

УДК 546.24'776'875'21 : 544.332.2.031

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ И $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$

© 2024 г. О. А. Замятин¹, Д. А. Лексаков^{1,2}, З. К. Носов¹, И. Г. Федотова¹,
М. В. Краснов¹, Е. М. Титова¹, А. А. Сибиркин^{1,*}

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1/3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: asibirkin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 22.12.2023 г.

После доработки 25.06.2024 г.

Принята к публикации 26.06.2024 г.

Нагреванием точных навесок ортотеллуровой кислоты, кристаллогидратов гептамолибдата аммония и нитрата висмута синтезированы и методом рентгеновской дифрактографии идентифицированы сложные оксиды теллура, молибдена и висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$, являющиеся перспективными исходными веществами для получения висмутсодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования этих сложных оксидов: -2940.3 ± 39.8 кДж/моль для $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, -4128.6 ± 66.2 кДж/моль для $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и -1383.3 ± 11.5 кДж/моль для $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$. Эти значения получены как разность стандартных энтальпий растворения перечисленных сложных оксидов и смесей бинарных оксидов соответствующего состава в концентрированной соляной кислоте.

Ключевые слова: висмут(III), молибден(VI), теллур(IV), теллур(VI), сложные оксиды, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0002337X24080082, EDN: LNGET

ВВЕДЕНИЕ

Эта работа открывает цикл исследований, посвященных изучению термических свойств многокомпонентных теллуритных стекол, выполненных методом реакционной калориметрии. К настоящему времени значительное число исследований термических свойств теллуритных стекол и фазовых переходов в таких стеклах и соответствующих стеклообразующих расплавах выполнено обработкой сигналов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [1–3]. Применение двух надежных независимых калориметрических методов (ДСК и реакционной калориметрии) позволит получить взаимно согласованные результаты.

В задачу данной работы входило определение энтальпий образования $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$,

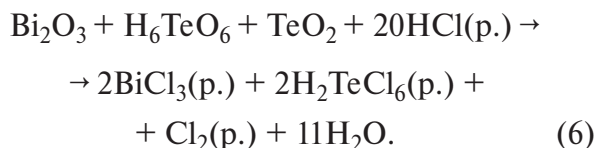
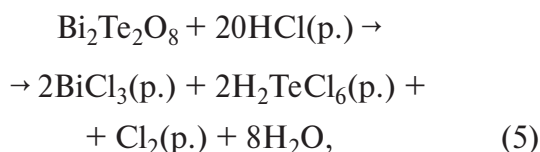
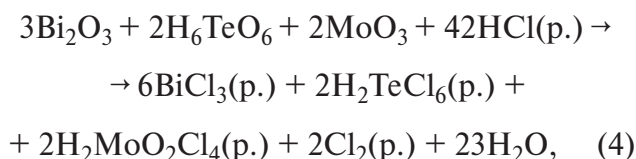
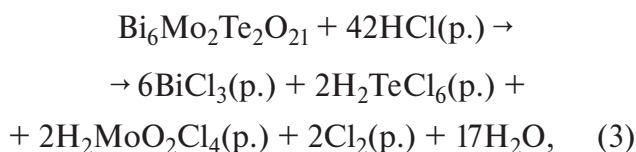
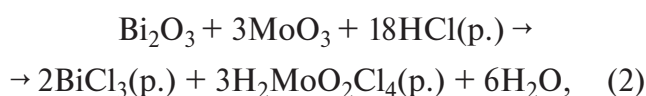
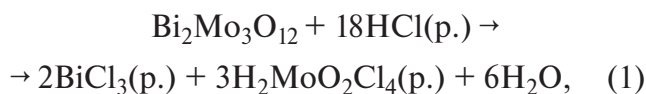
$\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$, которые являются перспективными исходными веществами для получения многокомпонентных теллуритных стекол [4, 5] и, в частности, висмутсодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Сложный оксид $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ можно считать стеклообразующим веществом, поскольку он способен образовывать стекла не только в системах с диоксидом теллура, но и с другими бинарными оксидами, причем область стеклообразования окружает состав $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [6–8]. Кроме того, это соединение изучается как катализатор окисления органических веществ [9–11] и их превращений в условиях облучения [12, 13].

В проводимых нами исследованиях сложные оксиды $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$

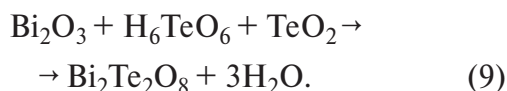
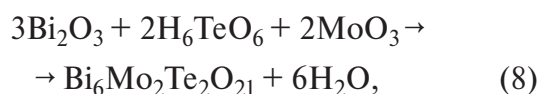
и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ используются как компоненты шихты для получения стекол. Некоторые из них могут оказаться продуктами кристаллизации теллуридных стекол. Сведения об энтальпиях образования этих веществ будут востребованы в дальнейшем для характеристики термических свойств стекол и тепловых эффектов фазовых переходов, протекающих при кристаллизации стекол.

Информация об энтальпиях образования $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ и $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ в литературе не найдена. Опубликован [14] единственный результат определения энтальпии образования сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, который требует уточнения, и этот вопрос будет обсуждаться в настоящей работе.

Целью работы является нахождение энтальпий образования сложных оксидов $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$. Исследование выполнено методом реакционной калориметрии на основании значений энтальпий растворения этих оксидов и смесей соответствующих им бинарных оксидов, взятых в требуемом молярном соотношении, в концентрированной соляной кислоте. Экспериментально определены тепловые эффекты реакций (1)–(6):



Разности тепловых эффектов этих реакций, взятых попарно, позволяют рассчитать тепловые эффекты процессов (7)–(9), приводящих к образованию сложных оксидов $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ соответственно из ранее охарактеризованных неорганических веществ:



Из энтальпий реакций (7)–(9) и известных стандартных энтальпий образования бинарных оксидов теллура, молибдена, висмута, ортотеллуровой кислоты и воды на основании закона Гесса нетрудно получить энтальпии образования сложных оксидов $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные исходные вещества и их характеристика. В работе использованы сложные оксиды $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$, полученные совместным нагреванием точных навесок пентагидрата нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.д.а.” (ГОСТ 4110-75), тетрагидрат гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х.ч.” (ГОСТ 3765-78) и ортотеллуровая кислота H_6TeO_6 , полученная растворением простого вещества теллура в 30 %-ном растворе пероксида водорода квалификации “медицинская” (ГОСТ 177-88) в присутствии азотной кислоты квалификации “х.ч.” (ГОСТ 4461-77).

Каждое из перечисленных исходных веществ подвергалось дополнительной очистке кристаллизацией из водного раствора, причем при приготовлении растворов нитрата висмута и ортотеллуровой кисло-

ты в растворы дополнительно вводилась азотная кислота квалификации “х.ч.” (ГОСТ 4461-77), а к раствору гептамолибдата аммония добавлялся водный аммиак квалификации “х.ч.” (ГОСТ 3760-79).

Получение сложных оксидов. Сложный оксид $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ получен совместным нагреванием точных навесок нитрата висмута и гептамолибдата аммония при 800°C . Сложный оксид $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ получен выдерживанием смеси навесок нитрата висмута, гептамолибдата аммония и ортотеллуровой кислоты при 800°C . Сложный оксид $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ получен прокаливанием смеси навесок нитрата висмута и ортотеллуровой кислоты при 600°C .

Содержание компонентов в смесях точно соответствовало отношению числа атомов висмута, молибдена и теллура в синтезируемых сложных оксидах. Каждую из смесей исходных веществ растирали в фарфоровой ступке и подвергали термической обработке на воздухе в течение 8 ч.

Приготовление смесей исходных веществ. Смеси $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{MoO}_3 + 2\text{H}_6\text{TeO}_6$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TeO}_2 + \text{H}_6\text{TeO}_6$, соответствующие по составу сложным оксидам $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$, приготовлены тщательным перемешиванием и растиранием в фарфоровой ступке точных навесок бинарных оксидов элементов и ортотеллуровой кислоты (табл. 1). Навески компонентов отобраны с погрешностью не более ± 0.002 г на аналитических весах Shimadzu AUX 320.

Таблица 1. Состав смесей исходных веществ

Смесь	Масса компонента, мг			
	Bi_2O_3	MoO_3	TeO_2	H_6TeO_6
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3$	932	864	—	—
$3\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{MoO}_3 + 2\text{H}_6\text{TeO}_6$	2796	576	—	918
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TeO}_2 + \text{H}_6\text{TeO}_6$	2330	—	798	1148

Аппаратура для калориметрических измерений. Измерение энтальпий растворения сложных оксидов и смесей бинарных оксидов между собой и с ортотеллуровой кисло-

той выполнено в калориметре ДАК-1 при температуре 25°C и атмосферном давлении. Растворение проводилось в стеклянной ампуле, оборудованной стеклянной мешалкой-бойком. Навески твердых веществ, подлежащих растворению, помещались в тонкостенный капилляр и запаивались в нем.

Для растворения твердых веществ использован 10М водный раствор соляной кислоты. Точная масса этого раствора наливалась в ампулу, после чего в ту же ампулу помещались капилляр с твердым веществом и мешалка.

Для регистрации теплового потока калориметр дополнительно оснащался аналого-цифровым преобразователем, передающим сигнал калориметра (в милливольтках) с интервалом 1 с в файл, формируемый персональным компьютером.

Методика измерений и расчетов. Ампула с соляной кислотой, капилляром с веществом и мешалкой помещалась в калориметр и выдерживалась в нем до достижения температуры 25°C , о чем свидетельствовало отсутствие теплового потока в измерительной ячейке. Далее капилляр в ампуле разрушали мешалкой, что приводило к соприкосновению реагентов и их взаимодействию. Сигнал от измерительной ячейки регистрировался в виде колоколообразной кривой, площадь под которой пропорциональна количеству выделяющейся или поглощающейся в результате растворения теплоты.

Для повышения точности измерений в каждом опыте вводилась поправка на количество теплоты, выделяющееся в калориметрической ячейке в результате раздавливания капилляра и перемешивания содержимого системы. Для этого после выполнения калориметрического опыта и прекращения теплопередачи содержимое ячейки подвергалось очередному истиранию и перемешиванию примерно таким же образом, как это было выполнено при вскрытии капилляра с твердым веществом, т.е. с близкими усилиями при надавливании, интенсивностью и продолжительностью перемешивания, приемами вращения штока мешалки пальцами.

Определение стандартных энтальпий образования сложных оксидов теллура, молибдена и висмута выполнено исходя из измеренных значений энтальпий растворения сложных оксидов и смесей оксидов элементов и ортотеллуровой кислоты заданного состава в концентрированном растворе соляной кислоты. Разность энтальпий этих реакций позволяет получить значение энтальпии реакции образования сложных оксидов из бинарных оксидов и ортотеллуровой кислоты. Далее из этого значения вычислялись величины энтальпий образования сложных оксидов из простых веществ по закону Гесса. Значения стандартных энтальпий образования бинарных оксидов и ортотеллуровой кислоты были взяты из справочников [15–21]. Границы доверительного интервала стандартных энтальпий реакций (1)–(9) соответствуют доверительной вероятности 95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и идентификация сложных оксидов. Сложные оксиды традиционно получают методом твердофазного синтеза, выполняя термическую обработку смесей бинарных оксидов соответствующего состава [22, 23]. В последние десятилетия синтез сложных оксидов проводят, используя в качестве исходных веществ неорганические кислоты и их соли, способные в индивидуальном состоянии разлагаться с образованием в конечном итоге нелетучих бинарных оксидов элементов [10–13, 24, 25]. Этот способ был использован нами в работе, поскольку он предполагает протекание нескольких стадий взаимодействия веществ, на каждой из которых образуются промежуточные продукты в виде недостаточно сформированной твердой фазы. Такая несовершенная твердая фаза обладает более высокой реакционной способностью по сравнению с бинарными оксидами, применяемыми, как правило, в состоянии высокой кристалличности.

Синтезированные образцы идентифицированы методом рентгеновской порошковой дифрактографии (рис. 1). Регистрация дифрактограмм выполнена на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6100 (излуче-

ние $\text{CuK}\alpha$, 2θ от 10° до 60° , скорость сканирования $2^\circ/\text{мин}$).

Полученные сложные оксиды представляли собой фазово-чистые твердые вещества, соответствующие картам ICDD 21-0103 ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), 46-0376 ($\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$) и 86-0737 ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$). Дифрактограмма сложного оксида $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ хорошо согласуется с таковой для этого соединения, полученного из смеси бинарных оксидов [22]. Синтезированный образец $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ можно считать идентичным образцу, синтезированному в работах [11, 13, 23, 25], согласно приведенным в них дифрактограммам.

Состояние висмута(III), молибдена(VI) и теллура(IV) в солянокислых водных растворах. Образование комплексов висмута(III) с хлорид-ионами было выполнено потенциометрическим, спектрофотометрическим, полярографическим методами, методами растворимости и ионного обмена [26]. Значения констант образования хлоридных комплексов висмута, полученные несколькими независимыми методами, хорошо согласуются между собой. Так, согласно [27], значения логарифмов первых шести общих констант образования комплексов $[\text{BiCl}_n]^{3-n}$ при 25°C составляют 2.2 ± 0.1 , 3.5 ± 0.1 , 5.8 ± 0.1 , 6.75 ± 0.15 , 7.3 ± 0.2 , 7.36 ± 0.1 соответственно. Эти данные указывают на образование стабильных хлоридных комплексов висмута(III) в солянокислых водных

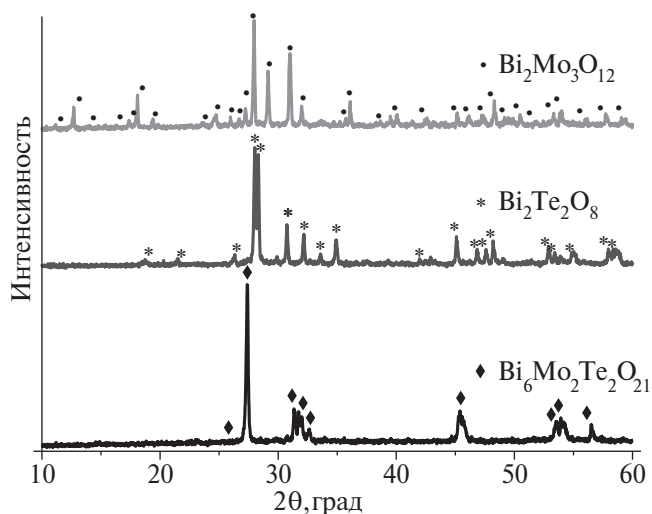


Рис. 1. Дифрактограммы сложных оксидов $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$.

растворах, причем первые четыре иона хлора присоединяются к иону висмута более прочно, чем пятый и шестой. Это обеспечивает высокую растворимость соединений висмута(III) в таких средах. Из совокупности значений констант равновесия комплексобразования следует, что в солянокислых водных растворах преобладающей формой хлоридного комплекса является нейтральный комплекс BiCl_3 , который представлен в приведенных химических уравнениях.

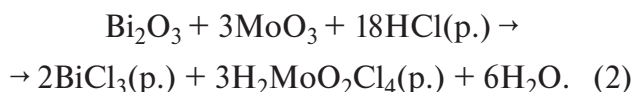
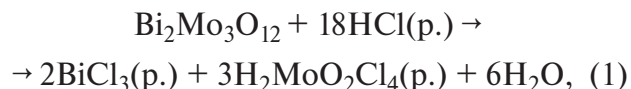
Хлоридные комплексы теллура(IV) не отличаются высокой стабильностью, которая характерна для хлоридных комплексов висмута(III) [28, 29]. Методом растворимости и спектрофотометрическим методом [28] показано образование растворимых в воде комплексных соединений теллура, содержащих до шести хлорид-ионов на один ион Te^{4+} , причем гексахлоротеллури-анионы TeCl_6^{2-} преобладают в концентрированных солянокислых растворах, содержащих более 7 моль/л HCl . Таким образом, содержание хлороводорода в применяемой в исследовании соляной кислоте является достаточным для полного растворения в ней изучаемых производных теллура(IV).

Хлоридные комплексы молибдена(VI) рассматривают [30] как растворимые в воде продукты присоединения хлороводорода к диоксидхлориду молибдена MoO_2Cl_2 , а именно, HMoO_2Cl_3 [30] или $\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4$ [31]. Экспериментально установлено, что в любой из форм на один атом молибдена приходится два атома кислорода, и такое их отношение является постоянным в нескольких растворителях [30]. Руководствуясь этим и принимая во внимание характерное для ионов Mo^{6+} координационное число 6, в данной работе состав хлоридного комплекса молибдена представлен формулой $\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4$.

Таким образом, поведение висмута(III), молибдена(VI) и теллура(IV) в среде концентрированной соляной кислоты свидетельствует о достаточной полноте протекания реакций (1)–(9), и это позволяет предполагать, что они протекают необратимо.

Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. В ка-

лориметре проведены следующие химические реакции:



В табл. 2 приведены экспериментально измеренные стандартные энтальпии этих реакций.

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию



$$\Delta_r H_{298}^\circ(7) = -131.1 \pm 39.8 \text{ кДж/моль},$$

стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}) &= \Delta_r H_{298}^\circ(7) + \\ &+ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MoO}_3) = \\ &= -131.1 \text{ кДж/моль} - 573.9 \text{ кДж/моль} - \\ &- 3 \times 745.1 \text{ кДж/моль} = -2940.3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

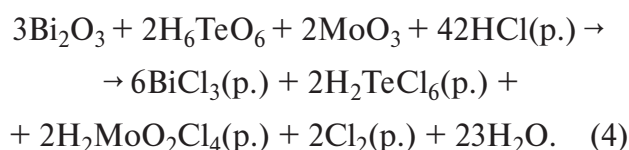
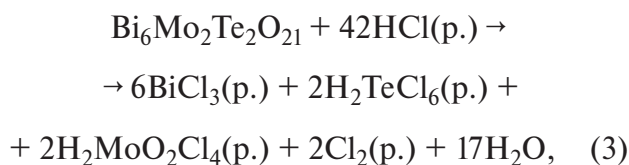
Найденное значение стандартной энтальпии образования сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, равное -2940.3 ± 39.8 кДж/моль, хорошо согласуется с результатом [14], равным -2915.8 ± 8.2 кДж/моль, но несколько превосходит его. В работе [14] стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ получена в результате обработки другого термохимического цикла, отличающегося применением другого реактива для растворения образцов, а именно водного раствора триэтанолamina и щелочи. Мы повторили попытку растворить молибдат висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в водном растворе гидроксида натрия и триэтанолamina. Оказалось, что количество твердого вещества, взятого для растворения, значительно уменьшилось, но жидкая фаза представляла собой взвесь и обладала заметной опалесценцией. Это

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и смеси $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3$

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора HCl, г	Изменение химической переменной $\Delta\xi$, мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль
$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 18\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow 2\text{BiCl}_3(\text{p.}) + 3\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4(\text{p.}) + 6\text{H}_2\text{O}$					
1	0.3360	2.8179	374.3	–59.10	–157.9
2	0.1846	1.3851	205.7	–32.97	–160.4
3	0.0663	2.1701	73.8	–13.25	–179.5
4	0.4589	1.7430	511.1	–71.18	–139.3
5	0.2509	2.5095	279.5	–45.62	–163.2
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(1) = -160.1 \pm 16.6$ кДж/моль					
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3 + 18\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow 2\text{BiCl}_3(\text{p.}) + 3\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4(\text{p.}) + 6\text{H}_2\text{O}$					
1	0.1664	2.0330	185.3	–55.66	–300.3
2	0.2874	2.6660	320.1	–87.94	–274.7
3	0.1464	2.3144	163.1	–48.70	–297.0
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(2) = -291.2 \pm 35.6$ кДж/моль					

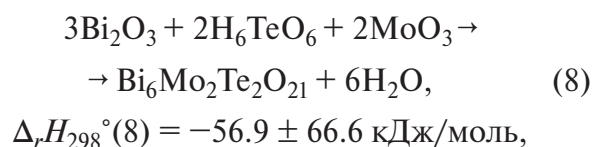
свидетельствует о неполном переходе молибдата висмута в раствор и, как следствие, может быть причиной отклонения в меньшую по абсолютной величине сторону ранее полученного значения стандартной энтальпии образования $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ от найденного в этой работе. Растворение молибдата висмута в концентрированном растворе соляной кислоты в проведенных экспериментах не сопровождалось появлением опалесценции.

Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$. В калориметре проведены следующие химические реакции:



В табл. 3 приведены экспериментально измеренные значения стандартных энтальпий этих реакций.

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию



стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$.

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}) &= \Delta_r H_{298}^\circ(8) + \\ &+ 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_6\text{TeO}_6) + \\ &+ 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MoO}_3) - 6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= -56.9 \text{ кДж/моль} - 3 \times 573.9 \text{ кДж/моль} - \\ &- 2 \times 1287.4 \text{ кДж/моль} - \\ &- 2 \times 745.1 \text{ кДж/моль} + \end{aligned}$$

Таблица 3. Стандартные энтальпии растворения сложного оксида $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и смеси состава $3\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{MoO}_3$

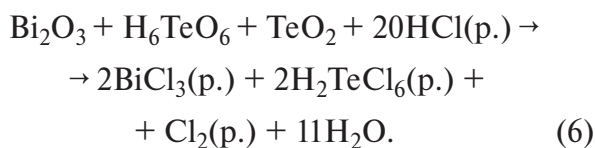
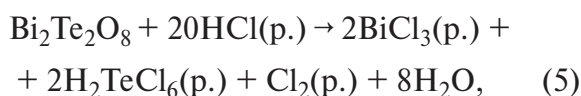
Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора HCl , г	Изменение химической переменной $\Delta\xi$, мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль
$\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21} + 42\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow$ $\rightarrow 6\text{BiCl}_3(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{TeCl}_6(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4(\text{p.}) + 2\text{Cl}_2(\text{p.}) + 17\text{H}_2\text{O}$					
1	0.2560	1.9206	125.7	-88.34	-702.8
2	0.2231	2.4149	109.5	-77.49	-707.6
3	0.1579	2.0037	77.5	-56.62	-730.6
4	0.2326	2.3095	114.2	-79.23	-693.8
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(3) = -708.7 \pm 15.0$ кДж/моль					
$3\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{MoO}_3 + 42\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow$ $\rightarrow 6\text{BiCl}_3(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{TeCl}_6(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4(\text{p.}) + 2\text{Cl}_2(\text{p.}) + 23\text{H}_2\text{O}$					
1	0.2133	2.0544	99.4	-76.49	-769.5
2	0.2763	2.2106	128.8	-98.82	-767.3
3	0.1312	3.0003	61.2	-43.60	-712.7
4	0.1174	2.1123	54.7	-44.46	-812.3
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(4) = -765.6 \pm 64.5$ кДж/моль					

$$+ 6 \times 285.83 \text{ кДж/моль} = -4128.6 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}) =$$

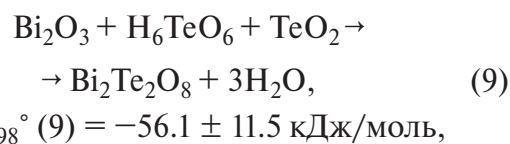
$$= -4128.6 \pm 66.2 \text{ кДж/моль.}$$

Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$. В калориметре проведены следующие химические реакции:



В табл. 4 приведены экспериментально измеренные значения стандартных энтальпий этих реакций.

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию



стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$.

Таким образом,

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8) = \Delta_r H_{298}^\circ(9) +$$

$$+ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_6\text{TeO}_6) +$$

$$+ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{TeO}_2) - 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= -56.1 \text{ кДж/моль} - 573.9 \text{ кДж/моль} -$$

$$- 1287.4 \text{ кДж/моль} -$$

$$- 323.4 \text{ кДж/моль} + 3 \times 285.83 \text{ кДж/моль} =$$

$$= -1383.3 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8) = -1383.3 \pm 11.5 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 4. Стандартные энтальпии растворения сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ и смеси состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_6\text{TeO}_6 + \text{TeO}_2$

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора HCl , г	Изменение химической переменной $\Delta\xi$, мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8 + 20\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow 2\text{BiCl}_3(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{TeCl}_6(\text{p.}) + \text{Cl}_2(\text{p.}) + 8\text{H}_2\text{O}$					
1	0.2245	2.1254	280.2	−52.92	−188.9
2	0.2485	2.2592	310.2	−59.46	−191.8
3	0.1939	2.4053	242.0	−50.51	−208.8
4	0.1287	1.7145	160.6	−33.68	−209.7
5	0.2734	2.5874	341.3	−68.87	−201.8
6	0.0669	1.7847	83.5	−18.13	−217.1
7	0.1092	1.6454	136.3	−29.02	−212.9
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(5) = -204.4 \pm 9.9$ кДж/моль					
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_6\text{TeO}_6 + \text{TeO}_2 + 20\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow 2\text{BiCl}_3(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{TeCl}_6(\text{p.}) + \text{Cl}_2(\text{p.}) + 11\text{H}_2\text{O}$					
1	0.0966	1.3004	113.0	−30.32	−268.3
2	0.1558	1.4475	182.2	−48.40	−265.7
3	0.1858	2.4510	217.3	−56.39	−259.5
4	0.1680	1.2463	196.5	−50.84	−258.7
5	0.2757	1.5076	322.4	−82.98	−257.4
6	0.1112	2.4989	130.0	−32.92	−253.2
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(6) = -260.5 \pm 5.8$ кДж/моль					

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования сложных оксидов $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$, равные -2940.3 ± 39.8 кДж/моль, -4128.6 ± 66.2 кДж/моль и -1383.3 ± 11.5 кДж/моль соответственно. Значения получены как разность стандартных энтальпий растворения этих соединений и смесей бинарных оксидов соответствующего состава в концентрированной соляной кислоте.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект 22-73-10099).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balueva K.V., Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Motorin S.E., Dorofeev V.V.* Thermophysical characterization of $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ glasses for optical applications // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. V. 553. P. 120465. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120465>
2. *Кутин А.М., Плехович А.Д., Балуева К.В., Дорофеев В.В.* Характеристики стеклования и термодинамические функции стекол $(1-x)(0.75\text{TeO}_2 - 0.25\text{WO}_3) + x\text{La}_2\text{O}_3$ // *Неорг. материалы*. 2018. Т. 54. № 7. С. 744–751. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18070151>

3. Кутын А.М., Плехович А.Д., Сибиркин А.А. Кинетика кристаллизации стекол $(\text{TeO}_2)_{1-x}(\text{MoO}_3)_x$ по данным ДСК // Неорг. материалы. 2015. Т. 51. № 12. С. 1389–1392. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15120052>
4. Чурбанов М.Ф., Сибиркин А.А., Замятин О.А., Горева И.Г., Гаврин С.А. Шихта для получения теллуридно-молибдатных стекол (варианты): Патент РФ № 2587199. Опубл. 20.06.2016. Бюл. 17.
5. Zamyatin O.A., Leksakov D.A., Krasnov M.V., Sibirkin A.A., Nosov Z.K. Glass Formation, Optical and Thermal Properties of Glasses in the $\text{Te}_2\text{MoO}_7\text{--Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{--ZnWO}_4$ Pseudo Ternary System // Inorg. Chem. Commun. 2024. V. 161. № 3. P. 112102. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112105>
6. Krapchanska M., Iordanova R., Dimitriev Y., Bachvarova-Nedelcheva A. Glass Formation in the System $\text{MoO}_3\text{--TiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ // J. Optoelectron. 2010. V. 12. № 8. P. 1692–1695. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5441-8>
7. Iordanova R., Aleksandrov L., Bachvarova-Nedelcheva A., AtaaLa M., Dimitriev Y. Glass Formation and Structure of Glasses in $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ System // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. P. 2663–2668. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2010.12.056>
8. Milanova M., Iordanova R., Dimitriev Y., Klisurski D. Glass Formation in the $\text{MoO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ System // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5591–5593. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039296.40866.7c>
9. Ghule A., Tzing S.-H., Chang J.-Y., Ghule K., Chang H., Ling Y.C. Synthesis and Monitoring of $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Catalyst Formation Using Thermo-Raman Spectroscopy // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 8. P. 1753–1762. <https://doi.org/10.1002/ejic.200300604>
10. Carrazán S.R.G., Martín C., Mateos R., Rives V. Influence of the Active Phase Structure Bi–Mo–Ti–O in the Selective Oxidation of Propene // Catal. Today. 2006. V. 112. P. 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.044>
11. Ji Chul Jung, Howon Lee, Heesoo Kim, Young-Min Chung, Tae Jin Kim, Seong Jun Lee, Seung-Hoon Oh, Yong Seung Kim, In Kyu Song. A Synergistic Effect of $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of C_4 Raffinate-3 to 1,3-Butadiene // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 271. P. 261–265. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.03.016>
12. Martínez-de la Cruz A., Obregón Alfaro S. Synthesis and Characterization of Nanoparticles of $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Prepared by Co-precipitation Method: Langmuir Adsorption Parameters and Photocatalytic Properties with Rhodamine B // Solid State Sci. 2009. V. 11. P. 829–835. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.01.007>
13. HongHua Li, KunWei Li, Hao Wang. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Bismuth Molybdate Materials // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 116. P. 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.02.058>
14. Aiswarya P.M., Shyam Kumar S., Rajesh Ganesan, Gnanasekaran T. Determination of Standard Molar Enthalpies of Formation of $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (s), Bi_2MoO_6 (s), $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ (s) and $\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$ (s) by Solution Calorimetry // Thermochim. Acta. 2019. V. 682. P. 178401. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178401>
15. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд., перераб. / Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1983. 232 с.
16. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. и др. М.: Изд-во ВИНТИ, 1965–1972.
17. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 1885 p.
18. Каранетьяни М.Х., Каранетьяни М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 472 с.
19. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Rogozkin Б.Д., Коробов И.В. Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
20. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. 392 с.
21. Ефимов А.И., Белоруков Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
22. Mengxiang D., Xiouzheng Y. $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ – A New Artificial Crystal and Its Growth Method

- and Physical Properties // *Chin. J. Geochem.* 1989. V. 8. № 2. P. 187–191.
<https://doi.org/10.1007/BF02840442>
23. Di Zhou, Hong Wang, Li-Xia Pang, Clive A. Randall, Xi Yao. Bi_2O_3 – MoO_3 Binary System: An Alternative Ultralow Sintering Temperature Microwave Dielectric // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92 (10). P. 2242–2246.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03185.x>
24. Hartmanová M., Le M.T., Van Driessche I., Hoste S., Kundracik F. Phase Composition and Charge Transport in Bismuth Molybdates // *Russ. J. Electrochem.* 2005. V. 41. № 5. P. 455–460.
<https://doi.org/10.1007/s11175-005-0090-3>
25. Ji Chul Jung, Heesoo Kim, Ahn Seop Choi, Young-Min Chung, Tae Jin Kim, Seong Jun Lee, Seung-Hoon Oh, In Kyu Song. Preparation, characterization, and catalytic activity of bismuth molybdate catalysts for the oxidative dehydrogenation of *n*-butene into 1,3-butadiene // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. V. 259. P. 166–170.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.06.022>
26. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: СО РАН, 2001. 360 с.
27. Миронов В.Е., Кульба Ф.Я., Федоров В.А., Никитенко Т.Ф. Потенциометрическое исследование хлоридных комплексов висмута // *Журн. неорган. химии.* 1963. Т. 8. Вып. 8. С. 1852–1856.
28. Набиванец Б.И., Капаницян Э.Е. Состояние теллура(IV) в растворах HCl и LiCl // *Журн. неорган. химии.* 1968. Т. 13. № 7. С. 1817–1822.
29. Dobrovolski J., Korewa R. Research on Some Complex Compounds Containing the TeCl_6^{2-} Anion // *Roczniki chemii.* 1959. V. 33. P. 1459–1464.
30. Шапиро К.Я., Волк-Карачевская И.В., Кулакова В.В., Юркевич Ю.Н. Экстракция молибдена(VI) из солянокислых растворов кетонами // *Журн. неорган. химии.* 1967. Т. 12. № 10. С. 2767–2772.
31. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: АРГАМАК–МЕДИА, 2019. 480 с.