

УДК 54-36

О СПЕЦИФИКЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ *p*- И *d*-ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ИХ ГИДРОКСИДОВ

Михайлов О.В.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Казань, e-mail: olegmkhlv@gmail.com

С термодинамической точки зрения рассмотрен вопрос о возможности получения оксидов ряда металлов (M) типов MO или M₂O₃ из соответствующих гидроксидов M(OH)₂ и M(OH)₃. Приведены зависимости $\Delta G(T) = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ для формирования ряда отдельных оксидов M(II) (MnO, FeO, CoO, NiO, CuO, ZnO, CdO, SnO, PbO), M(III) (Al₂O₃, Cr₂O₃, Y₂O₃, In₂O₃, Au₂O₃, Tl₂O₃, Bi₂O₃). Отмечено, что во многих случаях процессы перехода гидроксид→оксид при стандартных условиях термодинамически запрещены ($\Delta G^0 > 0$), но тем не менее в ряде случаев формирование MO и M₂O₃ из M(OH)₂ и M(OH)₃ в водно-щелочной (pH > 12) среде наблюдается уже при комнатной температуре.

Ключевые слова: оксид металла, гидроксид металла, термодинамические характеристики

ABOUT SPECIFICATION OF FORMATION OF *p*- AND *d*-ELEMENT OXIDES FROM THEIR HYDROXIDES

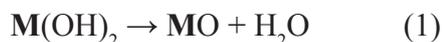
Mikhailov O.V.

Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: olegmkhlv@gmail.com

From a thermodynamic point of view, the possibility of producing oxides of series of metals (M) type of MO and M₂O₃ from the corresponding hydroxides M(OH)₂ and M(OH)₃. Dependences $\Delta G(T) = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ for forming a number of separate oxides of M(II) (MnO, FeO, CoO, NiO, CuO, ZnO, CdO, SnO, PbO), M(III) (Al₂O₃, Cr₂O₃, Y₂O₃, In₂O₃, Au₂O₃, Tl₂O₃, Bi₂O₃). It is noted that in many cases the processes of transition oxide → hydroxide under standard conditions thermodynamically forbidden ($\Delta G^0 > 0$), but, nevertheless, in some cases the formation of the MO and M₂O₃ from M(OH)₂ and M(OH)₃ in an aqueous alkaline (pH > 12) medium is observed even at room temperature.

Keywords: metal oxide, metal hydroxide, thermodynamic parameters

В неорганической химии уже давно и хорошо известно, что для получения большинства оксидов *p*- и *d*-металлов в низких степенях окисления последних совершенно необходимо введение в реакционную систему определенных количеств тепловой энергии (подчас весьма значительной), причем независимо от того, какая химическая реакция или их совокупность положена в основу подобного синтеза. К числу ключевых химических реакций, которые могли бы быть положены в основу такого синтеза, относятся дегидратация гидроксосоединений *p*- и *d*-элементов. Классическими здесь являются реакции (1) и (2):



До сих пор, однако, в литературе отсутствуют какие-либо указания на возможность реализации указанных реакций при достаточно низких температурах. В настоящем сообщении будет обсуждена такая возможность с термодинамической точки зрения.

В классической термодинамике возможность реализации того или иного изобарного химического процесса определяется

простым условием $\Delta G^0(T) < 0$, где $\Delta G^0(T)$ – изменение свободной энергии (энергии Гиббса) в результате химической реакции при абсолютной температуре *T*. Этот параметр в общем случае рассчитывается исходя из значений изменения энтальпии ΔH^0 и изменения энтропии ΔS^0 данного процесса по выражению (3)

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3)$$

Величины ΔH^0 и ΔS^0 , если быть предельно строгим, сами также зависят от *T*, однако, как для первой, так и для второй из них эти зависимости выражены относительно слабо и начинают сказываться лишь при температурах более 500 °С. В связи с этим обстоятельством ΔH^0 и ΔS^0 с хорошей приближением можно принять постоянными и равными изменениям стандартных энтальпии ΔH_{298}^0 и энтропии ΔS_{298}^0 соответствующей химической реакции [во всяком случае, в температурном интервале от 100 до 300 °С, в котором осуществляется большинство из упомянутых выше реакций (1) и (2)], в связи с чем уравнение (3) существенно упрощается и может быть представлено в виде (4)

$$\Delta G^0(T) = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (4)$$

В свою очередь, величины ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 для конкретной химической реакции являются аддитивными величинами и могут быть рассчитаны исходя из значений стандартных энтальпий и энтропий образования участвующих в ней химических соединений по общим выражениям (5) и (6) соответственно

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^n (\Delta H_{f,298}^0)_i k_i - \sum_{j=1}^m (\Delta H_{f,298}^0)_j k_j \quad (5)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_{i=1}^n (S_{f,298}^0)_i k_i - \sum_{j=1}^m (S_{f,298}^0)_j k_j \quad (6)$$

где $(\Delta H_{f,298}^0)_i$ и $(S_{f,298}^0)_j$ – стандартные энергии участвующих в реакции исходных веществ и конечных продуктов соответственно, k_i и k_j – стехиометрические коэффициенты для этих веществ в уравнениях этих реакций. Принимая во внимание все вышесказанное, а также то, что оксиды и гидроксиды при стандартных условиях и даже при весьма высоких температурах обладают твердым агрегатным состоянием, образующаяся же в ходе реакций дегидратации вода в принципе может находиться как в жидком, так и газообразном агрегатном состоянии, можно исходя из уравнений (5) и (6) легко показать, что температурная зависимость $\Delta G^0(T)$ для реакции (1) описывается выражениями (7) и (8)

$$\Delta G^0(T) = \{\Delta H_{f,298}^0(\text{MO})(\text{T}) - T\Delta S_{f,298}^0(\text{MO})(\text{T})\} + \{\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{ж}) - T\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{ж})\} - \{\Delta H_{f,298}^0[\text{M}(\text{OH})_2(\text{T})] - T\Delta S_{f,298}^0[\text{M}(\text{OH})_2(\text{T})]\} \quad (7)$$

$$\Delta G^0(T) = \{\Delta H_{f,298}^0(\text{MO})(\text{T}) - T\Delta S_{f,298}^0(\text{MO})(\text{T})\} + \{\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{г}) - T\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{г})\} - \{\Delta H_{f,298}^0[\text{M}(\text{OH})_2(\text{T})] - T\Delta S_{f,298}^0[\text{M}(\text{OH})_2(\text{T})]\} \quad (8)$$

а для реакции (2) – выражениями (9) и (10)

$$\Delta G^0(T) = 1/2 \{\Delta H_{f,298}^0(\text{M}_2\text{O}_3)(\text{T}) - T\Delta S_{f,298}^0(\text{M}_2\text{O}_3)(\text{T})\} + 3/2 \{\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{ж}) - T\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{ж})\} - \{\Delta H_{f,298}^0[\text{M}(\text{OH})_3(\text{T})] - T\Delta S_{f,298}^0[\text{M}(\text{OH})_3(\text{T})]\} \quad (9)$$

$$\Delta G^0(T) = 1/2 \{\Delta H_{f,298}^0(\text{M}_2\text{O}_3)(\text{T}) - T\Delta S_{f,298}^0(\text{M}_2\text{O}_3)(\text{T})\} + 3/2 \{\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{г}) - T\Delta S_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{г})\} - \{\Delta H_{f,298}^0[\text{M}(\text{OH})_3(\text{T})] - T\Delta S_{f,298}^0[\text{M}(\text{OH})_3(\text{T})]\} \quad (10)$$

Таблица 1

Зависимости $\Delta G^0(T)$ для реакций (1) и минимальные температуры их реализации T^0 для различных металлов **M**

M	Зависимости $\Delta G^0(T)$, рассчитанные по уравнению (7)	T^0 , К (T ⁰ ,C)*	Зависимости $\Delta G^0(T)$, рассчитанные по уравнению (8)	T^0 , К (T ⁰ ,C)*
Mn	$\Delta G^0(T) = 29,1 - 0,0367T$	792,9 (519,7)	$\Delta G^0(T) = 73,1 - 0,1553T$	470,7 (197,5)
Fe	$\Delta G^0(T) = 11,1 - 0,0420T$	264,2 (-9,0)	$\Delta G^0(T) = 55,1 - 0,1606T$	343,1 (69,9)
Co	$\Delta G^0(T) = 18,9 - 0,0320T$	590,6 (317,4)	$\Delta G^0(T) = 62,9 - 0,1506T$	417,7 (144,5)
Ni	$\Delta G^0(T) = 20,0 - 0,0281T$	711,7 (438,5)	$\Delta G^0(T) = 64,0 - 0,1467T$	436,3 (163,1)
Cu	$\Delta G^0(T) = -3,5 - 0,0291T$	–	$\Delta G^0(T) = 40,5 - 0,1477T$	274,2 (10,0)
Zn	$\Delta G^0(T) = 9,0 - 0,0281T$	320,3 (47,1)	$\Delta G^0(T) = 53,0 - 0,1553T$	341,3 (68,1)
Cd	$\Delta G^0(T) = 15,7 - 0,0319T$	492,2 (219,0)	$\Delta G^0(T) = 59,7 - 0,1495T$	399,3 (126,1)
Sn	$\Delta G^0(T) = -65,5 - 0,0389T$	–	$\Delta G^0(T) = -21,5 - 0,1575T$	–
Pb	$\Delta G^0(T) = 9,2 - 0,0288T$	319,4 (46,2)	$\Delta G^0(T) = 53,2 - 0,1474T$	360,9 (87,7)

Таблица 2

Зависимости $\Delta G^0(T)$ для реакций (2) и минимальные температуры их реализации T^0 для различных металлов М

М	Зависимости $\Delta G^0(T)$, рассчитанные по уравнению (9)	T^0 , К (T^0, C)*	Зависимости $\Delta G^0(T)$, рассчитанные по уравнению (10)	T^0 , К (T^0, C)*
Al	$\Delta G^0(T) = 48,3 - 0,0605T$	798,3 (525,1)	$\Delta G^0(T) = 114,3 - 0,2384T$	479,4 (206,2)
Cr	$\Delta G^0(T) = 1,0 - 0,0654T$	15,3 (-257,9)	$\Delta G^0(T) = 67,0 - 0,2433T$	275,4 (2,2)
Fe	$\Delta G^0(T) = -13,2 - 0,0438T$	–	$\Delta G^0(T) = 52,8 - 0,2217T$	238,2 (-35,0)
Y	$\Delta G^0(T) = 31,8 - 0,0584T$	544,5 (271,3)	$\Delta G^0(T) = 97,8 - 0,2363T$	413,9 (140,7)
In	$\Delta G^0(T) = -121,3 - 0,0524T$	–	$\Delta G^0(T) = -55,6 - 0,2303T$	–
Au	$\Delta G^0(T) = 42,3 - 0,0513T$	824,6 (551,4)	$\Delta G^0(T) = 108,3 - 0,2292T$	472,5 (199,3)
Pb	$\Delta G^0(T) = -107,3 - 0,0771T$	–	$\Delta G^0(T) = -41,3 - 0,2550T$	–
Bi	$\Delta G^0(T) = -5,8 - 0,0626T$	–	$\Delta G^0(T) = 60,2 - 0,2415T$	249,3 (-23,9)

Значения $\Delta H_{f,298}^0$ и $S_{f,298}^0$ для основных известных ныне индивидуальных химических соединений, включая большинство оксидов и гидроксидов *p*-, *d*- и *f*-элементов, табулированы в ряде справочников, в частности в многотомном издании «Термические константы веществ» (см., например, [1]), и заимствованы нами для получения соответствующих аналитических выражений $\Delta G^0(T)$ именно из этого издания. Рассчитанные с использованием этих данных аналитические выражения $\Delta G^0(T)$ для различных оксидов и гидроксидов представлены в табл. 1 и 2. Как можно видеть из них, в большинстве случаев минимальные температуры, при которых становятся возможными соответственно реакции (1), весьма значительны и превосходят температуру кипения воды при стандартном давлении $P = 101325$ Па исключениями из этого правила являются лишь гидроксиды $Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ и $Pb(OH)_2$, дегидратация которых может реализовываться при температурах ниже $100^\circ C$. При этом, что любопытно, для $Cu(OH)_2$ процесс дегидратации с образованием H_2O (ж) необратим (и, стало быть, реализуется при любой температуре); для $Sn(OH)_2$ необратимы как дегидратация с образованием H_2O (ж), так и с образованием H_2O (г). В случае же реакций (2) имеет место скорее обратное положение дел по сравнению с реакциями (1) – в большинстве случаев они могут протекать уже при комнатных ($15-25^\circ C$) температурах, при этом для $Fe(OH)_3$ процесс дегидратации с образованием H_2O (ж) необратим, а для $In(OH)_3$ и $Pb(OH)_3$ необратимы и дегидратация с образованием H_2O (ж), и дегидратация с образованием H_2O (г). Исключениями на этом фоне оказываются лишь $Al(OH)_3$, $Y(OH)_3$ и, что весьма интересно, $Au(OH)_3$. Эксперимент, однако, свидетельствует о том, что для ряда металлов М трансформация их гидроксидов $M(OH)_2$ в со-

ответствующие оксиды по брутто-реакции (1) может происходить и при более низких температурах по сравнению с теми, которые приведены в табл. 1. Наиболее ярким примером подобного рода является гидроксид свинца(II) $Pb(OH)_2$, для которого в водно-щелочном растворе не только имеет место трансформация в оксид при стандартных условиях (т.е. при температуре 298 К и давлении 101325 Па), но и возникновение в зависимости от pH по меньшей мере трех различных оксидов свинца, имеющих желтую, желтовато-зеленую и красную окраску [2]; при этом первое из них выделяется при $pH = 12,5-13,2$, второе – при $pH = 14,4-14,9$, третье – при $pH = 15,0-15,5$. Аналогичное и весьма примечательное явление, судя по всему, наблюдается не только для гидроксида свинца(II), но и для гидроксидов других *p*- и *d*-элементов, о чем имеются упоминания в [3]. В [2] было дано вероятное объяснение этого явления применительно к $Pb(OH)_2$, основанное на представлениях о формировании в водно-щелочных растворах полиядерных оксогидроксиокомплексов $Pb(II)$, при деструкции именно которых, а не собственно гидроксида свинца(II) и образуется PbO ; нечто подобное, скорее всего, имеет место и для других гидроксидов $M(OH)_2$, для которых вопреки термодинамическому запрету реакции (1) в водных растворах все же также отмечается трансформация гидроксида в соответствующий оксид. Для окончательного выяснения этого вопроса, однако, требуются еще дополнительные исследования.

Список литературы

1. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. Глушко В.П. – М., ВИНТИ, 1972. Вып. 6.
2. Юсупов Р.А., Михайлов О.В., Абзалов Р.Ф., Смердова С.Г., Наумкина Н.И. Низкотемпературный синтез оксида свинца(II) // Ж. неорг. химии. – 2002. – Т. 47, № 7. – С. 1066–1073.
3. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. Расчет pH гидролиза солей металлов с учетом соединений, присутствующих в растворе и в виде осадков // Вестник Казанского технологического университета, 2010. – Т. 13, № 2. – С. 353–354.