

(ознакомительный фрагмент)
РСФСР

Министерство просвещения

Ленинградский ордена Трудового Красного Знамени
Государственный педагогический институт им. А.И.Герцена

На правах рукописи

В.А.Боргояков

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ КИСЛОТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ
ИЗОПОЛИ- И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ ТЕЛЛУРА

Диссертация выполнена на русском языке
(Физическая химия - 02.073)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ленинград
1971

РСФСР
Министерство просвещения

Ленинградский ордена Трудового Красного Знамени
Государственный педагогический институт им. А.И. Герцена

На правах рукописи

В.А.Боргойков

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ КИСЛОТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ
ИЗОПОЛИ- И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ ТЕЛЛУРА

Диссертация выполнена на русском языке
(Физическая химия - 02.073)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ленинград
1971

Работа выполнена в Ленинградском ордена Трудового
Красного Знамени Государственном педагогическом институте
имени А.И.Герцена на кафедре физической и аналитической
химии.

Научный руководитель —
кандидат химических наук, доцент Е.Ш.Ганелина.

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор Л.Я.Марковский
(заведующий лабораторией люминофоров Государственного инсти-
тута Прикладной химии),
кандидат химических наук, доцент Г.С.Гинзбург
(руководитель электрохимической группы ЦЗЛ завода
"Красный химик").

Ведущее предприятие —
Кафедра общей и неорганической химии Московского
химико-технологического института им.Д.И.Менделеева.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1971 г.

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 1971 г.

На заседании Ученого Совета по химическим наукам и методике
преподавания химии ЛГПИ им.А.И.Герцена, по адресу:
Ленинград, Мойка, 48, корпус 3, аудитория 21.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке инсти-
тута.

Все возрастающий научный и практический интерес к теллуру и его соединениям вызывает необходимость их всестороннего исследования. В полупроводниковой и люминесцентной технике применяются теллуриды металлов, которые синтезируют из теллуридов. Двуокись теллура используется в оптической промышленности для варки новых оптических стекол, типа сверхтяжелых флинтгов, характеризующихся самыми высокими показателями преломления (2,15-2,30). Оптическая промышленность предъявляет серьезные требования к чистоте теллуристых препаратов. Двуокись теллура даже марки х.ч. и ч.д.а. загрязнена плохо отмываемым ионом натрия. Малые примеси сульфат-иона (0,01 вес.%) и другие примеси ухудшают качество оптического теллуристого стекла.

Обычно очистка двуокиси теллура проводится путем ее пересаживания. Щелочной раствор двуокиси теллура подкисляют соляной или азотной кислотами до pH 4-5. Однако, двуокись теллура, полученная таким путем, загрязнена соосаждившимися примесями и, главным образом, ионами натрия. Это объясняется загрязнением двуокиси теллура полителлуридами натрия, образующимися в результате подкисления теллурида натрия кислотой. В литературе имеются сведения об образовании полителлуридов щелочных металлов, однако соответствующие им изополителлуристые кислоты до настоящего времени не получены и рассматриваются как гипотетические.

Значительное изменение ряда физико-химических свойств растворов, в том числе и термодинамических (молярное поглощение, теплота смешения и т.д.), связано с наличием в растворе явлений полимеризации.

Представляет интерес проследить изменение термодинамических характеристик (ΔZ , ΔH и ΔS) кислотной диссоциации кислородных кислот в зависимости от числа атомов металла в изополианионе, а также при переходе от изополианиона к гетерополианиону.

Цель настоящей работы - изучение изменений термодинамических функций в процессе кислотной диссоциации в ряду мономерная кислота - изополикислота - гетерополикислота на примере кислородных кислот теллура (IV) и теллура (VI).

Для исследования кислотной диссоциации необходимо проводить анализ изменений всех термодинамических функций (свободной энергии, энтальпии и энтропии) в ходе кислотно-основного взаимодействия. Подобного анализа для кислородных кислот теллура не проводилось.

I. Исходные препараты и методика исследования.

Исходными препаратами для синтеза теллуристой и изополи-теллуристых кислот служили двуокись теллура и теллурит натрия. Двуокись марки "ч" очищали путем многократного переосаждения ее из щелочных растворов подкислением соляной кислотой. Теллурит натрия получали путем взаимодействия двуокиси теллура с гидроксидом натрия. Исходная ортотеллуровая кислота марки "ч.д.а." трехкратно перекристаллизовывалась из водного раствора.

Исходным продуктом для синтеза вольфрамотеллуристых гетерополикислот ГПК различной насыщенности по вольфраму служил паравольфрамат натрия. ГПК получали ионообменным мето-

дом, разработанным ранее в нашей лаборатории.

Основным методом исследования был термохимический метод. Дополнительно применялись методы электропроводности, потенциометрии, спектрофотометрии, а также метод растворимости и ионного обмена.

Определение ΔH методом температурных коэффициентов пригодно для реакций, протекающих в одну стадию, так как в этом случае величину константы равновесия можно измерить с высокой точностью. Однако для изучения сложных многоступенчатых процессов, включающих одну или несколько стадий кислотной диссоциации, ошибки в определении pK_a отдельных стадий суммируются, что значительно снижает точность измерений.

Для проведения прямых калориметрических измерений тепловых эффектов сконструирован чувствительный двойной дифференциальный микрокалориметр. Цели и задачи исследования определили конструктивные особенности прибора. Микрокалориметр содержит два идентичных калориметрических элемента, которые расположены в одном и том же металлическом блоке и имеют одну и ту же температуру. В качестве датчика служат батареи из нескольких сотен медь-константановых термопар. Термобатареи, содержащие в детекторной цепи по 600 термопар и 200 термопар в цепи компенсации на каждый калориметрический элемент, располагаются вокруг калориметрических элементов таким образом, чтобы вся поверхность была покрыта спаями. В этих условиях электродвижущая сила, возникающая в термобатареях, пропорциональна общему тепловому потоку, исходящему от калориметрической ячейки, каково бы ни было распределение температур на ее поверхности или внутри нее. Изучаемый процесс проводят в ячейке одного из элементов (в калориметрической рабочей ячейке); другой элемент служит свидетелем.

Термостат прибора выполнен без жидкого теплоносителя, по чертежам Института Химической Физики АН СССР (Черноголовка). Система термостатирования вместе с дифференциальной схемой соединения термобатарей в детекторной цепи обеспечивает постоянство экспериментального нуля.

Для прецизионных измерений тепловых эффектов (с ошибкой < 1%) предусмотрена цепь компенсации с использованием эффектов Пельтье или Джоуля.

Калориметр может по желанию иметь три чувствительности:

- 1) употребление большой цепи как детекторной;
- 2) употребление малой (компенсационной) цепи как детекторной;

3) употребление всех 800 термопар в измерительной цепи (последовательное соединение термопар большой и малой цепей).

В качестве измерительного прибора служит фотокомпенсационный усилитель ФИ16/2. Прибор калиброван тремя способами:

- 1) путем измерения известного количества джоулевого тепла,
- 2) измерения теплоты реакции нейтрализации HCl и KOH и
- 3) теплоты разбавления HCl . Измерение энтальпии проводится баллистическим методом. Ошибка измерений для количества тепла

1 кал не превышает 1%. Калориметрическая чувствительность составляет $1,8 \cdot 10^{-3}$ кал, температурная $-6 \cdot 10^{-5}$ °C. Экспериментально найденная чувствительность близка к расчетной. Константа времени прибора равна 560 сек. Измерения проводятся в помещении с тамбуром без кондиционирования по температуре и влажности.

Для определения теплот взаимодействия кислот с раствором

щелочи выполнялась серия калориметрических измерений теплот смешения растворов щелочи с растворами кислоты и вносились соответствующие поправки на теплоты разбавления исходных растворов, определенные специальными опытами. Корректировка проводилась по уравнению $\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H_{\text{смеш}} - \Delta H_{\text{разб}}$

Термохимические измерения проводили методом калориметрического титрования. Мы показали возможность применения метода калориметрического титрования для определения области оттитровывания i -го иона водорода кислоты. На примере титрования ортотеллуровой, лимонной и других кислот показано совпадение скачка потенциала $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ и скачка изменения энтальпии $-\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta V}$ на кривых титрования кислоты щелочью, то есть кривые калориметрического титрования можно использовать для нахождения эквивалентной точки при кислотно-основном титровании. Можно полагать, что в некоторых случаях при изучении кислотно-основного равновесия метод калориметрического титрования может иметь преимущество перед методом потенциометрического титрования, когда последний не может быть применен из-за трудности выбора подходящего электрода (в присутствии окислительно-восстановительного агента, в случае взаимодействия материала электрода с раствором, медленного установления равновесного потенциала, плохой воспроизводимости результатов стеклянного электрода в сильно кислой или в сильно щелочной среде, а также при работе в неводных и смешанных растворителях). В случае титрования многоосновных кислот (например, гетерополикислот) с близкими константами кислотной диссоциации с помощью метода калориметрического титрования можно дифференцировать ионы водо-

рода гетерополиоксидов (ГПО), в то время, как на кривых потенциометрического титрования имеется один скачок.

Исследование термодинамики кислотной диссоциации изополи- и гетерополиоксидов теллура мы начали с изучения мономерной теллуристой кислоты.

2. Термодинамика кислотной диссоциации теллуристой кислоты

В настоящее время во всех справочных изданиях приведены константы кислотной диссоциации теллуристой кислоты, определенные Бланком: $K_1 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-8}$. рН изоэлектрической точки теллуристой кислоты свидетельствует о том, что величина K_1 завышена. Мы определили константы диссоциации H_2TeO_3 методом потенциометрии и растворимости.

При потенциометрическом титровании теллурита натрия соляной кислотой с постоянной ионной средой, равной 1,5, поддерживаемой хлоридом натрия, расчет констант проводили методом Бьеррума по уравнениям: $pK_1 = (pH)_{\bar{n}=1.5}$ и $pK_2 = (pH)_{\bar{n}=0.5}$. Получены следующие константы кислотной диссоциации: $K_1 = 9,7 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$.

Теллуристая кислота - амфолит с четкой изоэлектрической областью, поэтому для расчета K_1 и K_2 использовали метод растворимости, который дает возможность оценить также константу диссоциации по основному типу. Обсчет кривой растворимости, также как и кривых потенциометрических титрований, существенно зависит от выбора расчетных точек. В области рН от 6,5 до 7,5, то есть в области оттитровывания только первого иона водорода, величина рК постоянна, а при рН, большем 7,5, имеет место наложение процессов оттитровывания первого и

второго ионов водорода и для этой области не наблюдается постоянство величин pK . В области титрования только второго иона водорода pK_2 также сохраняет постоянное значение.

Значения констант H_2TeO_3 не зависят существенно от величины ионной силы μ . Так, K_1 и K_2 , определенные методом растворимости ($\mu \rightarrow 0$), равны соответственно $5,4 \cdot 10^{-7}$ и $3,7 \cdot 10^{-9}$, а методом потенциометрии ($\mu = 1,5$) $9,7 \cdot 10^{-7}$ и $5,0 \cdot 10^{-9}$. Первая константа теллуристой кислоты на три порядка отличается от константы, определенной Бланком. В данной работе методом растворимости показано существование иона TeO_2H^+ . Константа основности теллуристой кислоты равна $8 \cdot 10^{-12}$. Об ошибочной величине первой константы Бланка свидетельствует pH изоэлектрической точки теллуристой кислоты. Из данных наших опытов следует, что $pH = 3,8-4,0$ является оптимальным при осаждении теллуристой кислоты. Порядок константы амфолита можно оценить по уравнению

$$[H^+]^2 = K_{дисс} \cdot K_w \cdot K_{осн}^{-1}$$

где $[H^+]$ - концентрация H^+ - ионов в изоэлектрической точке;

$K_{дисс}$ - константа кислотной диссоциации;

K_w - ионное произведение воды;

$K_{осн}$ - константа диссоциации по основному типу.

Константу кислотной диссоциации теллуристой кислоты определили по этому уравнению и получили порядок 10^{-6} , что подтверждает правильность величин, найденных в настоящей работе. Используя K_1 и K_2 теллуристой кислоты, мы построили диаграмму относительного распределения различных форм теллура (IU) в % в зависимости от pH . Из диаграммы следует, что в изоэлектрической области (pH от 3,8 до 5) содержание $HTeO_3^-$ - ионов не более 10%,

ИПА и ГПА; величины ступенчатых констант кислотной диссоциации ИПК по мере усложнения ИПА сближаются; константы диссоциации многоосновных гетерополикислот - величины одного порядка.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. В.А.Боргояков. Универсальный дифференциальный микрокалориметр, XXIII Герценовские чтения ЛГПИ им.А.И.Герцена. Тезисы докладов, Л., 1971.
2. Е.Ш.Ганелина, В.А.Боргояков. Термодинамика протонизации вольфрамотеллуристых гетерополикислот, ЖНХ, 16, 214, 1971.
3. Е.Ш.Ганелина, В.А.Боргояков. Константы кислотной диссоциации теллуристой кислоты, ЖНХ, 16, 596, 1971.
4. В.А.Боргояков, Е.Ш.Ганелина. Термодинамика протонизации теллуристых кислот, XXIII Герценовские чтения ЛГПИ им. А.И.Герцена. Тезисы докладов, Л., 1971.

Основные разделы диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. XXIII Герценовские чтения ЛГПИ им.А.И.Герцена, Ленинград, 1970 г.
2. XXIV Герценовские чтения ЛГПИ им.А.И.Герцена, Ленинград, 1971 г.