

Л. А. Маринова, П. К. Рудько, 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 $\text{GdPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

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-

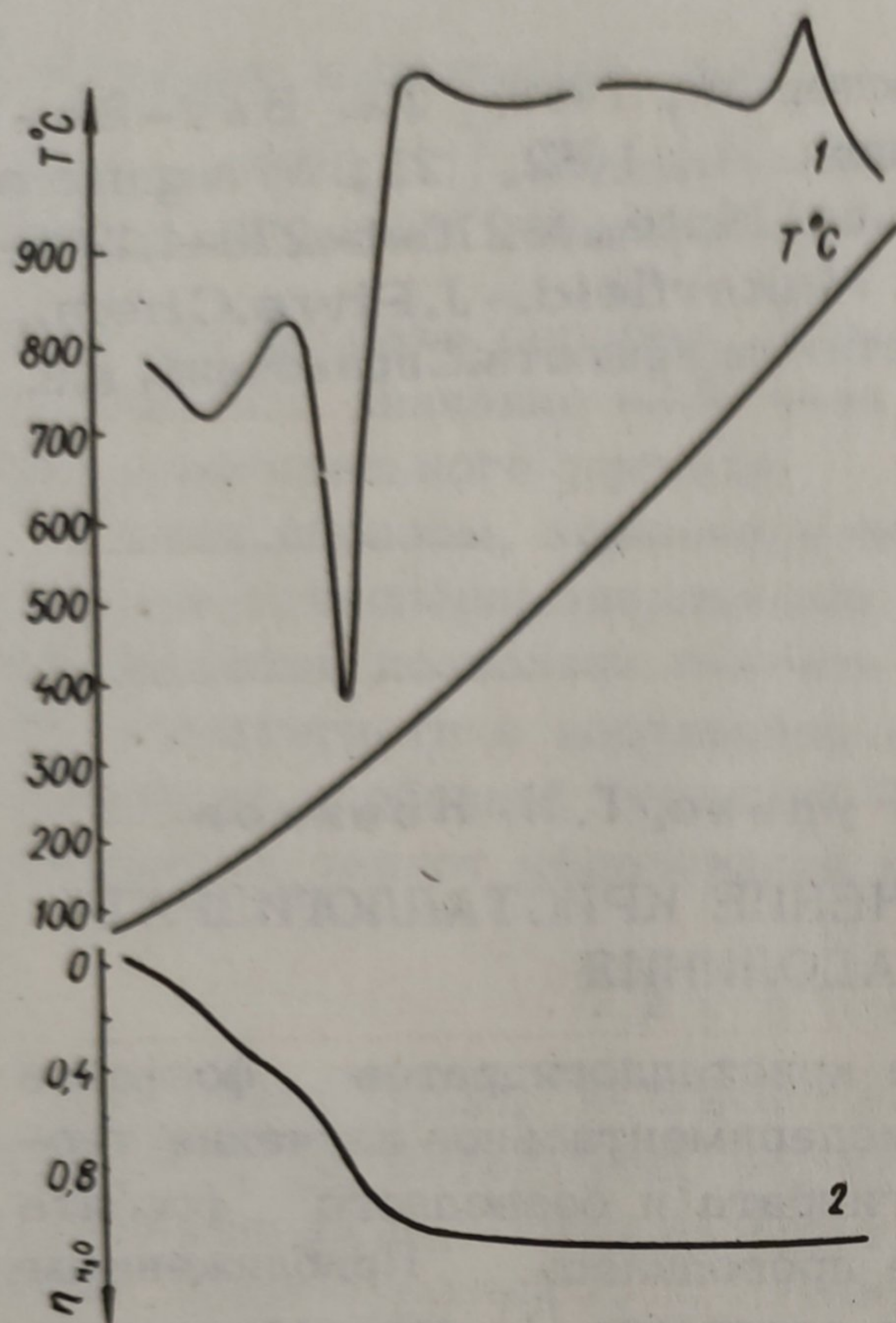


Рис. 1. Кривые ДТА (1) и ТГ (2), полученные в процессе обезвоживания $GdPO_4 \cdot 0,5H_2O$.

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
v, мл	12,38	10,86	10,89	13,65
T°, C	$n H_2O$, моль (на 1 г/моль гидрата)			
20--190°	0,93	0,87	0,25*	0,36*
190--250°	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.

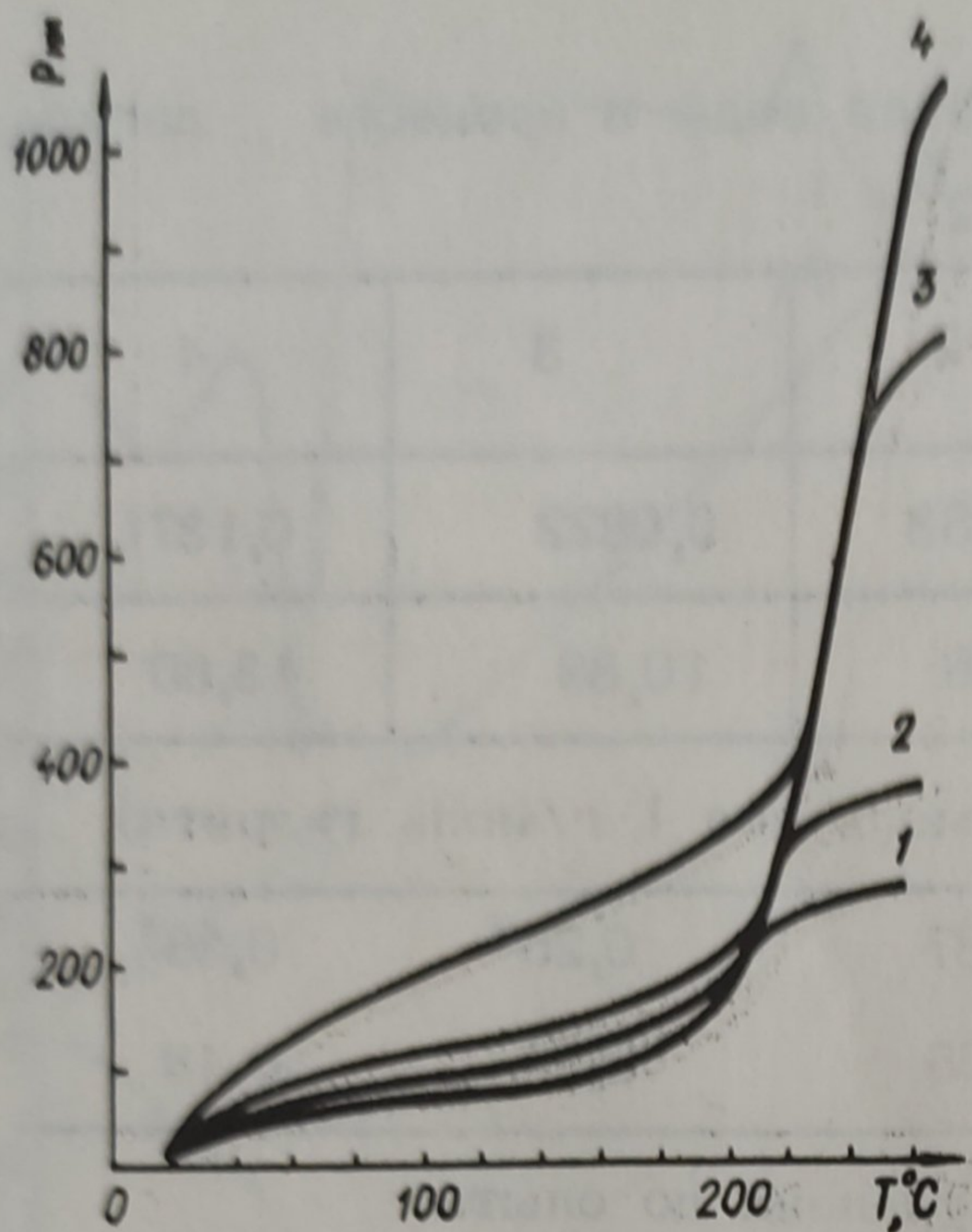
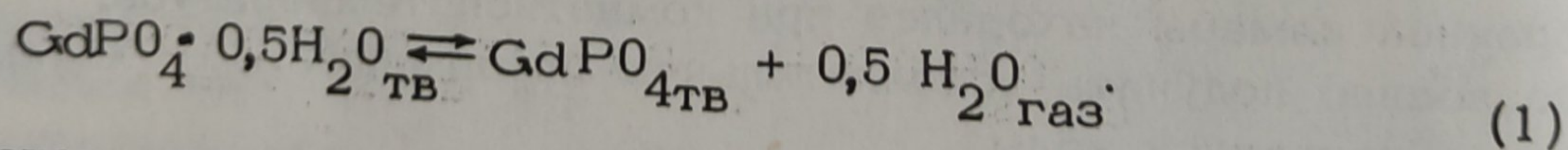


Рис. 2. Зависимость давления пара воды от температуры над $GdPO_4 \cdot 0,5H_2O$ (кривые 1 -- 4 получены в опытах с разными величинами навесок гидрата и объемов мембранных камер).

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



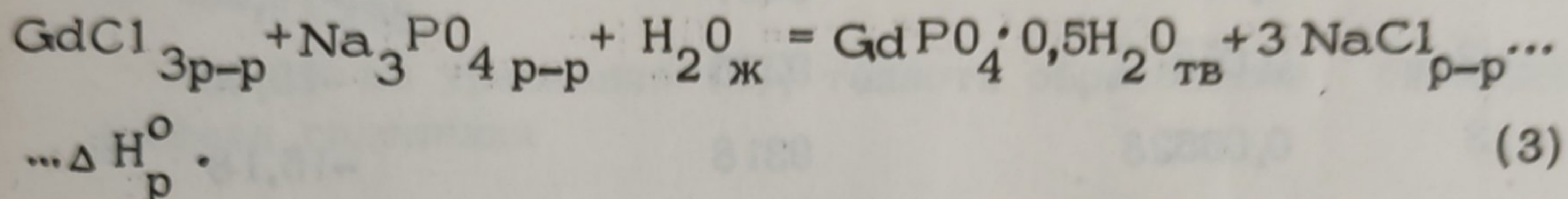
На основании экспериментальных данных получена логарифмическая зависимость давления пара от обратной температуры для этого процесса:

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

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 $-41,72$ ккал [7] и $\Delta H_{f, 298}^{\circ} \text{GdCl}_3_{\text{тв}} = -240,09$ ккал [8];

$$\Delta H_{f, 298}^{\circ} \text{NaCl} \cdot 2960\text{H}_2\text{O} = -97,14 \text{ ккал (рассчитана из дан-}$$

ных по теплоте растворения хлорида натрия в воде, равной $1,21$ ккал [9] и $\Delta H_{f, 298}^{\circ} \text{NaCl} = -98,35$ 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 $\Delta H_{f, 298}^{\circ} \text{Na}_3\text{PO}_4 = -458,27$ [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
			$\Delta H_m^{\circ} = -15,02 \pm 0,35$

Табл. 3. Экспериментальные данные по определению теплоты реакции (1) ($V_{\text{GdCl}_3 \text{ р-р}} = 160 \text{ мл}, V_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \text{ р-р}} = 5 \text{ мл}$)

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
			$H_{p.c.p}^{\circ} = 2,54 \pm 0,2$

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: $\Delta H_f^{\circ} 298$
 $\text{GdPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = -495,5 \pm 0,8 \text{ ккал/моль.}$

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 $\Delta H_{(1)}^{\circ}$, с достаточной точностью для данного расчета можно принять, что $\Delta H_{(1)T}^{\circ} \approx \Delta H_{(1)298}^{\circ}$.

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

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

откуда

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

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. з. э. в растворе по данным [11], согласно которым $\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{Gd}^{3+}_{\text{р-р}} = -168,8$ 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 $\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{GdPO}_4$.

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.