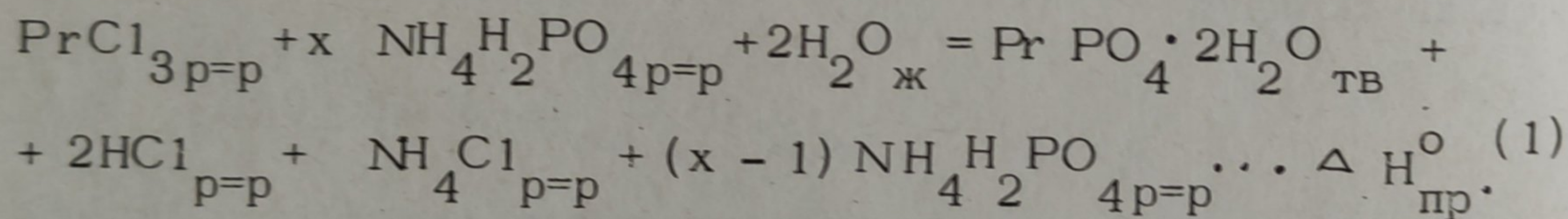


ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОСФАТА ПРАЗЕОДИМА

В литературе нет работ, посвященных экспериментальному термодинамическому изучению фосфата празеодима. Теплота его образования была вычислена сравнительным методом расчета авторами [1], по данным которых $\Delta H_f^\circ \text{PrPO}_4 = -474 \text{ ккал/моль}$.

В этой работе представлены результаты экспериментального термодинамического изучения гидрата фосфата празеодима и процесса его термической дегидратации, рассчитана теплота образования безводного фосфата празеодима.

Для определения теплоты образования гидрата фосфата празеодима был использован калориметр с изотермической оболочкой [2]. Калориметрическое изучение теплоты растворения этой соли затруднено вследствие ее плохой растворимости в воде и растворах кислот. Поэтому для определения теплоты образования гидрата фосфата празеодима изучалась реакция осаждения этой соли из раствора хлорида празеодима избытком дигидрофосфата аммония:



Избыток дигидрофосфата аммония необходим для полноты осаждения. Получающийся таким образом гидрат фосфата празеодима рентгеноаморфен. Химический анализ гидрата [3,4] показал, что его состав соответствует формуле $\text{PrPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для калориметрических измерений использовались 170 мл раствора хлорида празеодима и 5 мл раствора дигидроортофосфата аммония. Раствор хлорида празеодима помещался в ячейку, а раствор дигидроортофосфата — в тефлоновую ампулу, дно которой вскрывалось во время опыта. Тепловое значение калориметра (\sphericalangle) определялось после опыта.

Изменение сопротивления термистора определялось по уравнению

$$\Delta R = R_n - R_o + \delta,$$

где R_n — сопротивление в конце главного периода; R_o — сопротивление в начале главного периода; δ — поправка на теплообмен, рассчитанная по формулам Реньо—Пфаундлера [5].

Экспериментальные значения теплового эффекта процесса (1) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные по определению теплового эффекта процесса (1)

Номер опыта	W, кал/ом	ΔR , ом	$\Delta H_{\text{пр}}^0$, ккал
1	0,06065	490,4	21,96
2	0,06071	429,9	22,09
3	0,06069	489,3	21,93
4	0,06089	489,8	22,02
5	0,06162	482,7	21,97

Среднее значение $21,99 \pm 0,10$

Тепловой эффект процесса (1) можно представить в виде

$$\Delta H_{\text{пр}}^0 = \Delta H_{\text{р}}^0 + \Delta H_{\text{см}}^0 + \Delta H_{\text{м}}^0(x-1) \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4,$$

где $\Delta H_{\text{р}}^0$ - теплота реакции осаждения гидрата фосфата празеодима; $\Delta H_{\text{см}}^0$ - теплота смешения полученных в результате реакции продуктов и избытка дигидрофосфата аммония; $\Delta H_{\text{м}}^0(x-1) \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - тепловой эффект разбавления остатка дигидрофосфата аммония.

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{пр}}^0 = & \Delta H_{\text{ф}}^0 \text{NH}_4\text{Cl}_{\text{р=р}} + 2\Delta H_{\text{ф}}^0 \text{HCl}_{\text{р=р}} + \Delta H_{\text{ф}}^0 \text{PrPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}} - \\ & - \Delta H_{\text{ф}}^0 \text{PrCl}_3_{\text{р=р}} - \Delta H_{\text{ф}}^0 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4_{\text{р=р}} - 2\Delta H_{\text{ф}}^0 \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} + \\ & + \Delta H_{\text{м}}^0(x-1) \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4_{\text{р=р}} + \Delta H_{\text{см}}^0. \end{aligned}$$

Теплоты образования растворов хлористого аммония и соляной кислоты, получившихся в результате реакции, исходного раствора дигидрофосфата аммония и жидкой воды при стандартных условиях, согласно [6,7], равны (в ккал/моль):

$$\Delta H_{\text{ф}298}^0 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 7180 \text{H}_2\text{O} = -71,53;$$

$$\Delta H_{\text{ф}298}^0 \text{HCl} \cdot 3590 \text{H}_2\text{O} = -39,89;$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O} = -342,14;$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{H}_2\text{O} = -68,3.$$

Теплота образования раствора хлорида празеодима $\Delta H_{f,298}^0 \text{PrCl}_3 \cdot 6950\text{H}_2\text{O} = -287,0$ ккал/моль определялась как сумма теплоты образования твердого хлорида $\Delta H_{f,298}^0 \text{PrCl}_3 \text{тв} = -252,1$ ккал/моль [8] и теплоты растворения $\Delta H_m^0 = -35,0$ ккал/моль, рассчитанной по [8].

Тепловой эффект разбавления остатка дигидрофосфата аммония от 5 до 175 мл равен 0,57 ккал [6]. Теплота смешения избытка дигидрофосфата аммония и полученных в результате реакции соляной кислоты и хлористого аммония определялась экспериментально и оказалась равной $1,98 \pm 0,1$ ккал. С учетом всего вышесказанного из уравнения (2) определена теплота образования дигидрата ортофосфата празеодима:

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{Pr PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = -594,7 \pm 0,8 \text{ ккал/моль.}$$

Для расчета теплоты образования безводного фосфата празеодима из полученных калориметрических данных необходимо знать величину теплоты дегидратации этой соли. Кроме того, термодинамическое изучение процессов дегидратации кристаллогидратов фосфатов представляет самостоятельный практический интерес в плане получения безводных фосфатов, так как большинство из них кристаллизуется из водных растворов в виде гидратов. С этой целью было проведено тензиметрическое изучение процесса дегидратации кристаллогидрата ортофосфата празеодима. Использовался статический метод с кварцевым мембранным нуль-манометром [10]. Этот метод позволяет установить зависимость равновесного давления пара воды над гидратом от температуры, по экспериментальным данным рассчитать количество и последовательность выделения воды в газовую фазу и брутто-состав продуктов дегидратации. Точность измерения давления и температуры соответственно $\pm 0,5$ мм Hg и $\pm 0,5^\circ$.

Для тензиметрического исследования кристаллогидрат фосфата празеодима получался по методу [9] осаждением из раствора хлорида празеодима ортофосфатной кислотой при $\text{pH}=4$. Мольное соотношение компонентов $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PrCl}_3$ выдерживалось

Таблица 2. Межплоскостные расстояния и интенсивности соответствующих линий на рентгенограмме $\text{PrPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

2θ	$d, \text{Å}$	I / I_0
$18^\circ 15'$	6,09	100
$25^\circ 15'$	4,41	30
$32^\circ 00'$	3,50	40
$37^\circ 00'$	3,04	20
$39^\circ 50'$	3,90	40
$53^\circ 10'$	2,16	20
$60^\circ 00'$	1,932	5
$62^\circ 20'$	1,867	20
$68^\circ 00'$	1,727	10
$71^\circ 00'$	1,663	15

в пределах 1 - 1,2, что исключало возможность образования основных и кислых солей [9]. Химический анализ полученного продукта на содержание празеодима [3], брутто-количества фосфора [4] и воды (количество определялось по данным тензиметрического исследования) позволил установить соответствие состава образца стехиометрическому соотношению по формуле $\text{PrPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенограмма гидрата фосфата празеодима характеризуется не очень четкими пиками небольшой интенсивности; рассчитанные из нее межплоскостные расстояния в исследуемом кристаллогидрате даны в табл. 2.

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ проводился на дериватографе системы "Paulik" со скоростью нагрева $12^\circ/\text{мин}$. На кривой ДТА гидрата фосфата празеодима отмечено два эндоэффекта при температурах 130° и 280°C . Соответствующая этим температурам кривая ТГ свидетельствует о выделении полутора молей воды, включая и адсорбированную (рис. 1).

Небольшой экзоэффект с максимумом при 680°C соответствует, очевидно, обратимому структурному переходу конденсированной фазы, так как рентгенограммы продуктов дегидратации, полученных до 680°C и при 900°C , идентичны.

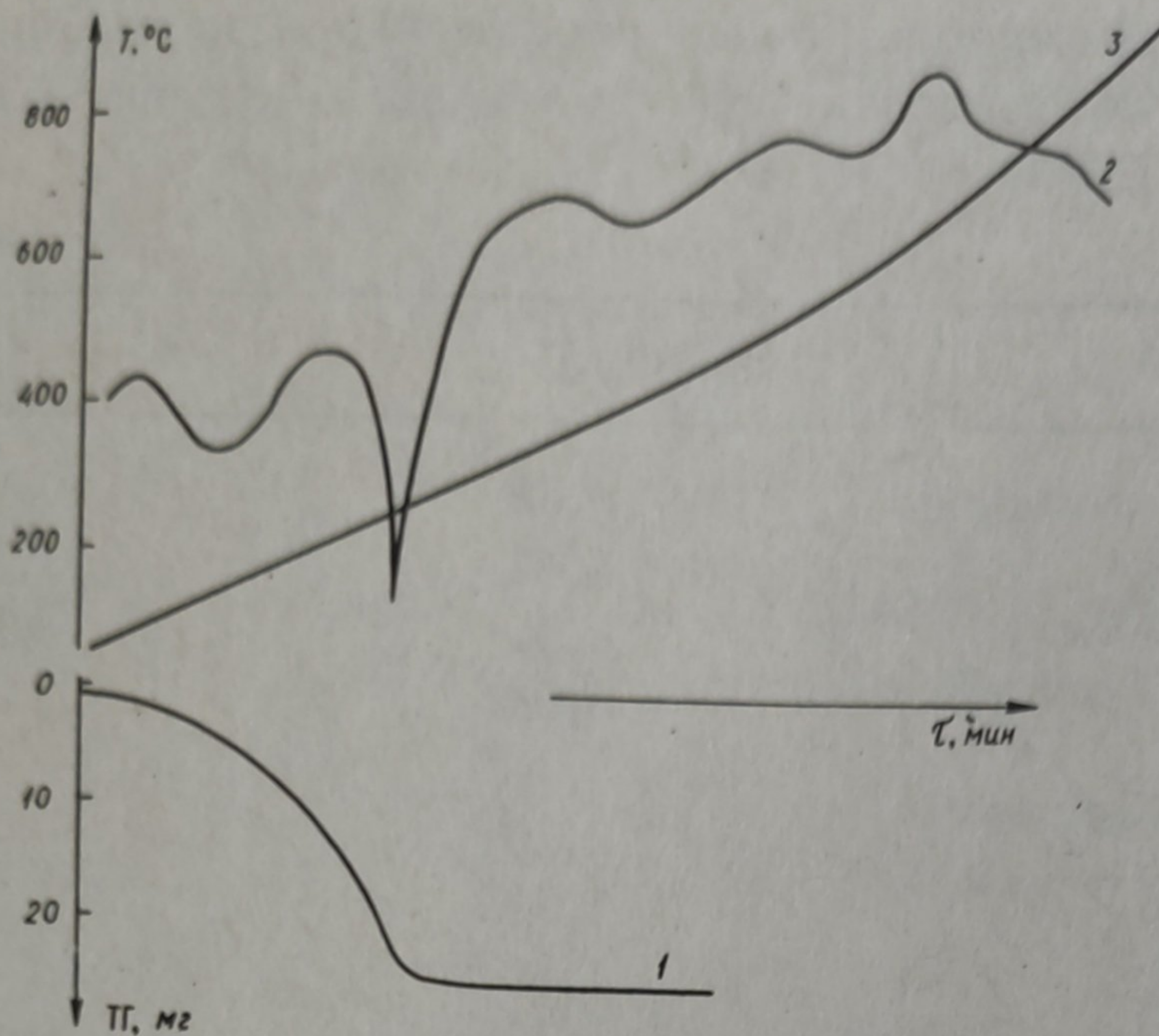


Рис. 1. Кривые ТГ(1), ДТА(2) и изменения температуры (3), полученные в процессе дегидратации гидрата фосфата празеодима.

Таблица 3. Температурные интервалы дегидратации $\text{PrPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и число молей воды для опытов с разными величинами навесок гидрата m и объемов мембранных камер V

T °C	$n^* \text{H}_2\text{O}$		
	№ 1 $m = 0,0063 \text{ г}$ $V = 6,86 \text{ мл}$	№ 2 $m = 0,0116 \text{ г}$ $V = 15,32 \text{ мл}$	№ 3 $m = 0,0194 \text{ г}$ $V = 12,65 \text{ мл}$
До 50°	0,30	0,32	0,30
50 - 200°	0,31	0,45	0,29
200 - 250°	0,47	0,44	0,54

* Количество выделившейся воды рассчитывалось по уравнению Менделеева — Клапейрона.

Результаты экспериментального изучения процесса дегидратации $\text{PrPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ для трех опытов с разными величинами навесок гидрата m и объемов мембранных камер V представлены в табл. 3 и на рис. 2.

До температуры в среднем 50°C в газовую фазу переходит наиболее слабо связанная адсорбированная вода, остальная адсорбированная вода выделяется вплоть до 200°C (см. табл. 3, рис. 2). Удалению 0,5 моль кристаллогидратной воды соответствует экспоненциальная зависимость давления пара от температуры. Участки кривых после 250°C представляют собой линии газового расширения. Рентгенограмма образца, полученного при 900°C , соответствует безводному PrPO_4 . Межплоскостные расстояния, вычисленные из рентгенограммы⁴ (табл. 4), согласуются с литературными данными [11].

Таким образом, результаты тензиметрического исследования кристаллогидрата фосфата празеодима свидетельствуют о содержании в его молекуле 0,5 моль гидратной воды, в то время как образец, получающийся в калориметрической ячейке, содержит

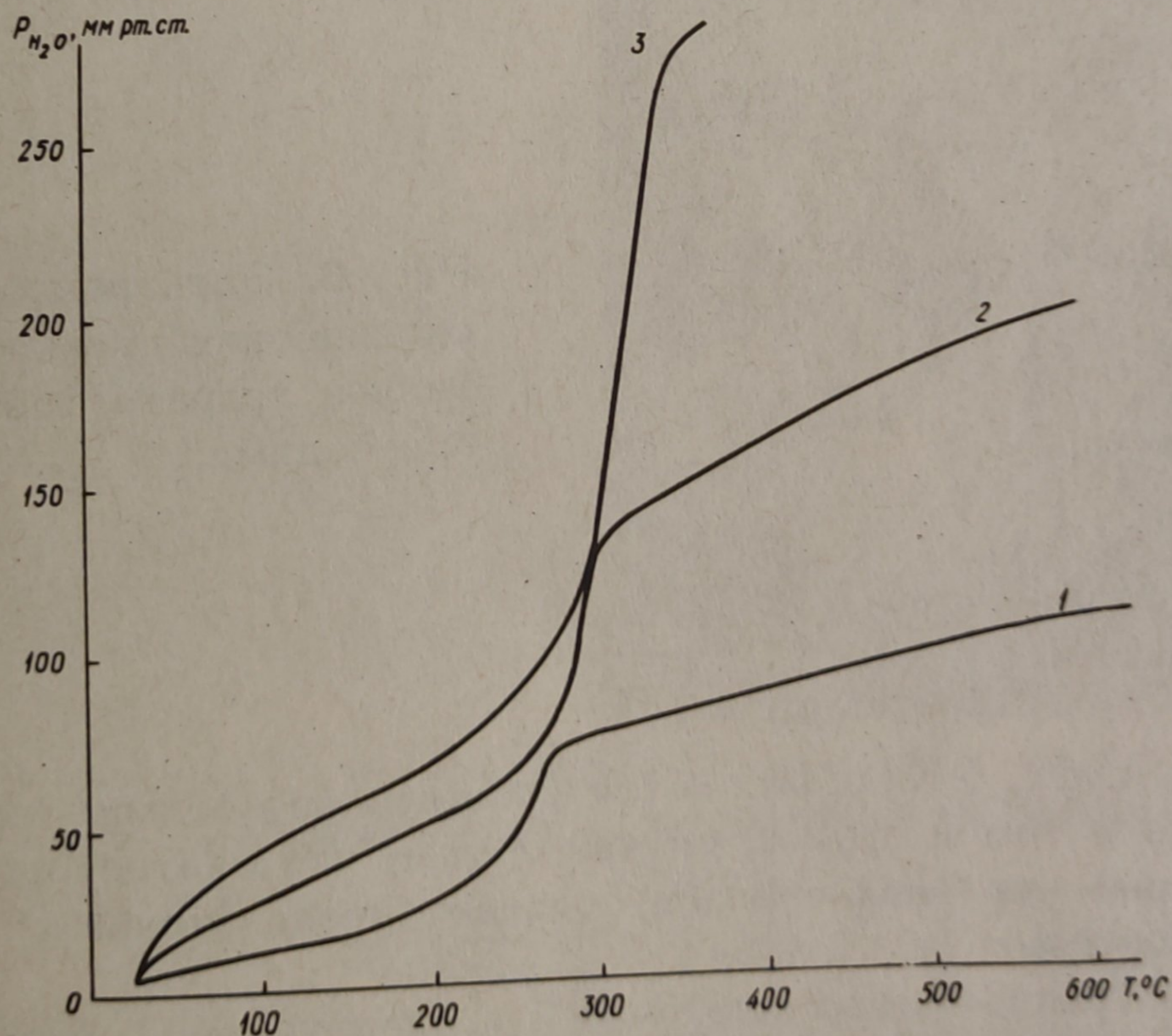


Рис. 2. Зависимость давления пара воды над гидратом фосфата празеодима от температуры (номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 3).

Таблица 4. Межплоскостные расстояния и интенсивности соответствующих линий на рентгенограмме фосфата празеодима

2θ	d	I / I_0	2θ	d	I / I_0
$21^{\circ}20'$	5,22	5	$46^{\circ}50'$	2,43	10
$23^{\circ}15'$	4,74	10	$52^{\circ}35'$	2,18	15
$24^{\circ}00'$	4,65	10	$53^{\circ}50'$	2,14	20
$26^{\circ}50'$	4,17	20	$54^{\circ}65'$	2,12	20
$32^{\circ}00'$	3,51	15	$59^{\circ}10'$	1,96	25
$34^{\circ}00'$	3,30	70	$61^{\circ}30'$	1,90	10
$36^{\circ}25'$	3,10	100	$62^{\circ}25'$	1,86	20
$37^{\circ}50'$	2,98	15	$65^{\circ}20'$	1,79	10
$39^{\circ}35'$	2,85	60	$66^{\circ}55'$	1,75	15
$43^{\circ}50'$	2,63	10	$67^{\circ}50'$	1,74	15



Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок кристаллов гидрата фосфата празеодима.

2 моль воды. Это объясняется разными способами получения фосфата в том и другом случае и тем, что синтезированный в различных условиях образец обладает неодинаковой степенью дисперсности.

Электронно-микроскопическим исследованием кристаллогидрата фосфата празеодима, полученного по методу [9], установлен мелкодисперсный характер этого гидрата. Кристаллы его представляют собой вытянутые призмы длиной 0,2 мк с поперечным сечением 0,02 мк (см. рис. 3). Гидрат фосфата празео-

дима, синтезированный в калориметрической ячейке по реакции (1), получается в рентгеноаморфном, т.е. гораздо более мелкодисперсном, состоянии. В этом случае количество адсорбированной воды должно быть, вероятно, больше за счет более развитой поверхности, чем в кристаллогидрате, полученном по методу [9]. Учитывая разные состояния гидратов фосфата празеодима, полученных двумя способами, и, очевидно, неодинаковый характер воды в этих гидратах, результаты тензиметрического исследования $\text{PrPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ нельзя использовать для расчета теплоты образования безводного фосфата празеодима, исходя из теплоты образования гидрата, определенной калориметрически.

В связи с этим для расчета теплоты образования безводного фосфата празеодима нами был использован метод, основанный на определении теплоты растворения труднорастворимой соли. Из величины растворимости PrPO_4 в соляной кислоте ($\text{pH}=2$), равной $3,73 \cdot 10^{-4}$ моль/л [12], по известной методике [13] с учетом констант диссоциации фосфорной кислоты по всем трем ступеням было рассчитано произведение растворимости этой соли: $\text{PrPO}_4 = 5,5 \cdot 10^{-23}$. Исходя из этой величины по формуле $\Delta G_p^0 = -RT \ln \text{Pr}$ вычислено ΔG_p^0 процесса

растворения (табл. 5). Для расчета остальных термодинамических характеристик процесса растворения и образования фосфата празеодима необходимо знать величину абсолютной энтропии этой соли, по которой в литературе нет никаких данных. Поэтому энтропия PrPO_4 была вычислена нами по аддитивной схеме с ионными инкрементами 14 (см. табл. 5). По известным соотношениям с использованием литературных данных по термодинамическим характеристикам образования ионов в раст-

Таблица 5. Термодинамические характеристики процесса растворения и образования фосфата празеодима

ΔG_p^0 ккал/моль	ΔH_p^0 ккал/моль	ΔS_p^0 э.е.	$\Delta G_f^0 \text{PrPO}_4$ ккал/моль	$\Delta H_f^0 \text{PrPO}_4$ ккал/моль	$S_{\text{PrPO}_4}^0$ э.е.
30,3	-5,3	-119,3	-438,8	-467,9	27,5

воре: $\Delta H_f^0 \{Pr^{3+}\}_{aq} = -167,7$ ккал/моль [8]; $S^0\{Pr^{3+}\}_{aq} = -39,1$ э.е. [15]; $\Delta H_f^0 \{PO_4^{3-}\}_{aq} = -305,3$ ккал/г-ион [14] и $S^0\{PO_4^{3-}\}_{aq} = -52,65$ э.е. [14], рассчитаны термодинамические характеристики растворения и образования $PrPO_4$.

Сопоставление полученной таким образом $\Delta H_f^0 PrPO_4$ (табл. 5) с той же величиной из работы [1] обнаруживает различие приблизительно в 6 ккал. Это вызвано тем, что сравнительный расчет $\Delta H_f^0 PrPO_4$ проведен авторами [1], основываясь на величинах, полученных исходя из значения $\Delta H_f^0 \{Pr^{3+}\}_{aq} = -172,7$ ккал/моль [16]. Между тем в более поздних исследованиях [8, 17] было показано, что это значение, очевидно, является завышенным (по абсолютной величине) на 5 - 8 ккал. В связи с этим можно сказать, что величина $\Delta H_f^0 PrPO_4$, полученная на основе данных [8] (табл. 5), является, очевидно, более достоверной.

Л и т е р а т у р а

1. Афанасьев Д.А., Старостин А.Д. "Изв. СО АН СССР. Сер. хим.", № 12, 104 (1967).
2. Глыбин В.П., Добротин Р.Б. ЖНХ, 16, 2640 (1971).
3. Körbl J., Příbil A. Emr. chem. listy, 50, 1440 (1956).
4. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты. Под ред. И.Б. Мойшес, В.А. Ершова. Л., 1968.
5. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия, ч. 1. М., 1964.
6. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., 1968.
7. Справочник химика, т. 3, М., 1965.
8. Spedding T.H., Flynn J. L. J. Amer. Chem. Soc., 76, 1474 (1954).
9. Weave W. Analyt. Chem., 26, 476 (1954).
10. Новиков Г.И., Суворов А.В. "Зав. лаб.", 9, 750 (1959).
11. Schwarz H. Z. anorg. allg. Chemie, 323 (1963).
12. Васильев Г.И., Рублев Б.А., Серебренников В.В. Тр. Томск. ун-та. Сер. хим., 185, 55 - 58 (1963).
13. Жаровский Ф.Т. Тр. комис. по аналит. хим., 3, 101 (1951).
14. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., 1971.
15. Крестов Г.А. Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов. М., 1972.
16. Bommer H., Nohman E. Z. anorg. Chem., 248, 373 (1941).
17. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М., 1972.