

ганических и органических веществ. М., 1968. 20. Ван-Везер Дж. Фосфор и его соединения. М., 1962. 21. Wagman D. et al. -- U.S.N.B.S. Technical Note, № 270-1-270-4, 1965-1969 (цит. по 7). 22. Egan E.Z. Wakerfield. - J. Phys. Chem., 1960, 64, 1955. 23. Термические константы веществ. Справочник, в. 6, Под ред. Глушко. М., 1973.

Л. А. Маринова, П. К. Фудько, Г. И. Новиков

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТА ФОСФАТА ГАДОЛИНИЯ

Термодинамические свойства кристаллогидратов фосфатов р. з. э. изучены недостаточно. Экспериментальное изучение термодинамических характеристик гидрата и безводного фосфата гадолиния до сих пор вообще не проводилось. Приближенным методом сравнительного расчета авторами [1] определена теплота образования фосфата гадолиния, равная -473 ккал. Данная работа посвящена термодинамическому изучению кристаллогидрата ортофосфата гадолиния и процесса его термической дегидратации.

Кристаллогидрат фосфата гадолиния синтезировался по методу [2] осаждением из раствора хлорида гадолиния ортофосфорной кислотой при $\text{pH}=4$ и температуре $40-50^\circ\text{C}$. Мольное соотношение компонентов $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{GdCl}_3$ выдерживалось в пределах $1-1,2$, что исключало возможность образования основных и кислых солей [2]. Для увеличения размеров кристаллов фосфата осадок находился в контакте с маточным раствором в течение $10-15$ дней. Химический анализ полученного продукта на содержание гадолиния [3], брутто-количества фосфора [4] и воды (количество гидратной воды определялось тензиметрическим методом) позволил установить соответствие состава образца стехиометрическому соотношению по формуле $\text{Gd PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенографическому анализу подвергался исходный кристаллогидрат фосфата гадолиния и продукты дегидратации, полученные при разных температурах. Рентгенограммы образцов согласовались с имеющимися литературными данными, по которым исходный гидрат и низкотемпературная форма без-

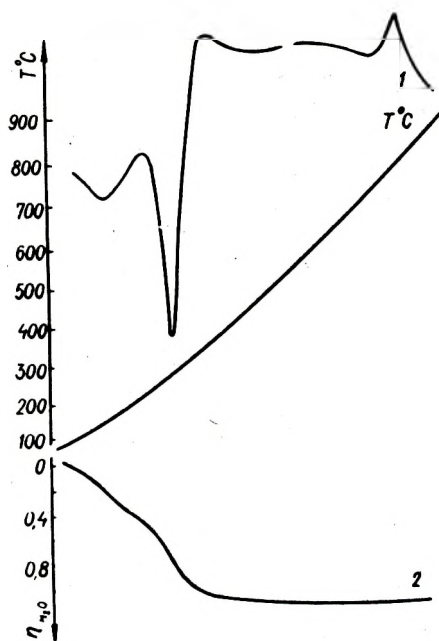


Рис. 1. Кривые ДТА (1) и ТГ (2), полученные в процессе обезвоживания $GdPO_4 \cdot 0,5H_2O$.

водного фосфата кристаллизуются в гексагональной сингонии и изоморфны фосфатам цериевой группы, а высокотемпературная модификация $GdPO_4$ является, вероятно, моноклинной, изоструктурной монациту [2]. По данным электронно-микроскопического анализа, $GdPO_4$ характеризуется размерами кристаллов порядка 0,1 мкм.

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ образца проводился на дериватографе системы "Paulik" со скоростью нагрева 10 град /мин. На кривой ДТА кристаллогидрата фосфата гадолиния регистрируются два эндоэффекта в области температур до 300°C и один экзоэффект при высокой температуре (рис.1). Первый небольшой эндоэффект с минимумом при 150°C соответствует процессу выделения адсорбированной воды. Второй значительный эндоэффект с резким и отчетливым минимумом при 280°C связан с удалением кристаллогидратной воды. По данным ТГ, количество адсорбированной воды составляет ориентировочно 0,4, кристаллогидратной -- 0,6 моль (см. рис.1).

Экзоэффект при температуре 840°C соответствует полиморфному превращению фосфата гадолиния, о чем свидетельствуют рентгенограммы $GdPO_4$, полученного при температурах ниже

Табл.1. Число молей выделившейся воды в процессе дегидратации $GdPO_4 \cdot 0,5H_2O$

Номер кривой (рис.2)	1	2	3	4
m, г	0,0096	0,0153	0,0822	0,1371
y, мл	12,38	10,86	10,89	13,65
T°, C	n H_2O , моль (на 1 г/моль гидрата)			
20--190 $^{\circ}$	0,93	0,87	0,25*	0,36*
190--250 $^{\circ}$	0,56	0,55	0,54	0,48

*Часть адсорбированной воды удалена до опыта.

и выше 840 $^{\circ}C$. По данным [2], полиморфное превращение $GdPO_4$ представляет собой переход гексагональной модификации в моноклинную. Однако авторам [2] не удалось установить температуру перехода, которая, по нашим данным, составляет 840 $^{\circ}C$.

Термодинамическое исследование процесса дегидратации $GdPO_4 \cdot 0,5H_2O$ проводилось статическим тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром [5]. Эвакуация воздуха из мембранной камеры нуль-манометра (остаточное давление 10^{-2} мм рт.ст.) осуществлялась двумя способами. По первому способу в процессе удаления воздуха мембранная камера вместе с находящимся в ней гидратом охлаждалась жидким азотом. Таким образом, вся вода, включая и адсорбированную, сохранялась в навеске гидрата. По второму способу значительная часть адсорбированной воды удалялась из образца, который в процессе эвакуации воздуха из мембранной камеры находился при комнатной температуре. Это позволило получить дополнительную информацию о характере адсорбированной воды.

Экспериментальные результаты тензиметрического изучения кристаллогидрата фосфата гадолиния для серии опытов с разными величинами навесок гидрата (m) и объемов мембранных камер (V) представлены в табл.1 и на рис.2. Количество выделившейся воды рассчитывалось на основании экспериментальных данных по уравнению Менделеева--Клапейрона.

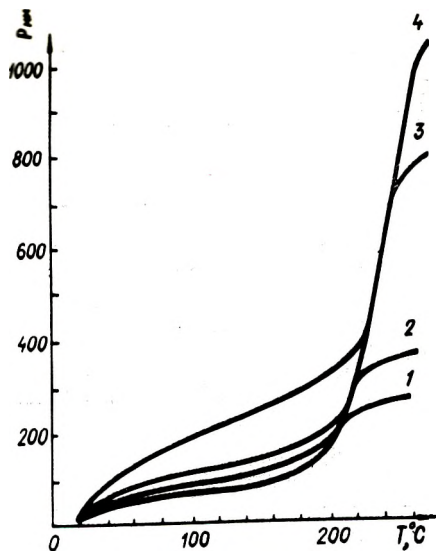
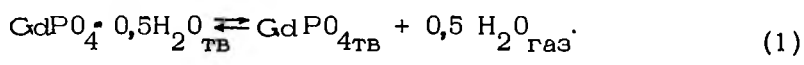


Рис. 2. Зависимость давления пара воды от температуры над $GdPO_4 \cdot 0,5H_2O$ (кривые 1 — 4 получены в опытах с разными величинами навесок гидрата и объемов мембранных камер).

На рис.2 приведены кривые зависимости давления пара воды над кристаллогидратом фосфата гадолиния от температуры. До температуры $170-190^\circ C$ (в зависимости от соотношения $\frac{m}{v}$ в каждом опыте) удаляется адсорбированная вода.

Ее количество составляет в среднем 0,8 моль, что в полтора раза больше количества собственно гидратной воды в фосфате гадолиния.

Выделение 0,5 моль гидратной воды происходит в одну стадию. Этому процессу соответствует экспоненциальная зависимость давления пара от температуры (см. рис.2). Скорость достижения равновесия в этом процессе чрезвычайно низка (равновесное давление достигается спустя 60—80 ч после установления постоянной температуры). Процесс дегидратации кристаллогидрата фосфата гадолиния может быть записан в виде



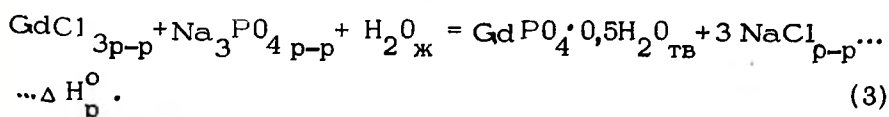
На основании экспериментальных данных получена логарифмическая зависимость давления пара от обратной температуры для этого процесса:

$$\lg P_{мм} = 9,5 - \frac{3490}{T} \quad (2)$$

Исходя из этой зависимости, рассчитаны термодинамические характеристики процесса дегидратации (1):

$$\Delta H_{(1)T}^{\circ} = 8,0 \pm 1 \text{ ккал}; \quad \Delta S_{(1)T}^{\circ} = 15,2 \pm 1 \text{ э. е.}$$

Теплота образования гидрата фосфата гадолиния измерялась калориметрическим методом с использованием калориметра с изотермической оболочкой [6]. Основная термохимическая реакция следующая:



На основании этого теплота образования гидрата фосфата гадолиния:

$$\Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{GdPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = \Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{GdCl}_{3\text{p-p}} + \Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{Na}_3\text{PO}_{4\text{p-p}} + \Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{H}_2\text{O} - 3 \Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{NaCl} + \Delta H_{\text{p}}^{\circ} . \quad (4)$$

Для расчетов использовались следующие литературные и экспериментальные величины теплот образования компонентов:

$$\Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{GdCl}_3 \cdot 88750\text{H}_2\text{O} = -281,8 \text{ ккал (рассчитана из данных по теплоте растворения хлорида гадолиния в воде, равной } -41,72 \text{ ккал [7] и } \Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{GdCl}_{3\text{тв}} = -240,09 \text{ ккал [8]);}$$

$$\Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{NaCl} \cdot 2960\text{H}_2\text{O} = -97,14 \text{ ккал (рассчитана из данных по теплоте растворения хлорида натрия в воде, равной } 1,21 \text{ ккал [9] и } \Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{NaCl} = -98,35 \text{ ккал [10] ;}$$

$$\Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{H}_2\text{O} = -68,3 \text{ ккал [10] ;}$$

$$\Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 260\text{H}_2\text{O} = -473,3 \pm 0,6 \text{ ккал (вычислена исходя из теплоты растворения ортофосфата натрия в воде, определенной экспериментально (табл.2)) и } \Delta H_{f\ 298}^{\circ} \text{Na}_3\text{PO}_4 = -458,27 \text{ [10] .}$$

Табл. 2. Экспериментальные данные по определению теплоты растворения тринатрийфосфата ($m \text{Na}_3\text{PO}_4 = 5,5318 \text{ г}, v \text{H}_2\text{O} = 160 \text{ мл}$)

Номер опыта	Постоянная калориметра, кал/ом	Изменение сопротивления в ходе опыта, ом	ΔH_m° , ккал/моль
1	0,05514	8957	-14,65
2	0,05510	9235	-15,05
3	0,05528	9318	-15,18
4	0,05502	9370	-15,22
			$\Delta H_{m \text{ ср}}^{\circ} = -15,02 \pm 0,35$

Табл. 3. Экспериментальные данные по определению теплоты реакции (1) $v \text{GdCl}_{3\text{p-p}} = 160 \text{ мл}, v \text{Na}_3\text{PO}_{4\text{p-p}} = 5 \text{ мл}$

Номер опыта	Постоянная калориметра, кал/ом	Изменение сопротивления в ходе опыта, ом	ΔH_p° , ккал
1	0,06178	41,0	2,40
2	0,06170	43,5	2,55
3	0,06162	46,0	2,65
4	0,06161	44,0	2,55
			$H_p^{\circ} = 2,54 \pm 0,2$

Результаты опытов по определению теплоты реакции (3) приведены в табл.3. Исходя из описанных выше экспериментальных и литературных данных, по уравнению (4) вычислена теплота образования гидрата фосфата гадолиния: $\Delta H_f^{\circ} = -495,5 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}$.

Эта величина дает возможность рассчитать теплоту образования безводного фосфата гадолиния, используя ΔH° реакции дегидратации (1).

Поскольку теплоемкость гидрата и безводного фосфата гадолиния неизвестны, а учет изменения теплоемкости воды при переходе из конденсированного состояния в пар вносит лишь незначительную поправку в значение $\Delta H^{\circ}_{(1)}$, с достаточной точностью для данного расчета можно принять, что $\Delta H^{\circ}_{(1)T} \approx \Delta H^{\circ}_{(1)298}$.

Исходя из уравнения (1), теплота образования безводного фосфата гадолиния

$$\Delta H^{\circ}_{f,298} \text{ GdPO}_4 = \Delta H^{\circ}_{f,298} \text{ GdPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ТВ}} + \\ + \Delta H^{\circ}_{(1)298} - 0,5 \Delta H^{\circ}_{f,298} \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}},$$

откуда

$$\Delta H^{\circ}_{f,298} \text{ GdPO}_4 = - 459 \pm 1,8 \text{ ккал.}$$

Эта величина отличается от полученной в работе [1] на 14 ккал. Такое большое несовпадение объясняется, во-первых, тем, что расчет авторов [1] основывался на величинах теплот образования ионов р. э. в растворе по данным [11], согласно которым $\Delta H^{\circ}_{f,298} \text{ Gd}^{3+}_{\text{р-р}} = - 168,8$ ккал. Однако более поздними исследованиями [7,8], результаты которых использовались нами в расчетах, было показано, что эта величина является, очевидно, завышенной на 6 ккал. Кроме того, применение авторами [1] приближенного метода сравнительного расчета также может вносить определенную погрешность в величину $\Delta H^{\circ}_{f,298} \text{ GdPO}_4$.

Л и т е р а т у р а

1. Орловский В.П. и др. -- "Изв. АН СССР. Неорг. мат.", 1971, 7, № 6. 2. Кузнецов В.Г., Петушкова С.М., Танаев П.В. -- Ж.структ. хим., 5, № 3. (1964). 3. Шарло Г. Методы аналитической химии. М., 1959, с.42. 4. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты. Под ред. И.Б. Мойтес, В.А. Ершова М., 1968. 5. Новиков Г.И., Суворов А.В. -- "Заводск.лабор"., 1959, 9,

750. 6. Глыбин В.П., Добротин Р.Б., Акулова Г.В. -- ЖНХ, 1971, 16, 2640. 7. Spedding F.H., Miller C.F. -- J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3158. 8. Spedding F.H., Flynn J.L. -- J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 1474. 9. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., 1968. 10. Наумов Г.Б., Рыженко Б.И., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., 1971. 11. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и потенциалы их в водных растворах. М., 1954.

А.И. Волков, В.Н. Яглов

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{VPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

При изучении системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ установлено наличие устойчивой фазы $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1]. Данному соединению приписывается различное строение: $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2], H_4VPO_7 [3], $\text{VPO}_4 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ [4]. Замечено [5], что степень гидратации фосфата зависит от условий синтеза, например концентрации фосфорной кислоты, промывки и сушки продукта [6]. Дигидрат фосфата ванадила (V) $\text{VPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, как индивидуальное соединение, получен [6,7]. Ладвигом [6,8] развито положение, согласно которому $\text{VPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аналогичные соединения представляют собой одномерный гидрат $(\text{VPO}_5)_\infty$, содержащий мономерные структурные группы PO_4 . Характерные свойства $(\text{VPO}_5)_\infty \cdot (n\text{H}_2\text{O})_\infty$ объясняются его слоистой структурой и способностью к набуханию [6].

Термографическое исследование фосфата указывает на одновременное (эндоэффект 120°C) выделение 2 моль H_2O при дегидратации. Эндоэффект же при 765° связывается с плавлением вещества [3]. Кроме того, обезвоженный VPO_5 при высоких температурах способен восстанавливаться по реакции