УДК 546.244'776'47'21: 544.332.2.031

# СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ Те2МоО7 И ZnMoTeO6

© 2024 г. О. А. Замятин<sup>1</sup>, Д. А. Лексаков<sup>1, 2</sup>, З. К. Носов<sup>1</sup>, И. Г. Федотова<sup>1</sup>, М. В. Краснов<sup>1</sup>, Е. М. Титова<sup>1</sup>, А. А. Сибиркин<sup>1, \*</sup>

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

2 Московский 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 16.07.2024 г. Принята к публикации 17.07.2024 г.

Нагреванием точных навесок ортотеллуровой кислоты, кристаллогидратов гептамолибдата аммония и нитрата цинка синтезированы и методом рентгеновской дифрактографии идентифицированы сложные оксиды теллура, молибдена и цинка состава  $Te_2MoO_7$  и  $ZnMoTeO_6$ , являющиеся перспективными исходными веществами для получения цинксодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования этих сложных оксидов:  $-1412.9 \pm 23.7$  и  $-1469.4 \pm 23.2$  кДж/моль соответственно. Эти значения получены как разность стандартных энтальпий растворения перечисленных сложных оксидов и смесей бинарных оксидов соответствующего состава в концентрированной соляной кислоте и концентрированном растворе гидроксида натрия.

**Ключевые слова:** цинк(II), молибден(VI), теллур(IV), сложные оксиды, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0002337X24090074, EDN: LLWNXH

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В последние десятилетия сложные оксиды теллура, молибдена и цинка находят все более широкое применение в науке и технике. Помимо исследований гептаоксида молибдена-дителлура Те<sub>2</sub>МоО<sub>7</sub> как катализатора окисления [1, 2] и вещества, проявляющего фотокаталитическую активность [3], это соединение изучается как перспективный исходный компонент для получения двойных и многокомпонентных теллуритномолибдатных стекол [4, 5]. Гексаоксид цинка-молибдена-теллура ZnMoTeO<sub>6</sub> является продуктом взаимодействия бинарных оксидов в тройной системе TeO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>-ZnO и наряду с Те<sub>2</sub>МоО<sub>7</sub> способствует стеклообразованию в ней [6].

Интерес к этим соединениям и их термодинамическим характеристикам связан с тем, что эти вещества используются как

компоненты шихты для получения стекол, а также могут оказаться продуктами кристаллизации теллуритных стекол. Сведения об энтальпиях образования этих веществ будут необходимы в дальнейшем для характеристики термических свойств стекол и тепловых эффектов фазовых переходов, протекающих при их кристаллизации. Информация об энтальпиях образования сложных оксидов  $Te_2MoO_7$  и  $ZnMoTeO_6$  в литературе не найдена, и это определяет актуальность проведенного исследования.

Целью работы является нахождение стандартных энтальпий образования сложных оксидов  $Te_2MoO_7$  и  $ZnMoTeO_6$  методом реакционной калориметрии. К настоящему времени значительное число результатов исследования термических свойств теллуритных стекол и закономерностей фазовых переходов в таких стеклах и соответствую-

щих стеклообразующих расплавах выполнено обработкой сигналов дифференциальной сканирующей калориметрии [7—9]. Применение двух надежных независимых калориметрических методов (дифференциальной сканирующей и реакционной калориметрии) позволит получить взаимно согласованные результаты.

Расчет стандартных энтальпий образования выполнен на основании значений энтальпий растворения этих оксидов и смесей соответствующих им бинарных оксидов, взятых в требуемом молярном соотношении, в концентрированной соляной кислоте и концентрированном растворе гидроксида натрия. Экспериментально определены тепловые эффекты следующих реакций:

$$Te_{2}MoO_{7} + 16HCl (p.) \rightarrow$$

$$\rightarrow 2H_{2}TeCl_{6}(p.) + H_{2}MoO_{2}Cl_{4}(p.) +$$

$$+ 5H_{2}O, \qquad (1)$$

$$2TeO_{2} + MoO_{3} + 16HCl (p.) \rightarrow$$

$$\rightarrow 2H_{2}TeCl_{6}(p.) + H_{2}MoO_{2}Cl_{4}(p.) +$$

$$+ 5H_{2}O, \qquad (2)$$

$$Te_{2}MoO_{7} + 6NaOH (p.) \rightarrow$$

$$\rightarrow 2Na_{2}TeO_{3}(p.) + Na_{2}MoO_{4}(p.) + 3H_{2}O, (3)$$

$$2TeO_{2} + MoO_{3} + 6NaOH (p.) \rightarrow$$

$$\rightarrow 2Na_{2}TeO_{3}(p.) + Na_{2}MoO_{4}(p.) + 3H_{2}O, (4)$$

$$ZnTeMoO_{6} + 12HCl (p.) \rightarrow$$

$$\rightarrow ZnCl_{2} + H_{2}TeCl_{6}(p.) +$$

$$+ H_{2}MoO_{2}Cl_{4}(p.) + 4H_{2}O, \qquad (5)$$

$$ZnO + TeO_{2} + MoO_{3} + 12HCl (p.) \rightarrow$$

$$\rightarrow ZnCl_{2} + H_{2}TeCl_{6}(p.) +$$

$$+ H_{2}MoO_{2}Cl_{4}(p.) + 4H_{2}O, \qquad (6)$$

$$ZnTeMoO_{6} + 6NaOH (p.) \rightarrow$$

$$\rightarrow Na_{2}[Zn(OH)_{4}] (p.) + Na_{2}TeO_{3}(p.) +$$

 $+ Na_2MoO_4(p.) + H_2O,$ 

**(7)** 

$$ZnO + TeO_2 + MoO_3 + 6NaOH (p.) \rightarrow$$
  
  $\rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] (p.) + Na_2TeO_3 (p.) +$   
  $+ Na_2MoO_4 (p.) + H_2O.$  (8)

Разности тепловых эффектов этих реакций, взятых попарно, позволяют рассчитать тепловые эффекты процессов, приводящих к образованию сложных оксидов  $Te_2MoO_7$  и  $ZnMoTeO_6$  из ранее охарактеризованных неорганических веществ:

$$2\text{TeO}_2 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{Te}_2\text{MoO}_7. \tag{9}$$

$$ZnO + TeO_2 + MoO_3 \rightarrow ZnTeMoO_6$$
. (10)

Из энтальпий реакций (9) и (10), рассчитанных по двум независимым термохимическим циклам, и известных стандартных энтальпий образования бинарных оксидов теллура, молибдена и цинка на основании закона Гесса были получены энтальпии образования сложных оксидов  $Te_2MoO_7$  и  $ZnMoTeO_6$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные исходные вещества и их характеристика. Использованные в работе сложные оксиды Те2МоО7 и ZnМоТеО6 получены совместным нагреванием точных навесок гексагидрата нитрата цинка  $Zn(NO_3)_2$ : · 6H<sub>2</sub>O квалификации "ч.д.а." (ГОСТ 5106-77), тетрагидрата гептамолибдата аммония  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  квалификации "х.ч." (ГОСТ 3765-78) и ортотеллуровой кислоты Н<sub>6</sub>ТеО<sub>6</sub>, полученной 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 цинка и ортотеллуровой кислоты в растворы дополнительно вводилась азотная кислота квалификации "х.ч." (ГОСТ 4461-77) и к раствору гептамолибдата аммония добавлялся водный аммиак квалификации "х.ч." (ГОСТ 3760-79).

Получение сложных оксидов и их идентификация. Сложный оксид  $Te_2MoO_7$  по-

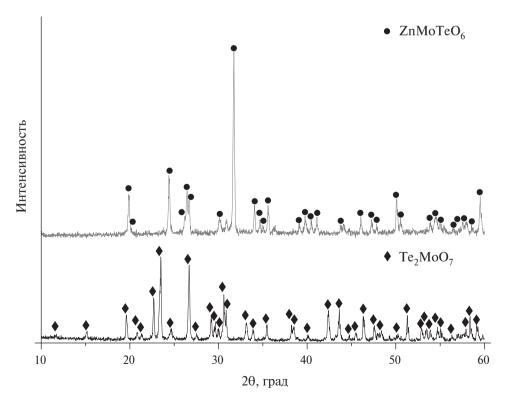
лучен совместным нагреванием точных навесок гептамолибдата аммония и ортотеллуровой кислоты при 500°С. Сложный оксид ZnMoTeO<sub>6</sub> получен выдерживанием смеси навесок нитрата цинка, гептамолибдата аммония и ортотеллуровой кислоты на воздухе при 600°С. Содержание компонентов в смесях точно соответствовало отношению числа атомов цинка, молибдена и теллура в синтезируемых сложных оксидах. Каждая из смесей исходных веществ растиралась в фарфоровой ступке и подвергалась термической обработке на воздухе в течение 8 ч.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы полученных соединений. Регистрация дифрактограмм выполнена на рентгеновском дифрактографе Shimadzu XRD 6100, излучение  $CuK_{\alpha}$ , в интервале углов 20 от 10° до 60° со скоростью 2 град/мин. Синтезированные образцы сложных оксидов представляют собой чистые твердофазные препараты, соответствующие картам ICDD 70-0047 ( $Te_2MoO_7$ ) и 32-1480 ( $ZnMoTeO_6$ ). Таким образом, методом рентгеновской дифрактографии по-

казано, что для проведения химических реакций были использованы именно те вещества, которые представлены в левой части уравнений.

Состав образцов сравнения и их приготовление. Образцами сравнения, т.е. веществами, энтальпия образования которых известна, являлись оксид цинка ZnO, полученный термическим разложением гексагидрата нитрата цинка при  $600^{\circ}C$ , триоксид молибдена  $MoO_3$ , полученный разложением тетрагидрата гептамолибдата аммония при  $500^{\circ}C$  и диоксид теллура  $TeO_2$ , который был приготовлен термическим разложением полученной ортотеллуровой кислоты при  $600^{\circ}C$ .

Смеси  $2\text{TeO}_2 + 3\text{MoO}_3$  и  $Z\text{nO} + \text{MoO}_3 + \text{TeO}_2$ , соответствующие по составу сложным оксидам  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  и  $Z\text{nMoTeO}_6$ , были приготовлены тщательным перемешиванием и растиранием в фарфоровой ступке компонентов, массы точных навесок которых указаны в табл. 1. Навески компонентов отобраны с погрешностью не более  $\pm 0.002$  г на аналитических весах Shimadzu AUX 320.



**Рис.** 1. Дифрактограммы сложных оксидов  $Te_2MoO_7$  и  $ZnMoTeO_6$ .

Таблица 1. Состав смесей исходных веществ

Состав смеси	Масса компонента, мг			
Состав смеси	ZnO	MoO <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>	
$2\text{TeO}_2 + 3\text{MoO}_3$	_	1439	3192	
$ZnO + MoO_3 + TeO_2$	814	1439	1596	

На рис. 2 представлены дифрактограммы приготовленных смесей этих веществ. На дифрактограммах все значимые пики связаны с присутствием смешиваемых компонентов. Таким образом, признаков химического взаимодействия между исходными веществами не наблюдается и, следовательно, именно они подвергаются растворению в калориметрическом опыте.

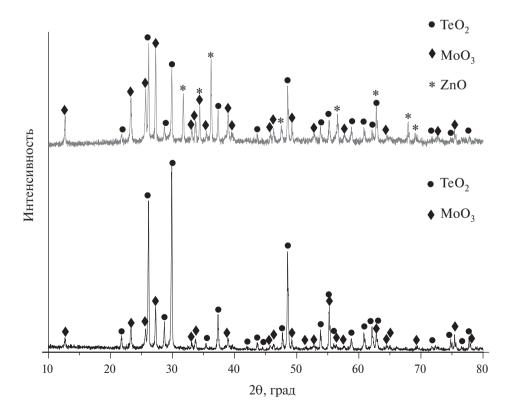
Аппаратура для калориметрических измерений. Измерение энтальпий растворения сложных оксидов и смесей бинарных оксидов между собой и с ортотеллуровой кислотой выполнено в калориметре ДАК-1 при температуре 25°С и атмосферном давлении. Растворение проводилось в стеклянной ампуле, оборудованной стеклянной мешалкойбойком. Навески твердых веществ, подле-

жащих растворению, помещались в тонкостенный капилляр и запаивались в нем.

Для растворения твердых веществ использованы водные растворы соляной кислоты и гидроксида натрия концентрацией 10 моль/л. Точная масса одного из таких растворов наливалась в ампулу, послечего в ту же ампулу помещались капилляр с твердым веществом и мешалка.

Для регистрации теплового потока калориметр дополнительно оснащался аналогоцифровым преобразователем, передающим сигнал калориметра (в мВ) с интервалом 1 с в файл, формируемый персональным компьютером.

Методика измерений и расчетов. После помещения ампулы с соляной кислотой или раствором гидроксида натрия, капилляром с веществом и мешалкой в калориметр она выдерживалась в нем до достижения температуры 25°С, о чем свидетельствовало отсутствие теплового потока в измерительной ячейке. Далее капилляр в ампуле разрушали мешалкой, что приводило к соприкосновению реагентов и их взаимодействию. Сигнал



**Рис. 2.** Дифрактограммы смесей  $2\text{TeO}_2 + 3\text{MoO}_3$  и  $\text{ZnO} + \text{MoO}_3 + \text{TeO}_2$ .

от измерительной ячейки регистрировался в виде колоколообразной кривой, площадь под которой пропорциональна количеству выделяющейся или поглощающейся в результате растворения теплоты.

Для повышения правильности 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 цинка выполнено исходя из измеренных значений энтальпий растворения сложных оксидов и смесей бинарных окси-

дов элементов заданного состава в растворах соляной кислоты или гидроксида натрия. Разность энтальпий этих реакций позволяет получить значение энтальпии реакции образования сложных оксидов из бинарных оксидов. Далее из этого значения вычислялись величины энтальпий образования сложных оксидов из простых веществ по закону Гесса. Значения стандартных энтальпий образования бинарных оксидов взяты из справочников [10–16]. Границы доверительного интервала стандартных энтальпий реакций (1)—(10) соответствуют доверительной вероятности 95%.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида  $Te_2MoO_7$  по результатам растворения образцов в соляной кислоте. В калориметре проведены следующие химические реакции:

$$Te_2MoO_7 + 16HCl(p.) \rightarrow$$
  
 $\rightarrow 2H_2TeCl_6(p.) + H_2MoO_2Cl_4(p.) +$   
 $+ 5H_2O,$  (1)

**Таблица 2.** Стандартные энтальпии растворения сложного оксида  $Te_2MoO_7$  и смеси состава  $2TeO_2 + MoO_3$  в соляной кислоте

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора HCl, г	Изменение химической переменной $\Delta \xi$ , мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль	
	$Te_2MoO_7 + 16HCl(p.) \rightarrow 2H_2TeCl_6(p.) + H_2MoO_2Cl_4(p.) + 5H_2O$					
1	0.2282	2.6759	492.7	-7.86	-16.0	
2	0.3715	2.6807	802.1	-7.25	-9.0	
3	0.1642	1.9722	354.5	-7.26	-20.5	
4	0.1139	1.9089	245.9	-4.12	-16.7	
5	0.2006	2.1602	433.1	-9.68	-22.4	
	Среднее значение $\Delta_r H_{298}^{\circ}(1) = -16.9 \pm 6.4$ кДж/моль					
$ 2\text{TeO}_{2} + \text{MoO}_{3} + 16\text{HCl (p.)} \rightarrow \\ \rightarrow 2\text{H}_{2}\text{TeCl}_{6} (\text{p.}) + \text{H}_{2}\text{MoO}_{2}\text{Cl}_{4} (\text{p.}) + 5\text{H}_{2}\text{O} $						
1	0.0703	1.7781	151.8	-8.46	-55.7	
2	0.1982	2.6512	427.9	-17.44	-40.7	
3	0.1125	2.5530	242.9	-11.88	-48.9	
4	0.0937	2.6618	202.3	-7.35	-36.4	
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^{\circ}(2) = -45.4 \pm 9.9 \; кДж/моль$						

$$2\text{TeO}_2 + \text{MoO}_3 + 16\text{HCl}(p.) \rightarrow$$
  
  $\rightarrow 2\text{H}_2\text{TeCl}_6(p.) + \text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4(p.) +$   
  $+ 5\text{H}_2\text{O}.$  (2)

В табл. 2 приведены измеренные экспериментально значения стандартных энтальпий этих реакций.

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию

$$2\text{TeO}_2 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{Te}_2 \text{MoO}_7$$

стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида  $\text{Te}_2\text{MoO}_7 \Delta_r H_{298}^{\circ}(9) = -28.5 \pm 11.8 \text{ кДж/моль.}$ 

Окончательно

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{Te}_2 \text{MoO}_7) = \Delta_r H_{298}^{\circ} (9) +$$
 $+ 2\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{TeO}_2) + \Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{MoO}_3) =$ 
 $= -28.5 \text{ кДж/моль} - 2 \times 323.4 \text{ кДж/моль} - 745.1 \text{ кДж/моль} =$ 
 $= -1420.4 \text{ кДж/моль}.$ 
 $\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{Te}_2 \text{MoO}_7) =$ 
 $= -1420.4 \pm 11.8 \text{ кДж/моль}.$ 

Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида  $Te_2MoO_7$  по результатам растворения образцов в растворе гидроксида натрия. В калориметре проведены следующие химические реакции:

$$Te_2MoO_7 + 6NaOH (p.) \rightarrow$$
 $\rightarrow Na_2TeO_3 (p.) + Na_2MoO_4 (p.) + 3H_2O, (3)$ 
 $2TeO_2 + MoO_3 + 6NaOH (p.) \rightarrow$ 
 $\rightarrow Na_2TeO_3 (p.) + Na_2MoO_4 (p.) + 3H_2O. (4)$ 

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

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию

$$2\text{TeO}_2 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{Te}_2 \text{MoO}_7$$

стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида  $\text{Te}_2\text{MoO}_7 \Delta_r H_{298}^\circ(9) = -13.5 \pm 20.6 \text{ кДж/моль.}$ 

Окончательно

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{Te}_2 \text{MoO}_7) = \Delta_r H_{298}^{\circ} (9) +$$
+  $2\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{TeO}_2) + \Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{MoO}_3) =$ 
=  $-13.5 \text{ кДж/моль} -$ 

**Таблица 3.** Стандартные энтальпии растворения сложного оксида  $Te_2MoO_7$  и смеси состава  $2TeO_2 + MoO_3$  в растворе гидроксида натрия

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора NaOH, г	Изменение химической переменной $\Delta \xi$ , мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль	
	$Te_2MoO_7 + 6NaOH (p.) \rightarrow$ $\rightarrow 2Na_2TeO_3 (p.) + Na_2MoO_4 (p.) + 3H_2O$					
1	0.1747	2.8724	377.2	-68.06	-180.4	
2	0.2087	1.8474	450.6	-85.09	-188.8	
3	0.1262	1.6615	272.5	-51.46	-188.8	
	Среднее значение $\Delta_r H_{298}^{\circ}(3) = -186.0 \pm 12.0 \text{ кДж/моль}$					

$2\text{TeO}_2 + \text{MoO}_3 + 6\text{NaOH (p.)} \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{Na}_2\text{TeO}_3(\text{p.}) + \text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{p.}) + 3\text{H}_2\text{O}$								
1	1 0.0917 2.0066 198.0 -38.01 -192.0							
2	0.0680	2.4683	146.8	-29.56	-201.4			
3	0.0460	2.3883	99.3	-20.37	-205.1			
	Среднее значение $\Delta_r H_{298}^{\circ}(4) = -199.5 \pm 16.8 \ кДж/моль$							

$$-2 \times 323.4 \text{ кДж/моль} - 745.1 \text{ кДж/моль} =$$

$$= -1405.4 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta_f H_{298} \text{°}(\text{Te}_2 \text{MoO}_7) =$$

$$= -1405.4 \pm 20.6 \text{ кДж/моль}.$$

Доверительные интервалы значений стандартных энтальпий образования сложного оксида  $Te_2MoO_7$ , полученные из двух независимых термохимических циклов, перекрываются. Объединяя полученные значения, получаем  $\Delta_f H_{298}$ ° ( $Te_2MoO_7$ ) =  $= -1412.9 \pm 23.7$  кДж/моль.

Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида ZnMoTeO<sub>6</sub> по результатам растворения образцов в соляной кислоте. В калориметре проведены следующие химические реакции:

$$ZnO + TeO_2 + MoO_3 + 12HCl (p.) \rightarrow$$
  
 $\rightarrow ZnCl_2 (p.) + H_2TeCl_6 (p.) +$   
 $+ H_2MoO_2Cl_4 (p.) + 4H_2O.$  (6)

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

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию

$$ZnO + TeO_2 + MoO_3 \rightarrow ZnTeMoO_6$$

стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида  $ZnTeMoO_6\Delta_rH_{298}^{\circ}(10) = -54.4 \pm 8.5 \text{ кДж/моль.}$ 

Окончательно

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{ZnTeMoO}_6) = \Delta_r H_{298}^{\circ} (10) +$$
 $+ \Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{ZnO}) + \Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{TeO}_2) +$ 
 $+ \Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{MoO}_3) =$ 
 $= -54.4 \text{ кДж/моль} - 350.5 \text{ кДж/моль} -$ 
 $- 323.4 \text{ кДж/моль} - 745.1 \text{ кДж/моль} =$ 
 $= -1473.4 \text{ кДж/моль}.$ 

**Таблица 4.** Стандартные энтальпии растворения сложного оксида ZnTeMoO $_6$  и смеси состава ZnO + TeO $_2$  + MoO $_3$  в соляной кислоте

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора HCl, г	Изменение химической переменной $\Delta \xi$ , мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль
$ZnTeMoO_6 + 12HCl (p.) \rightarrow$ $\rightarrow ZnCl_2 + H_2TeCl_6 (p.) + H_2MoO_2Cl_4 (p.) + 4H_2O$					
1	0.2389	2.1089	620.6	-38.19	-61.5
2	0.1218	2.2718	316.4	-22.03	-69.7
3	0.1560	2.3587	405.3	-27.93	-68.9
4	0.1443	1.7544	374.9	-27.66	-73.8
Среднее значение $\Delta_{\rm r} H_{298}{}^{\circ}(5) = -68.5 \pm 8.1 \ {\rm кДж/моль}$					

 $ZnO + TeO_2 + MoO_3 + 12HCl(p.) \rightarrow$  $\rightarrow$  ZnCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub>(p.) + H<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(p.) + 4H<sub>2</sub>O 1 0.0999 1.9502 259.5 -31.47-121.32 0.0974 2.4352 253.0 -30.82-121.83 0.0806 2.5512 209.4 -123.7-25.864 0.1905 1.9501 494.9 -60.76-122.85 0.1043 2.4338 271.0 -34.86-124.9

Среднее значение  $\Delta_r H_{298}^{\circ}(6) = -122.9 \pm 2.5 \text{ кДж/моль}$ 

**Таблица 5.** Стандартные энтальпии растворения сложного оксида  $ZnTeMoO_6$  и смеси состава  $ZnO + TeO_2 + MoO_3$  в растворе гидроксида натрия

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора NaOH, г	Изменение химической переменной $\Delta \xi$ , мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль	
	$ZnTeMoO_6 + 6NaOH (p.) \rightarrow$ $\rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] (p.) + Na_2TeO_3 (p.) + Na_2MoO_4 (p.) + H_2O$					
1	0.1857	1.6815	482.5	-47.62	-98.7	
2	0.0828	1.5419	215.1	-21.80	-101.4	
3	0.0684	1.6392	103.1	-18.31	-103.1	
	Среднее значение $\Delta_r H_{298}^{\circ}(7) = -101.5 \pm 5.5 \; кДж/моль$					

 $ZnO + TeO_2 + MoO_3 + 6NaOH (p.) \rightarrow$  $\rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \text{ (p.)} + \text{Na}_2\text{TeO}_3 \text{ (p.)} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 \text{ (p.)} + \text{H}_2\text{O}_4 \text{ (p.)}$ 1 0.0663 2.0128 172.2 -26.15-151.82 0.0351 2.0084 91.2 -13.88-152.23 0.0778 1.8099 -137.7202.1 -27.83

Среднее значение  $\Delta_r H_{298}^{\circ}(8) = -147.4 \pm 20.9 \text{ кДж/моль}$ 

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{ZnTeMoO}_6) =$$
= -1473.4 ± 8.5 кДж/моль.

Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида ZnTeMoO<sub>6</sub> по результатам растворения образцов в растворе гидроксида натрия. В калориметре проведены следующие химические реакции:

$$ZnTeMoO_{6} + 6NaOH (p.) \rightarrow$$

$$\rightarrow Na_{2}[Zn(OH)_{4}] (p.) + Na_{2}TeO_{3} (p.) +$$

$$+ Na_{2}MoO_{4} (p.) + H_{2}O, \qquad (7)$$

$$ZnO + TeO_{2} + MoO_{3} + 6NaOH (p.) \rightarrow$$

$$\rightarrow Na_{2}[Zn(OH)_{4}] (p.) + Na_{2}TeO_{3} (p.) +$$

$$+ Na_{2}MoO_{4} (p.) + H_{2}O. \qquad (8)$$

В табл. 5 приведены измеренные экспериментально значения стандартных энтальпий этих реакций.

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию

$$ZnO + TeO_2 + MoO_3 \rightarrow ZnTeMoO_6$$

стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида  $ZnTeMoO_6\Delta_r H_{298}^{\circ}(10) = -46.3 \pm 21.6 \text{ кДж/моль.}$ 

#### Окончательно

$$\Delta_{f}H_{298}^{\circ}$$
 (ZnTeMoO<sub>6</sub>) =  $\Delta_{r}H_{298}^{\circ}$  (10) +   
+  $\Delta_{f}H_{298}^{\circ}$  (ZnO) +  $\Delta_{f}H_{298}^{\circ}$  (TeO<sub>2</sub>) +   
+  $\Delta_{f}H_{298}^{\circ}$  (MoO<sub>3</sub>) =   
= -46.3 кДж/моль - 350.5 кДж/моль -   
- 323.4 кДж/моль - 745.1 кДж/моль =   
= -1465.3 кДж/моль.   
 $\Delta_{f}H_{298}^{\circ}$  (ZnTeMoO<sub>6</sub>) =   
= -1465.3 ± 21.6 кДж/моль.

Значения стандартных энтальпий образования сложного оксида ZnTeMoO<sub>6</sub>, полученные в этой работе из расчетов по двум различным термохимическим циклам, отличающимся природой применяемых для растворения веществ реагентов, хорошо согласуются между собой, доверительные интервалы этих значений перекрываются. Объединяя полученные значения, получаем  $\Delta_f H_{298}$ °(ZnTeMoO<sub>6</sub>) =  $-1469.4 \pm 23.2$  кДж/моль.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образо-

вания сложных оксидов теллура, молибдена и цинка  $Te_2MoO_7$  и  $ZnTeMoO_6$ :  $-1412.9 \pm 23.7$  и  $-1469.4 \pm 23.2$  кДж/моль. Значения получены как разность стандартных энтальпий растворения этих соединений и смесей бинарных оксидов соответствующего состава в концентрированной соляной кислоте и растворе гидроксида натрия.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. He Y., Wu Y., Yi X., Weng W., Wan H. Synergetic Effect of Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> and MoO<sub>3</sub> (WO<sub>3</sub>) Oxides in the Partial Oxidation of Propylene // React. Kinet., Mech. Catal. 2010. V. 99. P. 149–156. https://doi.org/10.1007/s11144-009-0125-y
- 2. *Hayashi H*. Additive Telluromolybdates. Structure and Catalysis in Oxidation // Catal. Surv. Asia. 1999. V. 3. № 1. P. 43–52. https://doi.org/10.1023/A:1019055214608
- 3. Королева Е.В., Фукина Д.Г., Корягин А.В., Шилова Е.В., Сулейманов Е.В. Исследование фотокаталитической активности соединения А-Те<sub>2</sub>МоО<sub>7</sub> // Сб. заочных докл. Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых. Минск: Белорусский гос. технологический ун-т, 2023. С. 53—56.
  - https://www.elibrary.ru/item.asp?id=50493117&pff=1
- Чурбанов М.Ф., Сибиркин А.А., Замятин О.А., Горева И.Г., Гаврин С.А. Шихта для получения теллуритно-молибдатных стекол (варианты): Патент РФ № 2587199. Опубл. 20.06.2016. Бюл. 17.
- 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 Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub> − Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> − ZnWO<sub>4</sub> Pseudo Ternary System // Inorg. Chem. Commun. 2024. V. 161. № 3. P. 112102. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112105
- 6. *Оганесян М.Р.*, *Оганесян Р.М.*, *Князян Н.Б.* Температура ликвидуса, кристаллические фа-

- зы и свойства стекол по разрезу  $Te_2MoO_7 ZnMoO_4$  системы  $ZnO MoO_3 TeO_2$  // Хим. журн. Армении. 2009. Т. 62. № 1–2. С. 100-105.
- https://arar.sci.am/publication/203262#description
- J. Balueva K.V., Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Motorin S.E., Dorofeev V.V. Thermophysical characterization of TeO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses for optical applications // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 553. P. 120465.
  - https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120465
- 8. *Кутьин А.М.*, *Плехович А.Д.*, *Балуева К.В.*, *Дорофеев В.В.* Характеристики стеклования и термодинамические функции стекол (1-x)  $(0.75\text{TeO}_2-0.25\text{WO}_3)+x\text{La}_2\text{O}_3$  // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 744 751. https://doi.org/10.7868/S0002337X18070151
- 9. *Кутьин А.М., Плехович А.Д., Сибир-кин А.А.* Кинетика кристаллизации стекол (TeO<sub>2</sub>)<sub>1-х</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>х</sub> по данным ДСК // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 12. С. 1389—1392. https://doi.org/10.7868/S0002337X15120052
- 10. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд., перераб. / Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1983. 232 с.
- 11. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П., Медведева В.А., Бергмана Г.А. и др. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1965—1972.
- 12. *Barin I*. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995.
- 13. *Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968, 471 с.
- 14. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Рогозкин Б.Д., Коробов И.В. Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965.
- Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977.
- 16. *Ефимов А.И.*, *Белорукова Л.П.*, *Василькова И.В.*, *Чечет В.П.* Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1983. 392 с.