

В. В. МАЛОШУК, В. Н. ЛОБАНОВ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ СОЕДИНЕНИЙ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

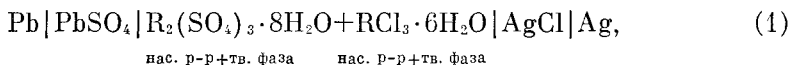
(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 9 I 1975)

Одними из наименее термодинамически изученных объектов являются соединения редкоземельных элементов. Это объясняется как отсутствием до недавнего времени надежных способов получения соединений лантаноидов высокой степени чистоты, так и особенностями свойств редкоземельных элементов, серьезно затрудняющих применение ряда известных методов нахождения термодинамических характеристик.

Так, использование метода электродвижущих сил в его обычном виде оказывается непригодным ввиду невозможности приготовления металлических электродов, стабильно работающих в водных растворах. Применение вместо них амальгамных электродных систем нереально из-за неустойчивости амальгам редкоземельных элементов.

Авторами сообщения найдено, что анализ работы гальванического элемента, содержащего лишь электроды второго рода и находящегося в условиях фазового равновесия твердая фаза — раствор, осуществляемого одновременно для двух солей редкоземельного элемента, показывает, что именно этот тип гальванических цепей может быть успешно использован для нахождения основных термодинамических характеристик соединений лантаноидов.

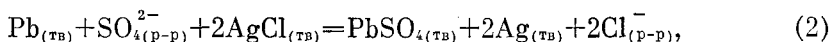
Были рассмотрены и экспериментально изучены гальванические элементы следующего вида:



где R — редкоземельный элемент.

Естественно, что выводы, следующие из дальнейшего анализа, могут быть распространены на любые другие соли редких земель.

На электродах гальванической цепи (1) протекает реакция



а ее электродвижущая сила выражается уравнением:

$$E_1 = E_2^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^{-}(\text{р-р})}^2 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}(\text{р-р})}. \quad (3)$$

Поскольку концентрации и активности потенциалопределяющих ионов определяются растворением и диссоциацией сульфата и хлорида лантаноида, уравнение (3) удобнее представить в виде

$$3E_1 = 3E_2^0 - \frac{2RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^{-}(\text{р-р})}^3 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}(\text{р-р})}^3. \quad (4)$$

Учитывая возможное нахождение $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$ и RCl_3 в растворе не только в ионной форме (за счет неполной их диссоциации или образования ассоциа-

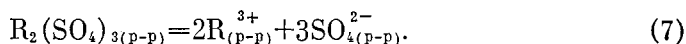
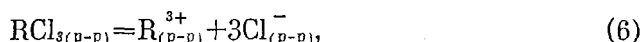
тов в насыщенных растворах), уравнение (4) следует представить в общем виде следующим образом:

$$3E_1 = 3E_2^0 - \frac{2RT}{2F} \ln K_{\text{RCl}_3(\text{p-p})}^a - \frac{2RT}{2F} \ln a_{\text{RCl}_3(\text{p-p})} + \frac{2RT}{2F} \ln a_{\text{R}^{3+}(\text{p-p})} + \\ + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{R}_2(\text{SO}_4)_3(\text{p-p})}^a + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{R}_2(\text{SO}_4)_3(\text{p-p})} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{R}^{2+}(\text{p-p})}^2.$$

Или, переходя к изобарно-изотермическим потенциалам

$$3\Delta G_1 = 3\Delta G_2^0 - 2\Delta G_6^0 + \Delta G_7^0 + 2RT \ln a_{\text{RCl}_3(\text{p-p})} - RT \ln a_{\text{R}_2(\text{SO}_4)_3(\text{p-p})}, \quad (5)$$

где ΔG_6^0 и ΔG_7^0 соответствуют реакциям



Гальванический элемент (1) работает при p и v const в условиях фазового равновесия кристалл — раствор относительно кристаллогидратов обеих солей редкоземельного элемента. Соответствующие уравнения равенства химических потенциалов в сосуществующих фазах выражаются как

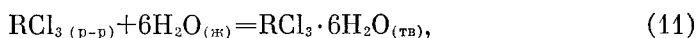
$$\begin{aligned} \mu_{\text{RCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{тв})}^0 + RT \ln a_{\text{RCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{тв})} = \\ = \mu_{\text{RCl}_3(\text{p-p})}^0 + RT \ln a_{\text{RCl}_3(\text{p-p})} + 6\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{p-p})}^0 + 6RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}(\text{p-p})}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{R}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{тв})}^0 + RT \ln a_{\text{R}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{тв})} = \\ = \mu_{\text{R}_2(\text{SO}_4)_3(\text{p-p})}^0 + RT \ln a_{\text{R}_2(\text{SO}_4)_3(\text{p-p})} + 8\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{p-p})}^0 + 8RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}(\text{p-p})}. \end{aligned} \quad (9)$$

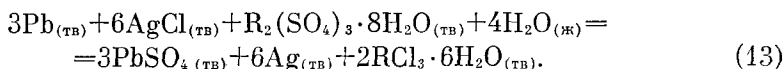
Так как величина $RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}(\text{p-p})}$ представляет собой работу переноса одного моля воды из чистой H_2O в данный раствор, то из решения уравнений (8) и (9) относительно $RT \ln a_{\text{RCl}_3(\text{p-p})}$ и $RT \ln a_{\text{R}_2(\text{SO}_4)_3(\text{p-p})}$ и введения этих значений в уравнение (5) следует:

$$3\Delta G_1 = 3\Delta G_2^0 - 2\Delta G_6^0 + \Delta G_7^0 + 2\Delta G_{11}^0 - \Delta G_{12}^0, \quad (10)$$

где ΔG_{11}^0 и ΔG_{12}^0 отвечают реакциям:

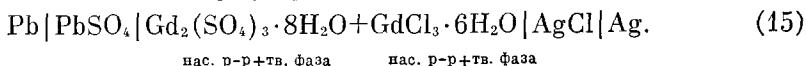
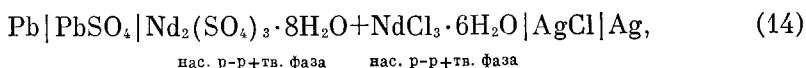


Алгебраическая сумма уравнений (2), (6), (7), (11), (12), взятая в соответствии с уравнением (10), приводит к результату



Таким образом, электродвижущая сила гальванического элемента (1), на электродах которого протекает реакция (2), определяет собой при работе элемента в указанных выше условиях, изменение изобарно-изотермического потенциала (ΔG) для расчетной реакции (13). Тем самым становится возможным нахождение основных термодинамических констант любой соли редкоземельного элемента, если известны соответствующие характеристики какой-либо другой соли.

Справедливость сделанных выводов была экспериментально проверена на электродных системах:



Пользуясь найденными ранее путем калометрических измерений значениями ΔH_{298}^0 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (¹, ²) и рассчитанными в тех же работах с достаточно высокой степенью точности величинами ΔG_{298}^0 и S_{298}^0 , нами были определены аналогичные константы для восьми-водных гидратов сульфатов неодима и гадолиния.

При приготовлении гальванических элементов (14) и (15) были использованы реактивы марки х.ч. или о.ч., дважды перекристаллизованные в бидистиллате, металлы чистотой не менее 99,90%. Хлорсеребряные электроды сравнения готовились по известным прецизионным методикам (³⁻⁵), их воспроизводимость составила $\pm 0,03$ мв. Свинцовосульфатный электрод готовился как по методике, предложенной Герке (⁶), так и путем выдерживания очищенного от окиси металлического электрода в насыщенном растворе, содержащем испытуемые соли и PbSO_4 . Воспроизводимость электрода во втором случае оказалась лучшей и составила $\pm 0,10$ мв.

Отклонения от среднего значения э.д.с. элементов (14) и (15) лежали в пределах $\pm 0,001$ в. Среднее значение определялось как результат измерений 16 индивидуальных ячеек для элемента (14) и 12 ячеек для элемента (15). Были получены следующие результаты:

элемент (14) $E_{298} = 0,5035$ в, $dE/dT = -0,30$ мв/град;

элемент (15) $E_{298} = 0,4723$ в, $dE/dT = -0,44$ мв/град.

Вычисленные отсюда по уравнению (13) основные термодинамические константы ΔG_{298}^0 , ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 составили, соответственно, для $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: $-1295,8$ ккал/моль, $-1489,8$ ккал/моль, $140,0$ кал/моль·град; для $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: $-1300,9$ ккал/моль, $-1489,4$ ккал/моль, $157,6$ кал/моль·град.

Возможность сопоставления полученных данных с выполненными ранее экспериментальными или расчетными их оценками весьма ограничена и может служить лишь для характеристики порядка найденных величин. Экспериментальные определения $\Delta \bar{H}^0$ гидратов сульфатов неодима и гадолиния были выполнены Монтгомери (⁷) и привели к совпадающему значению ΔH_{298}^0 для обоих сульфатов, равному -1507 ккал/моль. Расчетные значения изобарно-изотермических потенциалов образования оценены величиной -1312 ккал/моль для $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и -1317 ккал/моль для $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (⁸), а значение энтропии этого соединения по данным Келли (⁹) составляет $155,8$ кал/моль·град.

Таким образом, впервые найденные в настоящей работе экспериментальные значения термодинамических констант кристаллогидратов сульфатов Nd и Gd хорошо совпали с выполненными ранее их ориентировочными оценками.

Московский институт химического
машиностроения

Поступило
29 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. H. Spedding, C. F. Miller, J. Am. Chem. Soc., v. 74, 4195 (1952). ² F. H. Spedding, J. P. Flynn, J. Am. Chem. Soc., v. 76, 1474 (1954). ³ G. J. Janz, H. Taniguchi, Chem. Rev., v. 53, 397 (1953). ⁴ H. Taniguchi, G. J. Janz, J. Electrochem. Soc., v. 104, 123 (1957). ⁵ E. R. Smith, I. K. Taylor, J. Res. Nat. Bur. Stand., v. 20, 837 (1938). ⁶ Gerke, J. Am. Chem. Soc., v. 44, 1684 (1922). ⁷ R. L. Montgomery, Bur. Mines Report of Investig., 5468, U. S. Dept. of Interior, Washington, 1959. ⁸ L. V. Coulter, W. M. Latimer, J. Am. Chem. Soc., v. 62, 2557 (1940). ⁹ K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines Bull., 434, 1941.