

Глушко, М., 1965. 8. Термические константы веществ. Справочник, в. 4, ч. 1. Под ред. В.П. Глушко, М., 1972. 9. Термические константы веществ. Справочник, в. 3. Под ред. В.П. Глушко. М., 1968. 10. Волков А.И., Яглов В.Н. У1 Всесоюзн. конф. по calorиметрии. (Расш. тез. докл.). Тбилиси, 1973, с. 75.

А.И. Волков, В.Н. Яглов,
В.П. Глыбин, Л.А. Маринова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТОВ СКАНДИЯ

Цель настоящей работы – продолжение термохимического исследования фосфатов элементов первой вставной декады, а именно: фосфатов скандия и их кристаллогидратов. Прямых calorиметрических исследований ортофосфатов скандия нами в литературе не найдено.

Безводный ScCl_3 был получен из Sc_2O_3 (марки "х.ч.") по методике [1]. Так как при этих условиях не достигается полное хлорирование окиси скандия, то полученный продукт растворяли в воде, фильтровали и из раствора осаждали оксалат скандия [2]. Последний хлорируется легче, чем Sc_2O_3 . Продукт, полученный хлорированием оксалата при 750°C в течение 48 ч, перегоняли дополнительно в вакууме.

Кристаллогидрат ортофосфата скандия $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получали и анализировали по методике [3, 4]. Безводный аморфный ортофосфат скандия получали из $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагреванием при 375°C в течение 48 ч в вакууме. Аморфный гидрат $\text{ScPO}_4 \cdot x \cdot 2,4 \text{H}_2\text{O}$ был выделен из раствора при взаимодействии хлорида скандия с двузамещенным фосфатом натрия, осадок высушивался в течение 1 месяца над концентрированной серной кислотой.

Анализ препаратов производили известными методами: скандий определяли ЭДТА с ксиленоловым оранжевым; фосфор – calorиметрически, в виде молибденого комплекса; хлор – весовым способом; воду – титрованием реактивом Фишера в метанольном растворе.

Результаты анализа представлены в табл. 1.

Для определения стандартных энтальпий образования фосфатов скандия была применена методика растворения этих соединений в концентрированной соляной кислоте при 25°C .

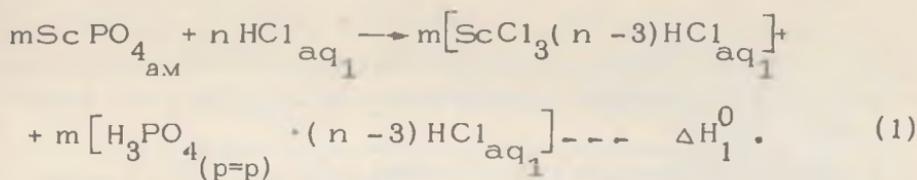
Таблица 1. Результаты химического анализа препаратов скандия

препарат	Содержание, вес %							
	металла		фосфора		хлора		воды	
	ана-лиз	рас-чет	ана-лиз	рас-чет	ана-лиз	рас-чет	ана-лиз	рас-чет
ScCl_3	20,7	29,7	-	-	70,2	70,3	-	-
$\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25,1	25,5	17,7	17,6	-	-	21,0	20,5
ScPO_4	32,0	32,1	22,4	22,1	-	-	-	-
$\text{ScPO}_4 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$	24,1	24,6	17,2	16,9	-	-	23,6	23,6

Некоторые особенности этой методики и конструкция калориметра растворения подробно описаны в [5]. Поэтому мы остановимся на некоторых основных моментах.

В работе использовалась калориметрическая ячейка в виде сосуда Дьюара (200 мл), помещенного в медный защитный чехол. Ячейка снабжалась мешалкой, устройством для раздавливания стеклянных ампул, нагревателем для калибровки калориметра по току, холодильником и термистором марки МХ-168 ($R \approx 100$ ком) в качестве калориметрического термометра. Измерение сопротивления проводили компенсационным методом (мост Р-329 и зеркальный гальванометр М 17/11 в качестве нуль-инструмента). Поправку на теплообмен вычисляли по Ренью—Пфаундлеру. Ячейку погружали в ультратермостат, в котором поддерживалась температура 25°C с точностью $\pm 0,005^\circ\text{C}$. Определение теплового значения калориметра (W) проводилось калибровкой электрическим током дважды: до и после проведения калориметрического опыта. Погрешность такой калибровки не превышала $\pm 0,1\%$. Общая погрешность в определении энтальпий растворения $\pm 0,5\%$.

Безводный фосфат скандия (аморфный). Основная термохимическая реакция, протекающая при растворении фосфата скандия в концентрированной соляной кислоте ($11,6\text{M HCl}$) может быть представлена уравнением



Здесь символами $\text{ScCl}_3 (n-3) \text{HCl}_{\text{aq}_1}$ и $\text{H}_3\text{PO}_{4_{(p=p)}}$ \times $(n-3) \text{HCl}_{\text{aq}_1}$ обозначены конечные состояния продуктов реакции.

Как видно из записанной реакции, для расчета стандартной энтальпии образования ScPO_4 , помимо опытной величины ΔH_1^0 и $\Delta H_{f,298}^0 \text{HCl}_{\text{aq}}$, необходимо знание величин

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ScCl}_3 (n-3) \text{HCl}_{\text{aq}_1} \text{ и } \Delta H_{f,298}^0 \text{H}_3\text{PO}_{4_{(p=p)}} \times (n-3) \text{HCl}_{\text{aq}_1}$$

Получить величину $\Delta H_{f,298}^0 \text{ScCl}_3 (n-3) \text{HCl}_{\text{aq}_1}$ довольно легко. Для этого в нашем случае необходимо измерить теплоту растворения безводного ScCl_3 в соляной кислоте требуемой концентрации в присутствии стехиометрического количества фосфорной кислоты. Так как $\Delta H_{f,298}^0 \text{ScCl}_3$ известна, то вывод конечного состояния по скандию с учетом опытной теплоты растворения не представляет особого труда.

При расчете конечного состояния фосфорной кислоты необходимо принять во внимание по крайней мере два фактора - влияние большого избытка HCl и влияние ScCl_3 , образующегося в результате реакции (1) - на конечное состояние.

Учесть первый фактор можно было бы путем измерения теплоты растворения твердой H_3PO_4 в HCl нашей концентрации. Однако практически осуществить это довольно трудно, так как получение безводной фосфорной кислоты из-за ее склонности к конденсации [6] представляет самостоятельную задачу.

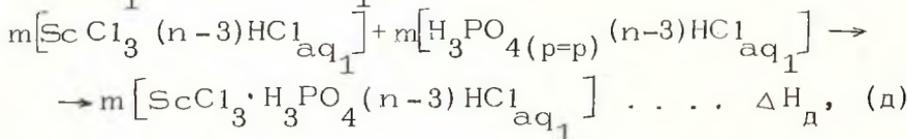
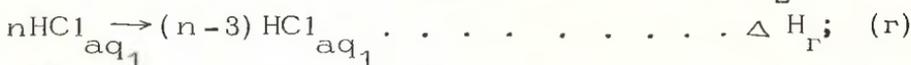
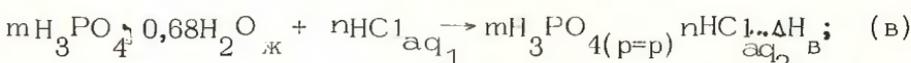
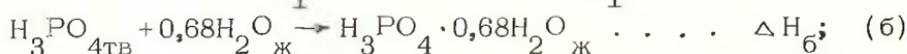
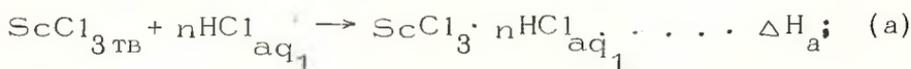
В нашем случае влиянием второго фактора можно пренебречь, ибо он сводится к смещению равновесия реакции (1) в сторону образования фосфата скандия или реакцией комплексобразования при наличии в растворе свободных ионов PO_4^{-3} .

которые в среде 11,6 МНСl практически отсутствуют. Побочное влияние $ScCl_3$ также можно не учитывать ввиду сравнительно небольшого изменения ионной силы раствора за счет внесения ионов Sc^{+3} .

С учетом вышесказанного величину $\Delta H_{f, 298}^0 H_3PO_4 (p=p)$ \times
 $\times (n-3)HCl_{aq1}$ получили следующим путем.

В серии опытов нами была установлена та концентрация H_3PO_4 , которая при смешении H_3PO_4 с HCl_{aq1} дает тепловой эффект, практически равный нулю. Оказалось, что такому условию удовлетворяет кислота $H_3PO_4 \cdot 0,68H_2O$, т.е. по составу близкая к моногидрату. Тогда по табличным данным [7] концентрационной зависимости теплот растворения H_3PO_4 можно вычислить величину $\Delta H_{f, 298}^0 \cdot H_3PO_4 (p=p) \cdot (n-3)HCl_{aq1}$.

Следовательно, вспомогательные термодимические реакции можно записать в виде:



где ΔH_a - опытная величина (табл.2); ΔH_b , как отмечалось выше, равна нулю; ΔH_r и ΔH_d могут быть рассчитаны по литературным данным [7, 8].

В нашем случае величина $m = 10^{-4} - 10^{-3}$ моль ($n \approx 2000$), следовательно, в пределах погрешности этих измерений растворы $ScCl_3 (n-3)HCl_{aq1}$, $H_3PO_4(p=p) (n-3)HCl_{aq1}$ и соответственно $ScCl_3 \cdot nHCl_{aq1}$, $H_3PO_4(p=p) \cdot nHCl_{aq2}$ термодимически тождественны и, таким образом, тепловые эффекты реакций (г) и (д) можно не учитывать.

На основании величин теплот вспомогательных процессов (а - д) были рассчитаны необходимые опорные величины.

Таблица 2. Экспериментальные данные по растворению $\text{ScPO}_4(\text{ам})$, $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{кр})$, $\text{ScPO}_4 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}(\text{ам})$, ScCl_3 в $11,6\text{MHC1}$ при 25°C^*

Навеска м, г	W, кал·ом ⁻¹	ΔR , ом	$\Delta H_{\text{раств.}}^{-1}$ ккал моль
$\text{ScPO}_4(\text{ам})$			
0,1108	0,04367	147,3	-8,12
0,1069	0,04439	138,7	-8,06
0,0918	0,04428	118,3	-7,99
			Среднее $\Delta H_1^0 = -8,06 \pm 0,18$
$\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{кр})$			
0,0978	0,04278	59,0	+4,51
0,1060	0,04365	62,0	+4,50
0,1161	0,04370	75,1	+4,97
0,1442	0,04395	84,3	+4,52
0,1089	0,04353	67,1	+4,72
			Среднее $\Delta H_2^0 = +4,65 \pm 0,25$
$\text{ScPO}_4 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}(\text{ам})$			
0,1357	0,04279	36,5	+2,11
0,1316	0,04374	34,7	+2,11
0,1473	0,04353	39,4	+2,13
			Среднее $\Delta H_3^0 = +2,12 \pm 0,03$
ScCl_3			
0,1740	0,04368	532,7	-20,2
0,1233	0,04374	364,9	-19,6
0,1742	0,04418	504,3	-19,4
0,2090	0,04365	605,2	-19,1
0,1498	0,04347	422,5	-18,6
0,1152	0,04365	329,5	-18,9
0,2091	0,03913	685,3	-19,4
0,1710	0,03985	579,3	-20,4
			Среднее $\Delta H_a^0 = -19,4 \pm 0,5$

* Погрешность опытов рассчитана с использованием степени надежности 0,95 после проверки годности первичных данных.

Таблица 3. Литературные данные, использованные для расчета энтальпий образования фосфатов скандия (в ккал·моль⁻¹)

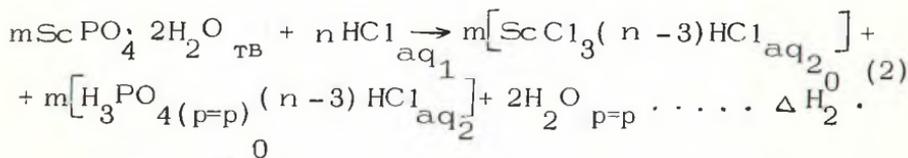
$\Delta H_{f,298}^0 \cdot \text{H}_2\text{O}_{p=p}$	[8]	-68,31
$\Delta H_{f,298}^0 \cdot \text{HCl}_{aq_1}$	[7]	-37,10 ± ± 0,05
$\Delta H_{f,298}^0 \cdot \text{ScCl}_3 \text{ тв}$	[9]	-225,18 ± ± 0,34
$\Delta H_{f,298}^0 \cdot \text{ScCl}_3 \cdot n \text{HCl}_{aq_1}$ (наши данные)		-244,6 ± ± 0,6
$\Delta H_{f,298}^0 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4(p=p) \cdot n \text{HCl}_{aq_2}$	[7,8]	-304,0 ± ± 0,4

Последние вместе с литературными данными по $\Delta H_{f,298}^0 \cdot \text{HCl}_{aq_1}$ и $\Delta H_{f,298}^0 \cdot \text{H}_2\text{O}_{p=p}$ приведены в табл. 3.

Принимая во внимание данные табл. 2, вычислили стандартную энтальпию образования безводного фосфата скандия

$$\Delta H_{f,298}^0 \cdot \text{ScPO}_4 \text{ ам} = -429,2 \pm 0,8.$$

Кристаллический дигидрат фосфата скандия $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Термохимическая реакция растворения $\text{ScPO}_4 \cdot x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в концентрированной HCl имеет следующий вид:



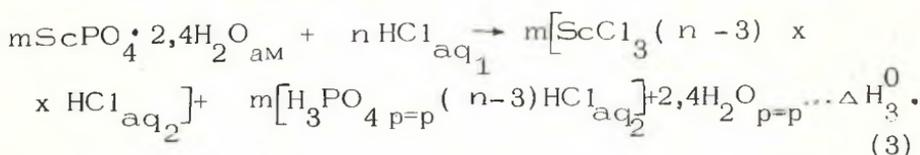
(Значение ΔH_2^0 измерено нами - см. табл. 2).

Для расчета величины $\Delta H_{f,298}^0 \cdot \text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}}$, помимо знания теплот вышеприведенных реакций (а - д) и величины ΔH_2^0 , необходимо учесть теплоту разведения соляной кислоты

водой, содержащейся в исходном кристаллогидрате. Эта величина в нашем случае (при $m = 10^{-4} - 10^{-3}$ моль) практически равна нулю. Тогда, произведя аналогичный расчет по уравнению (2), получим следующее значение:

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} = -578,6 \pm 0,8.$$

Аморфный гидрат фосфата скандия $\text{ScPO}_4 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$. Термохимическая реакция растворения протекает по схеме



Основываясь на теплоте реакции растворения (ΔH_3^0) этого фосфата в соляной кислоте (см. табл.2), пренебрегая теплотой разбавления HCl , с учетом данных табл.3 и уравнения (3), рассчитали стандартную энтальпию образования аморфного гидрата фосфата скандия

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ScPO}_4 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}_{\text{ам}} = -603,4 \pm 0,8.$$

Путем сопоставления теплоты растворения аморфного и кристаллического гидрата фосфата скандия нами вычислен тепловой эффект кристаллизации дигидрата фосфата скандия: $\Delta H^0 = -2,5 \pm \pm 1,1$.

Л и т е р а т у р а

1. Stotz R.W., Melson G.A. Jnorg. Chem. 11, N7, 1720 (1972).
2. Кляйн, Берняйс. Скандий. Сборник, 1958, с. 178 - 179.
3. Комиссарова Л.Н., Мельников Н.Н., Тетерин Э.Г., Чуваев В.Ф. ЖНХ, 16, 10, 2651 (1971).
4. Komissarowa L.N., Melnikov P.P., Kravtsova R.P., Spitzyn V.J. Z. Chemie, 5, N11, 429 (1965).
5. Глыбин В.П. Автореф. канд. дис. Минск, 1972.
6. Постников Н.Н. Термическая фосфорная кислота. М., 1970, с. 67.
7. Термические константы веществ. Справочник, в. 3. Под ред. В.П. Глушко. М., 1968.
8. Orving R.J., Kerell H. Mc. Trans. Farad. Soc., 63, в. 12, 2913 (1967).
9. Наумов Г.В., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., 1971.