

Krátké původní sdělení

STANOVENIE TEPLOTNEJ ZÁVISLOSTI MÓLOVEJ TEPELNEJ KAPACITY $C(T, p_{\text{atm}})$ OXIDOORTOFOSFOREČNANU GADOLINITÉHO $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$

IRAIDA A. BONDAR', LARISA P. MEZENCEVA, MÁRIA ELIÁŠOVÁ, IVO PROKS

*Institut chimii silikatov im. I. V. Grebensčikova AN ZSSR,
nab. Makarova 2, 199164 Leningrad*

Ústav anorganickéj chémie SAV, Dúbravska 5, 842 36 Bratislava

Došlo 13. 3. 1981

Stanovila se teplotná závislosť prírastku mólovej entalpie $\Delta H_{\text{heat}}(T, p_{\text{atm}}) = H(T, p_{\text{atm}}) - H(298 \text{ K}, p_{\text{atm}})$ kryštalického oxidoortofosforečnanu gadolinitého $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$ pri teplotách v rozmedzí $\langle 1594 \text{ K}, 1883 \text{ K} \rangle$. Vzorka $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$ bola pripravená zrážaním a postupným žihaním zrazeniny v teplotnom intervale $\langle 473 \text{ K}, 1273 \text{ K} \rangle$. Na základe nameranej teplotnej závislosti prírastku mólovej entalpie bola stanovená izobarická teplotná závislosť mólovej tepelnej kapacity $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$ v teplotnom intervale $\langle 1594 \text{ K}, 1883 \text{ K} \rangle$ v tvare

$$C(T, p_{\text{atm}}) = \alpha + \beta T,$$

kde

$$\alpha = 1,868 \cdot 10^{-1} \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \text{ a}$$

$$\beta = 8,88 \cdot 10^{-5} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}.$$

Merania sa urobili vo vhadzovacom kalorimetri.

ÚVOD

Táto práca je príspevkom ku štúdiu termodynamických vlastností fosforečnanov prvkov vzácnych zemín a nadväzuje na systematický výskum mechanizmu kryštalizácie a konštrukcie fázových diagramov fosforečnanových systémov typu $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$ (Ln- lantanoid) [1] — [6]. Náplňou práce je stanovenie teplotnej závislosti mólovej tepelnej kapacity $C(T, p_{\text{atm}})$ $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$, ktorý tvorí pri atmosferickom tlaku stabilnú jedinú modifikáciu až po teplotu 2023 K. Sledovaná teplotná oblasť je $\langle 1594 \text{ K}, 1883 \text{ K} \rangle$.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Príprava vzorky

Vzorka $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$ bola pripravená zrážaním podľa schémy $3 \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{GdO})_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 8 \text{HNO}_3$.

Vhodná hodnota pH (7—8) roztoku sa dosiahla prídavkom NH_4OH . Zrazenina $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$ sa sušila pri teplote 423 K, potom sa striedavo drvila a postupne žihala na teplotu 1273 K, čím sa zbavila dusičnanov, amonných solí a vody. Pri teplote 1273 K sa vytvoril homogénny produkt, ktorého zloženie ($w_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = 88,45 \text{ hm.}\%$, $w_{\text{P}_2\text{O}_5} = 11,54 \text{ hm.}\%$) odpovedá vzorcu $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$. Z rozboru IČ spektra vyplýva, že v štruktúre fosforečnanu gadolinitého tohoto zloženia sú prítomné izolované

tetraédre PO_4 . Preto sa v tejto práci použil sumárny vzorec $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$ a zvolil sa názov oxidooortofosforečnan gadolinitý.

Indexy lomu zlúčeniny $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$, získané imerznou metódou, sú $N_g = 1,862$ a $N_o = 1,795$. Hustota zlúčeniny bola stanovená pyknometricky v etyléne pri 298 K. Jej hodnota $d = 0,605 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Meranie

Pre meranie prírastkov mólovej entalpie $\Delta H_{\text{heat}}(T, p_{\text{atm}}) = H(T, p_{\text{atm}}) - H(298 \text{ K}, p_{\text{atm}})$ bol použitý vhadzovací kalorimeter [7]. Vzorka s hmotnosťou asi 2,5 g bola uložená počas merania v tégliku z Pt90Rh10 s privareným viečkom. Hodnoty prírastkov mólovej entalpie $\Delta H_{\text{heat}}(T, p_{\text{atm}})$ sa vypočítali metódou opísanou v práci [8].

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Teplotná závislosť prírastkov mólovej entalpie $\Delta H_{\text{heat}}(T, p_{\text{atm}})$ $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$ bola stanovená na základe výsledkov merania (tabuľka I) optimalizáciou podľa [9] v tvare

$$\Delta H_{\text{heat}}(T, p_{\text{atm}}) = a(T - 298 \text{ K}) + b(T - 298 \text{ K})^2, \quad (1)$$

kde $a = 0,2133 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ a

$$b = 4,44 \cdot 10^{-5} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}.$$

Tabuľka I

Experimentálne a vypočítané hodnoty prírastku mólovej entalpie (vztiahnuté na vzorecový mol $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$)

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta H_{\text{heat}}(T, p_{\text{atm}})_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{\text{heat}}(T, p_{\text{atm}})_{\text{calc}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
298	0	0
1594	$359,7 \pm 1,0$	359,3
1668	$382,3 \pm 1,0$	384,0
1695	$393,5 \pm 2,0$	393,1
1738	$407,6 \pm 1,0$	407,8
1781	$425,3 \pm 1,0$	422,6
1827	$438,3 \pm 1,2$	438,7
1883	$457,5 \pm 1,1$	458,5

Odhad štandardnej odchýľky regresnej funkcie (1):

$$\sigma = 1,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Odhady chýb koeficientiv a a b :

$$\sigma(a) = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ a } \sigma(b) = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}.$$

Z rovnice (1) vyplýva nasledujúca teplotná závislosť pravej mólovej tepelnej kapacity pri atmosferickom tlaku:

$$C(T, p_{\text{atm}}) = \alpha + \beta T; \quad (2)$$

$$\alpha = a - 2b \cdot 298 \text{ K} = 0,1868 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\beta = 2b = 8,88 \cdot 10^{-5} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}.$$

Sledovaná vzorka obsahovala malé množstvo Gd_2O_3 a $GdPO_4$, ktoré bolo zistené kvalitatívnou röntgenografickou fázovou analýzou. Je však oprávnený predpoklad, že vzhľadom na platnosť pravidla Neumanna-Koppa o sčítaní tepelných kapacít kryštalických fáz, neprevyšuje chyba, spôsobená prítomnosťou uvedených zlučénin vo vzorke, chybu použitej „úplnej kalorimetrickej metódy“ stanovenia $\Delta H_{heat}(T, p_{atm})$ a $C(T, p_{atm})$.

Literatúra

- [1] Bondar' I. A., Tananajev I. V.: Sb. *Uspechi fiziky i chimii silikatov*, Leningrad, Nauka, 1978, 85.
- [2] Bondar' I. A., Mezenceva L. P., Domanskij A. I., Ščerbakov I. A.: Sb. *Termodinamika i svoystva kondensirovannykh i okisnykh sistem*, Smolence, 18—22 oktjabrja 1976 g., VEDA, izd-vo SAN, Bratislava, 1976, 186—197.
- [3] Serra J. J., Coutures I., Rouanet A.: *High Temperatures — High Pressures*, 8, 337 (1976).
- [4] Bondar' I. A., Mezenceva L. P., Koroleva L. N., Valtere A. Ja.: Tezisi dokladov na 10. Vsesojuznom soveščanii po experimentalnoj i tehničeskoj mineralogii i petrografii, Kijov, Naukova Dumka, 1978, 186—197.
- [5] Mezenceva L. P., Bondar' I. A.: „Tezisi dokladov na Vsesojuznom soveščanii po chimii i technologii redkich i rassejanykh elementov“, Jerevan, 1978, 11.
- [6] Tananajev I. V., Maksimčuk Je. V., Bušujev Ju. G., Šestov S. A.: *Izv. AN SSSR, Neorgan. mater.*, 14, 719 (1978).
- [7] Proks I., Eliášová M., Zlatovský I., Záuška J.: *Silikáty* 21, 253 (1977).
- [8] Zlatovský I.: *Silikáty* 21, 71 (1977).
- [9] Pattengill M. D.: *J. Chem. Educ.*, 56, 244 (1979).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МОЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ $C(T, p_{atm})$ ОКСИДООРТОФОСФАТА ГАДОЛИНИЯ $(GdO)_3PO_4$

Ираида А. Бондарь, Мариса П. Мезенцева, Мария Элиашова, Иво Прокс
Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР, Ленинград
Институт неорганической химии АН, Bratislava

На основании calorиметрически измеренных величин прироста мольной энтальпии $\Delta H_{heat}(T, p_{atm}) = H(T, p_{atm}) - H(298 K, p_{atm})$ установили зависимость мольной теплоемкости кристаллического оксидортофосфата гадолиния $(GdO)_3PO_4$ от температуры в пределах (1594 K, 1883 K).

Пробу $(GdO)_3PO_4$, представляющую стабильную модификацию до температуры 2023 K, получают осаждением согласно реакционной схеме $3 Gd(NO_3)_3 + NH_4H_2PO_4 + 3 H_2O \rightarrow (GdO)_3PO_4 + NH_4NO_3 + 8 HNO_3$. Высушенный продукт постепенно обжигали в пределах 473—1273 K. Полученное соединение подвергали рентгеновскому фазовому анализу; далее установили показатель преломления и плотность.

Зависимость $\Delta H_{heat}(T, p_{atm})$ исследуемого соединения рассчитали из экспериментальных величин оптимизацией согласно [9] в виде

$$\Delta H_{heat}(T, p_{atm}) = a(T - 298 K) + b \cdot (T - 298 K)^2 \quad (1)$$

где $a = 0,2113$ кДж. (мол. K)⁻¹ и
 $b = 4,44 \cdot 10^{-5}$ кДж. мол.⁻¹ · K⁻².

Предлагаемое стандартное отклонение функции (1) $\sigma = 1,3$ кДж. (мол.)⁻¹. Предполагаемые погрешности коэффициентов a и b : $\sigma(a) = 5,9 \cdot 10^{-3}$ кДж. (мол. K)⁻¹ и $\sigma(b) = 4,0 \cdot 10^{-6}$ кДж. мол.⁻¹ · K⁻².

Зависимость мольной теплоемкости от температуры дана отношением

$$C(T, p_{atm}) = \alpha + \beta T,$$

где $\alpha = 0,1868$ кДж. (мол. K)⁻¹ и
 $\beta = 8,88 \cdot 10^{-5}$ кДж. мол.⁻¹ · K⁻².

DETERMINATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF
MOLAR THERMAL CAPACITY $C(T, p_{\text{atm}})$ OF GADOLINIUM
OXIORTHOPHOSPHATE $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$

Iraida A. Bondar', Larisa P. Mezenceva, Mária Eliášová, Ivo Proks

*I. V. Grebenschikov Institute of the Chemistry of Silicates,
Academy of Sciences of the USSR, Leningrad*

Institute of Anorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The dependence of molar thermal capacity of gadolinium oxorthophosphate $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$ on temperature in the range $\langle 1594 \text{ K}, 1883 \text{ K} \rangle$ was determined on the basis of calorimetrically measured values of the increment of molar enthalpy $\Delta H_{\text{heat}}(T, p_{\text{atm}}) = H(T, p_{\text{atm}}) - H(298 \text{ K}, p_{\text{atm}})$.

A sample of $(\text{GdO})_3\text{PO}_4$ forming a stable modification up to 2023 K was prepared by precipitation according to the reaction equation $3 \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} = (\text{GdO})_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 8 \text{HNO}_3$. The dried product was gradually ignited in the range from 473 K to 1273 K. The compound prepared in this way was subjected to X-ray phase analysis; its refractive index and density were also determined.

The dependence $\Delta H_{\text{heat}}(T, p_{\text{atm}})$ of the compound was calculated from the experimental values by optimizing according to [9] in the following form

$$\Delta H_{\text{heat}}(T, p_{\text{atm}}) = a(T - 298 \text{ K}) + b(T - 298 \text{ K})^2, \quad (1)$$

where $a = 0.2133 \text{ kJ (mole K)}^{-1}$ and
 $b = 4.44 \cdot 10^{-5} \text{ kJ mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

The estimated standard deviation of function (1) $\sigma = 1.3 \text{ kJ (mole)}^{-1}$.

The estimated errors in coefficients a and b : $\sigma(a) = 5.9 \times 10^{-3} \text{ kJ (mole)}^{-1}$ and $\sigma(b) = 4.0 \times 10^{-6} \text{ kJ mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

The dependence of molar thermal capacity on temperature is given by the equation

$$C(T, p_{\text{atm}}) = \alpha + \beta T$$

where $\alpha = 0.1868 \text{ kJ (mole K)}^{-1}$ and
 $\beta = 8.88 \times 10^{-5} \text{ kJ mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$.