

в. 9. Минск, 1975. 2. Маринова Л.А., Рудько П.К., Новиков Г.И. Термодинамическое изучение кристаллогидрата фосфата гадолиния. - В сб.: Химия и хим. технология, в.10. Минск, 1976. 3. Тананаев И.В., Петушкова С.М. Изучение взаимодействия хлорида гадолиния с ортофосфат-ионами в водном растворе при 25°С. - ЖНХ, 1967, 12, в. 1. 4. Новиков Г. И., Суворов А.В. Мембранный нуль-манометр для измерения давления паров в широком интервале температур. - Заводск. лабор., 1959, 25, № 6, 750. 5. Кузнецов В.Г., Петушкова С.М., Тананаев И.В. Рентгенографическое исследование фосфатов гадолиния. - Ж.структ.хим., 1964, 5, № 3.

В.Н. Яглов, П.К. Рудько,
Л.А. Бондарь, С.В. Герасименко

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОГИДРАТА И БЕЗВОДНОГО ФОСФАТА ТЕРБИЯ

Имеющиеся в литературе сведения о теплоте образования фосфата тербия, полученные методами приближенного расчета [1, 2] и на основе масс-спектральных данных [3], очень противоречивы. Величины теплот образования $TbPO_4$, по данным разных авторов, различаются на 30 ккал.

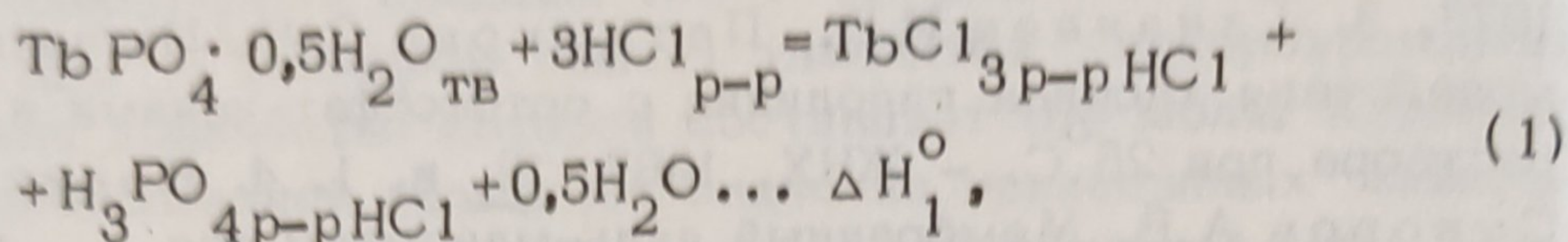
Поэтому, на наш взгляд, чрезвычайно полезным является калориметрическое исследование фосфата тербия, не проводившееся до сих пор и позволяющее определить теплоту образования на основании прямых экспериментальных данных.

Данная работа посвящена термодинамическому изучению кристаллогидрата фосфата тербия и процесса его термической дегидратации. Из экспериментальных данных рассчитана теплота образования безводного $TbPO_4$.

Кристаллогидрат фосфата тербия синтезировался по методу [4] осаждением из раствора хлорида тербия ортофосфорной кислотой при $pH=4$ и температуре 50°С. Химический анализ на содержание тербия и фосфора, а также тензиметрическое определение количества гидратной воды показали, что состав образца соответствует формуле $TbPO_4 \cdot 0,5H_2O$.

Термохимические исследования проводились в калориметре растворения с изотермической оболочкой ($t = 25 \pm 0,007^\circ C$) [5]. Калориметр предварительно проверялся по теплоте растворения хлористого калия. Общая систематическая погрешность измерений составляла около 0,5% от измеряемой величины эффекта.

Основной термохимической реакцией была выбрана следующая:



откуда

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^{\circ} \text{TbPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}} = \Delta H_{f,298}^{\circ} \text{TbCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{\text{р-р}} + \\ + \Delta H_{f,298}^{\circ} \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ р-р} + 0,5 \Delta H_{f,298}^{\circ} \text{H}_2\text{O} - \\ - 3\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{HCl}_{\text{р-р}} - \Delta H_1^{\circ}. \end{aligned} \quad (2)$$

Растворение кристаллогидрата проводилось в растворе соляной кислоты, теплота образования которого $\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{HCl} \cdot 236\text{H}_2\text{O} = -39,75$ ккал [6]. Теплота реакции (1) приведена в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные по определению теплоты реакции (1)

Номер опыта	Навеска $\text{TbPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O},$ г	Постоянная калориметра, кал/ом	$-\Delta H_1^{\circ},$ ккал
1	0,3392	0,0533	5,5
2	0,2440	0,0494	5,8
3	0,2744	0,0520	5,6

Среднее: $-5,6 \pm 0,3$ ккал

Предварительно проведенное исследование по разбавлению раствора хлорида тербия (5 мл) в растворе соляной кислоты: $\text{HCl} \cdot 236 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (170 мл) показало, что величина теплого эффекта комплексообразования хлорида тербия с соляной кислотой находится в пределах ошибки эксперимента и, следовательно, может не учитываться. Поэтому теплота образования хлорида тербия в растворе соляной кислоты равна теплоте образования хлорида тербия в водном растворе.

Таким образом, $\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{TbCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{\text{р-р}} = \Delta H_{f,298}^{\circ} \text{TbCl}_3 \cdot 8500\text{H}_2\text{O} = -282,5$ ккал/моль [14].

Для определения теплоты образования ортофосфорной кислоты в растворе соляной дополнительно измерялся тепловой эффект смешения и растворения ортофосфорной кислоты ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,628\text{H}_2\text{O}$) в соляной кислоте. Полученный тепловой эффект в пределах ошибки эксперимента оказался равным нулю. Поэтому теплота образования раствора ортофосфорной кислоты в HCl будет равна [7]:

$$\Delta H_f^{\circ} \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ p-p HCl} = \Delta H_f^{\circ} \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,628 \cdot \text{H}_2\text{O} = -305,9 \text{ ккал/моль [8].}$$

Исходя из полученных и литературных данных, рассчитана теплота образования кристаллогидрата ортофосфата тербия:

$$\Delta H_f^{\circ} \text{TbPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = -497,7 \text{ ккал/моль.}$$

Для определения из этой величины теплоты образования безводного фосфата тербия необходимо знать энтальпию дегидратации этого гидрата. С этой целью было проведено термодинамическое исследование процесса дегидратации $\text{TbPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, которое представляет и самостоятельный интерес в плане изучения условий получения безводного фосфата тербия.

Исследование проводилось статическим тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром [9], что позволило установить температурную зависимость равновесного давления пара воды над гидратом фосфата тербия. Количество

Таблица 2. Количество выделившейся воды в процессе дегидратации $\text{TbPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Номер кривой (рис.1)	m, г	V, мл	n H ₂ O, моль	
			20 - 190°C	190 - 240°C
1	0,0425	20,35	0,16*	0,46
2	0,0490	13,30	0,36	0,54
3	0,1422	18,98	0,05*	0,52
4	0,0967	13,71	0,29	0,48

* Часть адсорбированной воды удалена до опыта в процессе эвакуации воздуха из мембранной камеры.

молей выделившейся воды (n_{H_2O}) рассчитывалось по уравнению Менделеева - Клапейрона. Результаты эксперимента для четырех опытов с разными величинами навесок гидрата (m) и объемов мембранных камер (V) представлены в табл. 2 и на рис. 1.

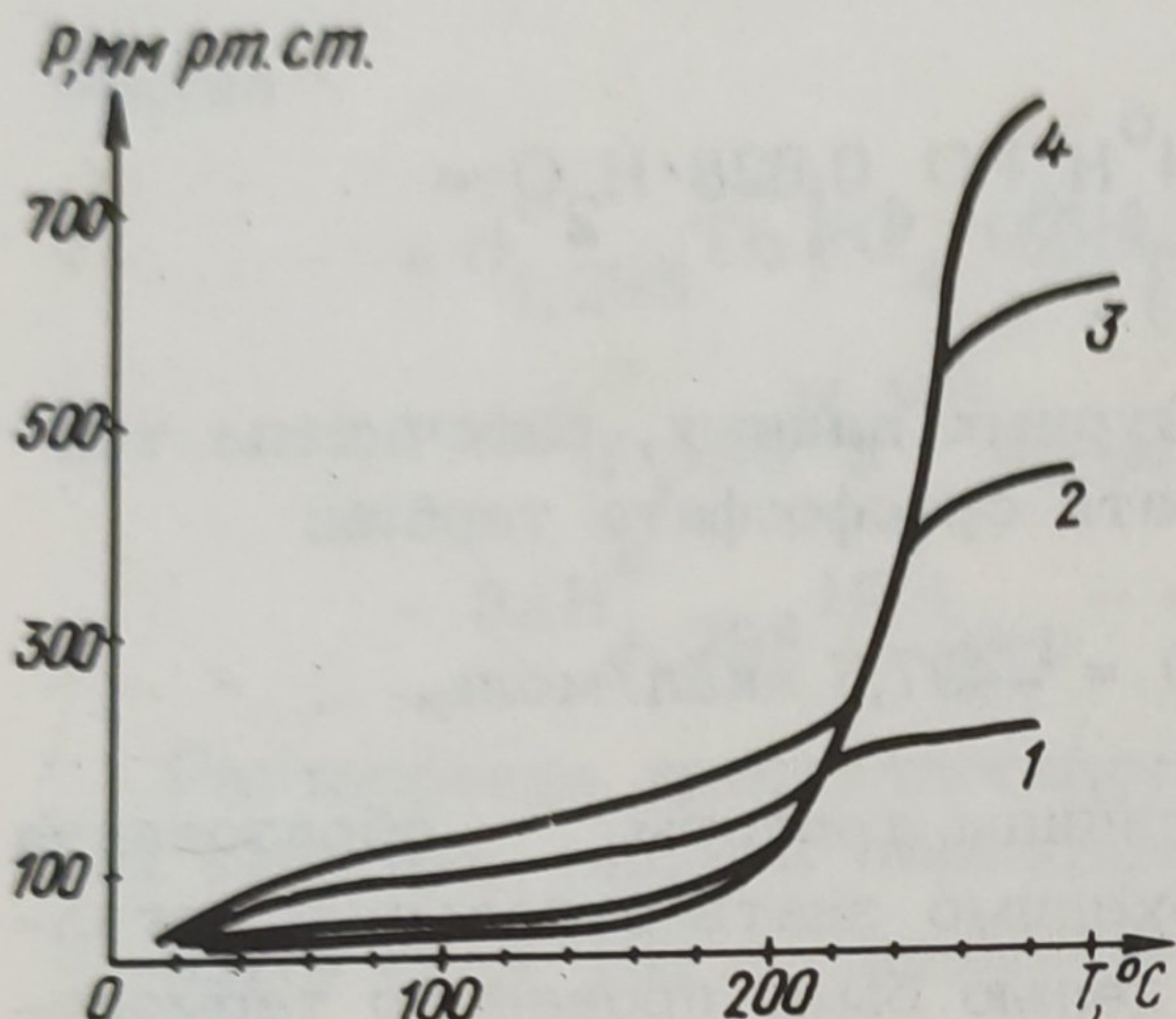
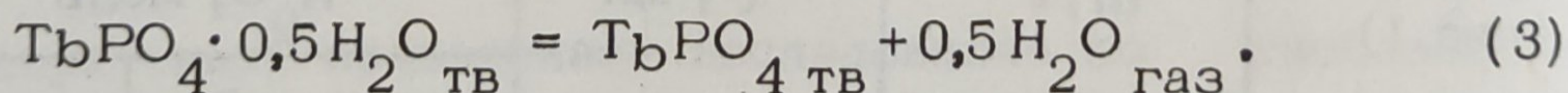


Рис. 1. Зависимость давления пара воды от температуры над кристаллогидратом $TbPO_4 \cdot 0,5H_2O$ (кривые 1-4 получены для разных соотношений $\frac{m}{V}$ (см. табл. 2)).

На рис. 1 приведены кривые зависимости давления пара воды над гидратом фосфата тербия от температуры. Ход процесса дегидратации $TbPO_4 \cdot 0,5H_2O$ аналогичен ходу тех же процессов для $GdPO_4 \cdot 0,5H_2O$ и $DyPO_4 \cdot 0,5H_2O$ [10]. Однако давление пара воды при одинаковой температуре для этих гидратов различно. До температуры в среднем $190^\circ C$ (в зависимости от соотношения m/V в каждом опыте) удаляется адсорбированная вода (см. рис. 1). Выделение 0,5 моля гидратной воды происходит в одну стадию в сравнительно узком температурном интервале - $190 - 240^\circ C$:



Этому процессу соответствует экспоненциальная зависимость давления пара от температуры.

Для расчета термодинамических характеристик реакции (3) экспериментальные данные представлены в виде логарифмической зависимости давления пара от обратной температуры:

$$\lg P_{мм} = 9,97 - \frac{3800}{T} \quad (4)$$

Исходя из этого уравнения, рассчитаны энтальпия и энтропия процесса дегидратации $TbPO_4 \cdot 0,5H_2O$:

$$\Delta H_{T(3)}^{\circ} = 8,8 \pm 0,3 \text{ ккал}; \quad \Delta S_{T(3)}^{\circ} = 16,2 \pm 0,5 \text{ э.е.}$$

Как показали результаты рентгенографического исследования, в процессе дегидратации не происходит изменения кристаллической решетки исходного гидрата. Однако безводный фосфат тербия, так же как и фосфаты гадолиния и диспрозия [10], может существовать в виде двух полиморфных модификаций. Переход низкотемпературной гексагональной модификации в высокотемпературную моноклинную происходит, по данным проведенных дифференциально-термического (рис. 2) и рентгеногра-

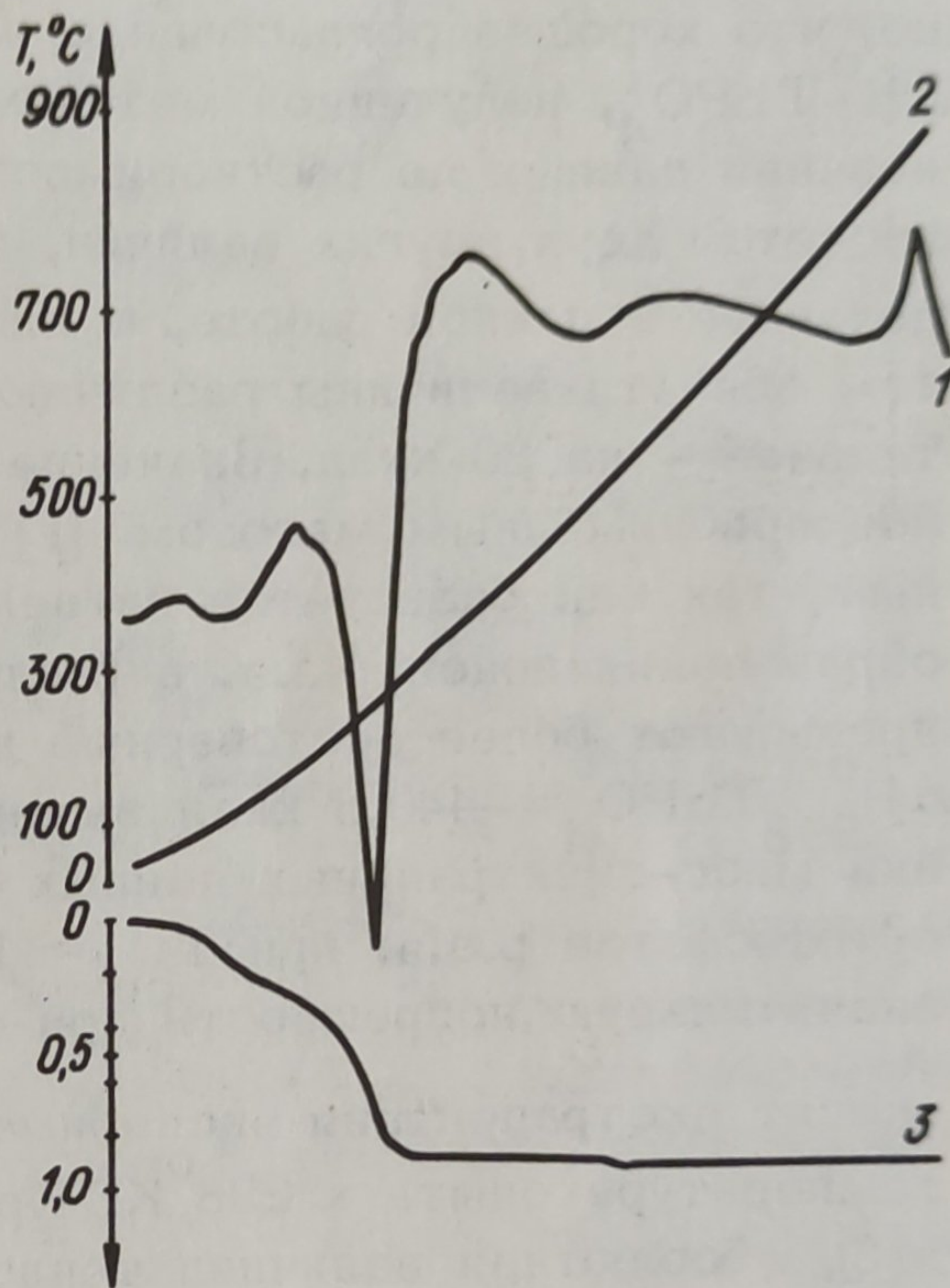


Рис. 2. Кривые ДТА (1), изменения температуры (2) и ТГ (3), полученные в процессе обезвоживания $TbPO_4 \cdot 0,5H_2O$.

фического анализом, при $850^{\circ}C$. Таким образом, расчет теплоты образования безводного фосфата тербия на основании полученных экспериментальных данных дает величину ΔH_f° для низкотемпературной модификации $TbPO_4$.

На основании уравнения (3) теплота образования безводного фосфата тербия:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} TbPO_4_{ТВ} = \Delta H_{f,298}^{\circ} TbPO_4 \cdot 0,5H_2O + \Delta H_{298(3)}^{\circ} - 0,5 \Delta H_{f,298}^{\circ} H_2O_{газ} \quad (5)$$

Поскольку теплоемкость гидрата и безводного фосфата тербия неизвестны, а учет изменения теплоемкости воды при переходе из конденсированного состояния в пар вносит лишь небольшую поправку в значение $\Delta H_{(3)}^{\circ}$, с достаточной точностью для данного расчета можно принять, что $\Delta H_{T(3)}^{\circ} \approx \Delta H_{298(3)}^{\circ}$.

Таким образом, с использованием полученных экспериментальных данных из уравнения (4) $\Delta H_{f298}^{\circ} \text{TbPO}_4 = -460 \pm 0,9$ ккал.

При сопоставлении этой величины с соответствующими литературными значениями теплот образования фосфата тербия (-480 ккал [1]; -460 ккал [2] и $-449,3 \pm 4,7$ ккал [3]) видно, что хорошее согласование наблюдается только с величиной $\Delta H_{f}^{\circ} \text{TbPO}_4$, полученной методом приближенного расчета на основании данных по растворимости фосфатов р.з.э. [2]. Что же касается двух других величин, то значение $\Delta H_{f}^{\circ} \text{TbPO}_4$, определенное в данной работе, с ними не согласуется, вместе с тем обе эти величины различаются между собой еще значительнее - на 30 ккал. Значение $\Delta H_{f}^{\circ} = -480$ ккал, рассчитанное приближенным методом [1], является, вероятно, завышенным, так как базируется на величинах, полученных из теплот образования ионов р.з.э. в растворе, которые, по данным [11], превышают более достоверные величины на 5 - 8 ккал; $\Delta H_{298}^{\circ} \text{TbPO}_4 = -449,3$ ккал вычислена авторами [3] на основании масс-спектральных данных по термической диссоциации ортофосфатов р.з.э. при $T_{\text{ср}} = 1750^{\circ} \text{K}$. Поэтому очевидно, что значительную погрешность при определении стандартной ΔH_{298}° вносит экстраполяция экспериментальных значений ΔH_{T}° при температуре опыта к 298°K . Кроме того, по данным авторов [1] и [3], абсолютная величина теплот образования фосфатов увеличивается в ряду р.з.э. с ростом порядкового номера элемента. Это противоречит установленной закономерности, согласно которой абсолютные величины теплот образования хлоридов [11], нитратов [12], сульфатов, селенатов и теллуридов [13], фосфатов [2] редкоземельных элементов уменьшаются с увеличением порядкового номера элемента.

Хорошее согласование экспериментального значения $\Delta H_{f}^{\circ} \text{TbPO}_4$ с величиной, полученной из данных по растворимости фосфатов [2], свидетельствует о пригодности указанного метода расчета для определения теплот образования фосфатов р.з.э. Это подтверждается также и соблюдением общей закономерности - уменьшения $[\Delta H_{f}^{\circ}]$ в ряду фосфатов р.з.э. [2].

Л и т е р а т у р а

1. Орловский В.П. и др. Газотранспортные реакции некоторых ортофосфатов редкоземельных элементов. - "Неорганические материалы", 1971, 7, №6. ✓
2. Маринова Л.А. и др. Термодинамические характеристики фосфатов редкоземельных элементов. - Тез. докл. конф. по исслед. в области химии редкоземельных элементов. Саратов, 1975. 3. ✓
3. Ратьковский И.А., Ашуйко В.А. Расчет термодинамических характеристик ортофосфатов р.з.э. на основе масс-спектральных данных. - Тез. докл. конф. по исследованиям в области химии редкоземельных элементов. Саратов, 1975. 4.
4. Тананаев И.В., Петушкова С.М. Изучение взаимодействия хлорида гадолиния с ортофосфат-ионами в водном растворе. - ЖНХ, 1967, 12, в. 1. 5. ✓
5. Глыбин В.П. и др. Термохимическое исследование реакций растворения оксихлоридов иттрия в соляной кислоте. - ЖНХ, 1971, 16, № 10, с. 2640. 6.
6. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., 1968. ✓
7. Рудько П.К., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование процесса дегидратации дигидроортофосфата лития. - ЖФХ, 1972, 46, №2, с. 545. 8.
8. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968. 9.
9. Новиков Г.И., Суворов А.В. Мембранный нуль-манометр для измерения давления паров в широком интервале температур. - Заводск.лаб., 1959, 25, №6, 750. ✓
10. Маринова Л.А., Рудько П.К., Новиков Г.И. Термодинамическое изучение кристаллогидрата фосфата гадолиния. -- В сб.: Химия и хим. технология, в. 10. Минск, 1976. 11.
11. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М., 1972. 12.
12. Афанасьев Ю.А., Королева Т.И. Термохимия высших кристаллогидратов нитратов лантаноидов. -- "Изв. Сибирск. отд. АН СССР. Серия хим. наук", 1971, в. 3, № 7. 13.
13. Амосов В.М., Плюшев В.Е. Энтальпии образования сульфатов и селенатов элементов подгруппы скандия и лантаноидов. -- "Изв. вузов". Серия хим. и хим. технолог.", 1968, № 10, с. 1228. 14.
14. Schumm R.H. et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. - Nat. Bur. Stand.