

8. Парфенов В.В., Башкиров Ш.Ш., Валиуллин и др. Электрические и магнитные свойства свинец-замещенных ферриманганитов лантана // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 7. – С. 1272.

9. Горьков Л.П. Решеточные и магнитные эффекты в легированных манганитах // УФН. – 1998. – Т. 168, № 6. – С. 665.

10. Солин Н.И., Наумов С.В., Самохвалов А.А. Межграницные поверхностные явления и микроволновое магнитосопротивление в поликристаллических манганитах лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 6. – С. 899.

11. Нейфельд Э.А., Архипов В.Е., Тумалевич Н.А., Муковский Я.М. Прыжковая полярная проводимость в монокристаллическом $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 74, № 11. – С. 630.

12. Ицкевич Е.С., Крайденев В.Ф. Термо-ЭДС и электросопротивление $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ под гидростатическим давлением // ФТТ.–2001. – Т. 43, № 7. – С. 1220.

13. Михалев К.Н., Лекомцев С.А., Геращенко А.П. и др. Макроскопическое фазовое расслоение в монокристалле $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_3$ по данным ЯМР ^{139}La , ^{55}Mn и магнитной восприимчивости // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 72, № 12. – С. 867.

14. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Машкауцан В.В. и др. Гигантский температурный гистерезис скорости звука и внутреннего трения в монокристалле $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ // ФТТ. – 2001. – Т. 74, № 3. – С. 482.

15. Mott N.F., Davis E.A. Electron processes in non-crystalline materials. Oxford: Claredon Press, 1979.

УДК 536.7

И.М. Жарский, профессор; А.И. Волков, доцент; О.Н. Комшилова, доцент

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Established experimentally heat of formation for scandium phosphate and other phosphates d-elements.

Имеющиеся в литературе данные показывают, что для фосфатов редкоземельных элементов в качестве растворителя используется концентрированная соляная кислота или другие минеральные кислоты [1–3].

Нами проведено изучение растворимости в модельной системе на основе фосфата скандия.

Экспериментальные исследования показали, что равновесие между твердой фазой и раствором достигается по истечении 120–140 ч.

Результаты анализа на содержание скандия и фосфора (в форме P_2O_5) в соляной кислоте приведены в табл. 1.

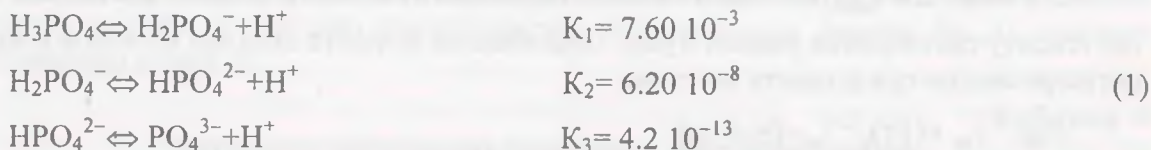
Таблица 1

Растворимость ScPO_4 в растворе HCl

2 М HCl		4 М HCl	
$C_{\text{Sc}^{3+}}$ моль/л	$C_{\text{PO}_4^{3-}}$ моль/л	$C_{\text{Sc}^{3+}}$ моль/л	$C_{\text{PO}_4^{3-}}$ моль/л
0.0008	0.0150	0.0016	0.0211

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в растворе существует нестехиометрическое соотношение между ионами Sc^{3+} и PO_4^{3-} : ионов Sc^{3+} значительно меньше, чем брутто-количества фосфатных форм. Это может быть связано с образованием хлоридных комплексов скандия, литературные данные по которым отсутствуют, но существование которых можно предположить в связи с обнаружением подобных комплексов у аналога скандия – иттрия.

Расчет величины произведения растворимости ScPO_4 осуществлялся с учетом всех возможных фосфатных форм в растворе, которые связаны между собой равновесиями:



Используя величины констант диссоциации этих процессов и зная pH раствора, можно определить концентрацию фосфат-иона:

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = K_1 K_2 K_3 / (C_{\text{H}^+}^3 + C_{\text{H}^+}^2 K_1 + C_{\text{H}^+} K_1 K_2 + K_1 K_2 K_3) C_0, \quad (2)$$

где C_0 – брутто-концентрация фосфорной кислоты.

В данном случае $K_1 K_2 K_3 + C_{\text{H}^+} K_1 K_2 \ll C_{\text{H}^+}^2 K_1 + C_{\text{H}^+}^3$, и поэтому этими слагаемыми можно пренебречь без заметного влияния на результат вычислений. Тогда

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = K_1 K_2 K_3 / (C_{\text{H}^+}^3 + C_{\text{H}^+}^2 K_1) C_0. \quad (3)$$

Результаты расчета концентрации фосфат-ионов приведены в табл. 2.

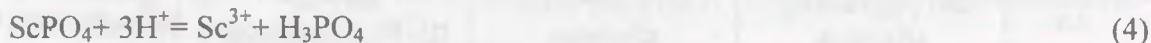
Расхождения в значениях ПР для разных величин pH незначительны и позволяют получить величину произведения ПР $\text{ScPO}_4 = 1.1 \cdot 10^{-27}$.

Таблица 2

Произведение растворимости

C_{HCl}	$C_{\text{PO}_4^{3-}}$	ПР ScPO_4
2М	$0.2 \cdot 10^{-23}$	$1.63 \cdot 10^{-27}$
4М	$0.03 \cdot 10^{-23}$	$0.56 \cdot 10^{-27}$

Следует отметить, что близкое значение произведения растворимости ScPO_4 получается, если исходить из предположения, что в растворах с такой большой концентрацией ионов водорода почти вся фосфорная кислота находится в недиссоциированном состоянии. Тогда процесс растворения ScPO_4 можно изобразить следующим образом:



Константу равновесия этого процесса можно записать в форме

$$K = C_{\text{Sc}^{3+}} (C_{\text{H}_3\text{PO}_4} / C_{\text{H}^+}^3) \cdot (C_{\text{PO}_4^{3-}} / C_{\text{PO}_4^{3-}}) = \text{ПР}_{\text{ScPO}_4} / K_{\text{H}_3\text{PO}_4}. \quad (5)$$

Отсюда

$$\text{ПР}_{\text{ScPO}_4} = K \cdot K_{\text{H}_3\text{PO}_4}. \quad (6)$$

Константу равновесия K этого процесса можно вычислить из экспериментальных значений концентрации иона скандия и брутто-концентрации фосфорной кислоты с использованием значений констант диссоциации фосфорной кислоты по трем ступеням. Вычисленное таким образом произведение растворимости

$$ПР_{ScPO_4} = 3.8 \cdot 10^{-27}$$

хорошо согласуется с расчетными данными (табл. 2).

Исследовались три метода приближенного расчета.

1. Расчет $\Delta H^0_{ScPO_4}$ исходя из теплот образования ионов в водных растворах, полагая теплоту растворения равной нулю. Образование фосфата скандия из ионов в водном растворе можно представить по схеме



Растворение фосфатов типа $LnPO_4$ сопровождается небольшим тепловым эффектом, поэтому в первом приближении им можно пренебречь и оценить теплоту образования $ScPO_4$ из уравнения

$$\Delta H^0_{ScPO_4} = \Delta H^0_{\{Sc^{3+}\}} + \Delta H^0_{\{PO_4^{3-}\}}$$

Известны следующие табличные значения:

$$\{Sc^{3+}\}_{aq}: \quad \Delta H^0_{298} = -622.6 \text{ Кдж/моль};$$

$$\{PO_4^{3-}\}_{aq}: \quad \Delta H^0_{298} = -1284.1 \text{ Кдж/моль}.$$

Отсюда, согласно принятой схеме, $\Delta H^0_{298}[ScPO_4] = -1907,9 \text{ кДж/моль}$.

2. Расчет $\Delta H^0_{298} ScPO_4$ по реакции образования из оксидов, предполагая, что тепловой эффект является постоянным для сходных соединений.

Тепловой эффект процесса



в первом приближении величина постоянная для ряда лантаноидов. Исходя из литературных данных по теплотам образования фосфатов некоторых редкоземельных элементов (см. табл. 3) рассчитано среднее значение теплового эффекта этой реакции:

$$\Delta H^0_{cp} = -317,3 \text{ кДж}.$$

Таблица 3

Энтальпии образования оксидов и фосфатов некоторых редкоземельных металлов

Ln	$\Delta H^0_{f, 298}[Ln_2O_3]$, кДж/моль	$\Delta H^0_{f, 298}[P_2O_5]$, кДж/моль	$\Delta H^0_{f, 298}$ [LnPO ₄], кДж/моль	ΔH^0_{298} реакции, кДж
La	-1793.3 [1]	-1491.6 [1]	-1953.9*	-311.3
Ce	-1797.4 [1]	-1491.6 [1]	-1943.5 [1]	-299.2
Sm	-1815.9 [1]	-1491.6 [1]	-1979	-325.1
Nd	-1807.5 [1]	-1491.6 [1]	-1983.2	-333.5

* Рассчитанное из уравнения $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ по значению $\Delta G^0_{298} = -1836.8 \text{ кДж/моль}$.

Теплоту образования ScPO_4 можно вычислить из уравнения баланса:

$$\Delta H^0_{[\text{ScPO}_4]} = \Delta H^0_{\text{реакции}} + 1/2 \Delta H^0_{[\text{Sc}_2\text{O}_3]} + 1/2 \Delta H^0_{[\text{P}_2\text{O}_5]} \quad (9)$$

С учетом среднего теплового эффекта реакции (8) находим

$$\Delta H^0_{[\text{ScPO}_4]} = -2000 \text{ кДж/моль.}$$

3. Расчет теплоты образования ScPO_4 путем сравнения теплот образования в сходных рядах соединений.

Для обнаружения корреляции между теплотами образования в сходных рядах соединений скандия и лантана использовались литературные данные [4, 5], которые представлены в табл. 4.

Таблица 4
Энтальпии образования соединений лантана и скандия

	Me_2O_3	$\text{Me}(\text{OH})_3$	MeCl_3	MeI_3	MeBr_3	MeF_3
La	-1793.3	-1443.5	-1070.7	-656.9	-924.7	-1694.5
Sc	-1870.2	-1372.4	-942.2	-535.6	-711.3	-1548.1

Зависимость между теплотами образования соединений скандия и лантана может быть представлена аналитически в виде уравнения

$$\Delta H_{\text{of, Sc}} = 1,011 \Delta H_{\text{of, La}} - 16. \quad (10)$$

Исходя из этой зависимости может быть вычислена $\Delta H^0_{[\text{ScPO}_4]}$ по известному значению $\Delta H^0_{[\text{LaPO}_4]}$.

Из полученного значения $\Delta H^0_{[\text{ScPO}_4]} = -1887 \text{ кДж/моль}$ может быть рассчитана теплота образования гидрата с использованием значения теплоты дегидратации $\Delta H^0_{298} = 143.9 \text{ кДж}$, полученного тензиметрическим методом:

$$\Delta H^0_{[\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]} = -2514.6 \text{ кДж/моль.}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев А.Д., Старостин А.Д. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. -1967. - № 10. - С. 12.
2. Тананаев И.В., Васильева В.И. // Журн. неорг. химии. -1968. -№ 8. -С. 1070.
3. Чухланцев В.Г., Аламовская К.В. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. -1961. - № 4. - С. 359.
4. Наумов Н.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.А. Справочник термодинамических величин. -М.: Атомиздат, 1971.
5. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. -М.: Химия, 1968.