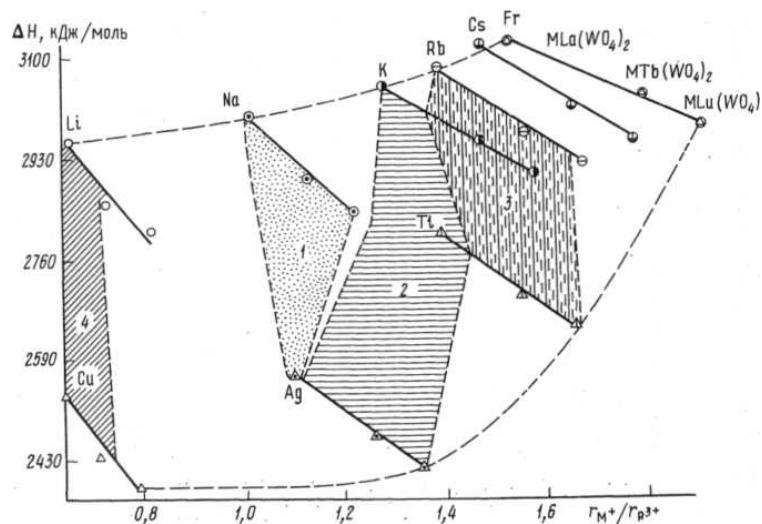


Рис. 2. Зависимость  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  низкотемпературных модификаций (существующих при 25°C) от соотношения радиусов  $\text{gm}^+/\text{rR}^{3+}$  (области структур типа  $\text{CaWO}_4$ ) (1);  $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$  (2);  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$  (3);  $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$  (4)

Таблица 4

Рассчитанные величины –  $\Delta H_{обр}^o$  для  $MLn(EO_4)_2$ 

M	$-\Delta H_{обр}^o, \text{ кДж/моль}$															
	E	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
NH <sub>4</sub>	Mo	2653,0	2640,0	2645,0	2645,0	2598,0	2598,0	2552,0	2622,0	2551,0	2568,0	2548,0	2497,0	2524,0	2463,0	2501,0
	W	2976,0	2964,0	2969,0	2959,0	2920,0	2920,0	2882,0	2946,0	2873,0	2882,0	2870,0	2818,0	2845,0	2781,0	2820,0
Fr	Mo	2821,0	2808,0	2813,0	2804,0	2766,0	2766,0	2720,0	2790,0	2719,0	2734,0	2716,0	2665,0	2692,0	2631,0	2669,0
	W	3144,0	3132,0	3138,0	3128,0	3088,0	3088,0	3042,0	3114,0	3041,0	3057,0	3034,0	2986,0	3014,0	2949,0	2988,0,
Cs	Mo	2827,0	2814,0	2819,0	2809,0	2771,0	2771,0	2725,0	2796,0	2725,0	2740,0	2722,0	2671,0	2697,0	2637,0	2675,0
	W	3150,0	3137,0	3143,0	3133,0	3094,0	3094,0	3047,0	3120,0	3047,0	3062,0	3040,0	2992,0	3019,0	2954,0	2994,0
Rb	Mo	2744,0	2773,0	2778,0	2769,0	2731,0	2731,0	2685,0	2755,0	2684,0	2699,0	2681,0	2630,0	2657,0	2596,0	2634,0
	W	3109,0	3097,0	3103,0	3093,0	3053,0	3053,0	3007,0	3079,0	3006,0	3021,0	3003,0	2951,0	2979,0	2914,0	2953,0
K	Mo	2766,0	2753,0	2758,0	2749,0	2711,0	2711,0	2665,0	2735,0	2664,0	2679,0	2661,0	2610,0	2636,0	2576,0	2614,0
	W	3089,0	3083,0	3083,0	3072,0	3033,0	3033,0	2987,0	3059,0	2986,0	3001,0	2983,0	2931,0	2959,0	2894,0	2933,0
Na	Mo	2691,0	2678,0	2683,0	2675,0	2637,0	2637,0	2590,0	2661,0	2590,0	2605,0	2588,0	2536,0	2564,0	2504,0	2541,0
	W	2965,0	3002,0	3008,0	2999,0	2954,0	2954,0	2913,0	2985,0	2913,0	2928,0	2910,0	2861,0	2885,0	2821,0	2860,0
Li	Mo	2641,0	2629,0	2634,0	2622,0	2588,0	2588,0	2543,0	2613,0	2542,0	2557,0	2540,0	2489,0	2516,0	2457,0	2494,0
	W	2965,0	2953,0	2959,0	2950,0	2911,0	2911,0	2866,0	2938,0	2866,0	2881,0	2863,0	2810,0	2839,0	2775,0	2814,0
Tl	Mo	2511,0	2498,0	2503,0	2493,0	2455,0	2455,0	2409,0	2437,0	2408,0	2423,0	2406,0	2356,0	2381,0	2321,0	2359,0
	W	2834,0	2821,0	2827,0	2817,0	2778,0	2778,0	2731,0	2803,0	2730,0	2746,0	2728,0	2676,0	2703,0	2639,0	2678,0
Cu	Mo	2218,0	2205,0	2210,0	2202,0	2137,0	2137,0	2118,0	2189,0	2117,0	2132,0	2115,0	2063,0	2091,0	2031,0	2068,0
	W	2542,0	2529,0	2535,0	2526,0	2487,0	2487,0	2441,0	2513,0	2440,0	2455,0	2437,0	2389,0	2413,0	2349,0	2387,0
Ag	Mo	2269,0	2254,0	2259,0	2250,0	2212,0	2212,0	2166,0	2236,0	2165,0	2180,0	2162,0	2111,0	2138,0	2077,0	2115,0
	W	2590,0	2578,0	2583,0	2573,0	2534,0	2534,0	2488,0	2560,0	2487,0	2502,0	2484,0	2432,0	2459,0	2395,0	2434,0
Re <sub>ME</sub>		3,93	3,91	3,87	3,85	3,855	3,855	3,82	3,83	3,83	3,81	3,805	3,835	3,795	3,78	3,78

## ВЫВОДЫ

Рассчитаны значения стандартных теплот образования низкотемпературных модификаций 300 соединений типа  $MR(EO_4)_2$  ( $M - Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, NH_4, Cu, Ag, Tl; R - p.z.e.; E - Mo, W$ ). Стандартная теплота образования является количественной характеристикой, на основе которой можно объединить низкотемпературные модификации различных двойных молибдатов и вольфраматов  $p.z.e.$  в единую систему и определить поля существования различных структурных модификаций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каганюк Д. С. О расчете некоторых характеристик кристаллических веществ. – Ж. неорган. химии, 1987, т. 23 № 8, с. 2003.
2. Basch H., Viste A., Gray H. B. Valence orbital ionization potential from atomic spectral data. – Theor. chim. acta, 1965, v. 3, № 5 p. 458.
3. Basch H., Viste A., Gray H. B. Molecular orbital theory for octahedral and tetrahedral metal complexes. – J. Chem. Phys., 1966, v. 44, № 1. 10.
4. Барановский В. И., Никольский А. Б. Потенциалы ионизации валентных состояний элементов второго переходного периода. – Теор. и эксперим. химия, 1967, т. 3, № 4, с. 527.
5. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
6. Термические константы вещества. Т. 7/Под. ред. Глушко В. П. М.: ВИНИТИ, 1974.
7. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свят Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. Химия, 1977.
8. Термические константы веществ. . 9/Под. ред. Глушко В. П. М.: ВИНИТИ, 1980.
9. Топор Н. Д., Киселев И. А., Огородова Л. П. Термохимия минеральных фаз системы Ca-MgO-SiO<sub>2</sub>. – Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново: ИХТИ, 1979, с. 19.
10. Наумова Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник

термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971.

11. Резницкий Л. А., Гузей А. С. Термодинамические свойства титанатов, цирконатов и гафнатов щелочноземельных металлов. – Успехи химии, 1978, т. 47, № 2, с. 177.
12. Коган Б. С. Долинина И. В. О расчете термодинамических констант натрийхромового силиката  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ . Рук. деп. ОНИИТЭХим, Черкассы, 1980, № 124 ХПД 80.
13. Термические константы веществ. . 8/Под. ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИИ, 1978.
14. Клевцов В. П., Клевцова Р. Ф. Полиморфизм двойных молибдатов и вольфраматов одно- и трехвалентных металлов состава  $M^+R^{+3} (\text{EO}_4)_2$ . – Ж. структурн. химии, 1977, т. № 3, с. 419.

Киевский технологический институт  
пищевой промышленности

Поступило в редакцию  
20.IX.1982

Надійшла \_\_\_\_\_ 2013р. Неорганические материалы 1984. Т. 20. № 4. с. 653-658

Каганюк Д. С., Перепелица А. П.