

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТИРОВАННЫХ И БЕЗВОДНЫХ СУКЦИНАТОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© В. Т. Панюшкин, Т. П. Стороженко, В. И. Зеленов,
И. В. Шабанова

УДК 541.49:546.65

Кубанский государственный университет
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Синтезированы и идентифицированы аналитическими методами и методами ИК спектроскопии, термографии и рентгенофазового анализа сукцинаты лантана, самария, гольмия. Калориметрически определены энталпии растворения гидратированных $\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ и безводных сукцинатов в соляной кислоте ($\text{HCl} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$) при 298.15 К и рассчитаны их стандартные энталпии образования.

В литературе рассматривались методы синтеза, результаты термического и ИК спектроскопического анализа сукцинатов редкоземельных элементов [1–3]. Систематических данных по термодинамическим свойствам и структуре сукцинатов редкоземельных элементов нами не обнаружено. До последнего времени были известны лишь константы и энталпии образования комплексных ионов LnSuc^+ (Suc — сукцинат-анион), полученные методом калориметрического титрования [4].

Цель настоящей работы — синтез, идентификация и определение стандартных энталпий образования сукцинатов ряда редкоземельных элементов.

Согласно данным анализа (табл. 1), были получены безводные сукцинаты лантана, самария и гольмия и их гидратированные формы $\text{La}_2\text{Suc}_3 \cdot 5.70 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Sm}_2\text{Suc}_3 \cdot 5.94 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Ho}_2\text{Suc}_3 \cdot 6.06 \text{ H}_2\text{O}$, а также $\text{Ho}_2\text{Suc}_3 \cdot 4.90 \text{ H}_2\text{O}$.

Результаты анализа согласуются с данными ИК спектроскопии и термогравиметрии. В ИК

спектрах гидратированных образцов присутствует широкая, практически одинаковая для сукцинатов всех изучаемых редкоземельных элементов полоса в области 3300–3000 cm^{-1} . Валентные колебания кристаллизационной воды, не участвующей в водородных связях, обычно лежат в области 3500–3600 cm^{-1} . Наблюдаемый в ИК спектрах гидратированных сукцинатов значительный длинноволновый сдвиг полосы $\nu(\text{H}_2\text{O})$, очевидно, обусловлен участием молекул воды в водородных связях. В обезвоженных образцах полосы поглощения в этой области отсутствовали. Идентификация полос 1610–1600 cm^{-1} в ИК спектрах гидратированных сукцинатов осложнялась тем, что области проявления деформационных колебаний воды и карбоксилат-анионов перекрываются. Присутствие в ИК спектрах безводных сукцинатов полосы поглощения при 1600 cm^{-1} свидетельствовало о полной депротонизации кислоты при взаимодействии с $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$, что согласуется с литературными данными [5]. Таким образом, при получении сукцинатов происходило полное замещение протонов в $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ и образование средних солей.

Таблица 1

Состав сукцинатов редкоземельных элементов (мас%)

Ln	Ln_2Suc_3				$\text{Ln}_2\text{Suc}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$		
	Ln^{3+}		Suc		Ln^{3+}	Suc	$n, \text{ моль H}_2\text{O}$
	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
La	44.32±0.22	44.37	55.40±0.22	55.63	38.12±0.20	47.68±0.06	5.70±0.04
Sm	45.9±10.28	46.33	53.78±0.07	53.61	39.78±0.36	46.54±0.03	5.94±0.06
Ho	48.25±0.25	48.64	51.16±0.05	51.36	41.72±0.40	44.36±0.04	6.06±0.06
Ho					43.06±0.22	45.85±0.06	4.90±0.03

Поступило в Редакцию 7 июня 2001 г.

Эндоэффекты на кривых нагревания гидратированных сукцинатов (табл. 2) соответствовали ступенчатому удалению энергетически неэквивалентных молекул воды. Процесс дегидратации начинался уже при 40—50°C и продолжался до 190, 250 и 160°C у сукцинатов лантана, самария и гольмия соответственно. При нагревании до 100—120°C процесс дегидратации протекал непрерывно с удалением слабосвязанной, очевидно адсорбционной, воды. Большая часть воды, вероятно координационной, удалялась при температурах выше 120°C.

Судя по кривым ДТА, с уменьшением содержания воды теплота дегидратации увеличивалась. Потеря массы при дегидратации гидратированных образцов в пределах погрешностей измерений соответствовала содержанию воды в них, установленному аналитически.

Процесс дегидратации сукцинатов гольмия заметно отличался более четко выраженным участком на кривых ТГ и острыми минимумами

Таблица 2

Термический анализ $\text{Ln}_2\text{Suc}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$	ΔH	$\Delta m, \%$
$\text{La}_2\text{Suc}_3 \cdot 5.70 \text{H}_2\text{O}$			
20—100	—	>0	1.43
100—160	120	>0	5.71
160—190	170	>0	7.14
20—190	—	>0	14.28
360—440	410	<0	7.86
440—480	450	<0	6.42
480—760	620	<0	21.42
760—860	810	<0	5.71
20—860	—		55.69
$\text{Sm}_2\text{Suc}_3 \cdot 5.94 \text{H}_2\text{O}$			
25—105	—	>0	5.74
210—250	230	>0	8.60
25—250	—	>0	14.34
380—410	395	<0	9.72
410—530	440	<0	20.82
530—700	610	<0	9.60
25—700	—		54.58
$\text{Ho}_2\text{Suc}_3 \cdot 6.06 \text{H}_2\text{O}$			
25—120	108	>0	5.84
120—160	150	>0	7.23
25—160	—	>0	13.07
440—490	440	<0	38.40
25—490	—		51.47

мами на кривых ДТГ, что можно объяснить большим совершенством его кристаллической структуры. Разложение сукцинатов гольмия, сопровождающееся эндоэффектами, началось при 410°C, в то время как сукцинаты лантана и самария начинали разлагаться при более низких температурах (360 и 380°C).

Суммарная потеря массы соответствовала превращению всех сукцинатов в оксиды Ln_2O_3 .

Вследствие низкой растворимости сукцинаты осаждаются из растворов в виде мелкодисперсных порошков несовершенной структуры. К сожалению, получить хорошо сформированные кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, не удалось. Поэтому при анализе дифрактограмм ограничивались лишь качественными выводами. По-видимому, исследуемые сукцинаты имеют низкую симметрию, о чем свидетельствует взаимное расположение рефлексов в области малых углов. Обезвоженные образцы свежеприготовленных сукцинатов самария и лантана оказались рентгеноаморфными. Образование рентгеноаморфных продуктов при дегидратации является довольно распространенным явлением и многократно отмечалось в литературе [6,7]. Можно предположить, что часть молекул воды входит в ближайшее координационное окружение Ln^{3+} наряду с карбоксилатными группами. При дегидратации в жестких условиях перестройка структуры не успевает завершиться и образуется рентгеноаморфный продукт с избыточной энергией, которая для различных веществ может колебаться в пределах 10—30 кДж/моль.

Рентгенограммы гидратированного сукцината самария, снятые через год после синтеза, показали большую упорядоченность структуры. Продукт же его дегидратации оказался кристаллическим и изоструктурным сукцинату гольмия, хотя и в этом случае рентгенограммы обезвоженных сукцинатов отличались заметным понижением рефлексов и некоторым их сдвигом, что позволило предположить, что новые фазы не образуются и сохраняется структура исходных веществ, менее совершенная за счет образования дефектов, обусловленных потерей воды.

По расположению рефлексов гидратированного сукцината лантана, заметно отличающихся от других веществ, можно предположить, что он имеет иную кристаллическую решетку.

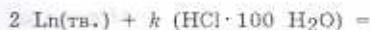
Для расчета стандартных энталпий образования безводных сукцинатов использовали следующий термохимический цикл.



$$= [2 \text{ LnCl}_3 \cdot 3 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot (k - 6) \text{ HCl} \cdot 100k \text{ H}_2\text{O}] \text{ (раствор I),}$$

$$\Delta H_1$$

(1)



$$= [2 \text{ LnCl}_3 \cdot (k - 6) \text{ HCl} \cdot 100k \text{ H}_2\text{O}] \text{ (раствор II) +}$$

$$+ 3 \text{ H}_2(\text{г.}), \Delta H_2$$

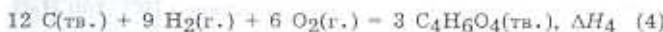
(2)

$$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4(\text{тв.}) + [2 \text{ LnCl}_3 \cdot (k - 6) \text{ HCl} \cdot 100k \text{ H}_2\text{O}] \text{ (раствор II)} =$$

$$= [2 \text{ LnCl}_3 \cdot 3 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot (k - 6) \text{ HCl} \cdot 100k \text{ H}_2\text{O}] \text{ (раствор I),}$$

$$\Delta H_3$$

(3)



$$2 \text{ Ln}(\text{тв.}) + 12 \text{ C}(\text{тв.}) + 6 \text{ H}_2(\text{г.}) + 6 \text{ O}_2(\text{г.}) =$$

$$= \text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{тв.}), \Delta H_5$$

(5)

$$\Delta H_5 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1$$

Анализ равновесий $\text{Ln}^{3+}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ в растворе соляной кислоты с учетом констант устойчивости сукцинатных комплексов редкоземельных элементов [4] и констант протонизации янтарной кислоты [8] позволил считать, что в условиях калориметрического опыта комплексы полностью разлагаются, а образующаяся янтарная кислота находится в растворе преимущественно в виде недиссоциированных молекул. В качестве наиболее вероятного значения стандартной энталпии образования янтарной кислоты (ΔH_4) принято значение -940.88 ± 0.30 кДж/моль, полученное на основе анализа данных монографий [9,10].

Энталпии взаимодействия редкоземельных металлов с кислотами определяли неоднократно, однако вследствие недостаточно высокой скорости взаимодействия исследования проводили с растворами кислот, значительно более концентрированными, чем в настоящей работе. Между тем имеются достаточно надежные значения стандартных энталпий образования $\text{Ln}^{3+}(\text{р.}; \infty \text{H}_2\text{O})$, энталпии образования растворов хлоридов редкоземельных элементов и растворов соляной кислоты [11–13]. Для приведения литературных данных в соответствие с условиями проведения опытов в настоящей работе реакцию взаимодействия металла с раствором $\text{HCl} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$ (ΔH_2) представили следующим образом.



$$= \text{LnCl}_3[\text{р.}; \text{LnCl}_3 \cdot (k - 3) \text{ HCl} \cdot 100k \text{ H}_2\text{O}] +$$

$$+ (k - 3)\text{HCl}[\text{р.}, \text{HCl} \cdot 1/(k - 3) \text{ LnCl}_3 \cdot 100k/(k - 3) \text{ H}_2\text{O}] +$$

$$+ 1.5 \text{ H}_2(\text{г.}), \Delta H_r$$

Считая, что стандартная энталпия образования вещества в растворе при разведении $n \text{ H}_2\text{O}$ равна $\Delta H_f^0(\text{р.}; n \text{ H}_2\text{O}) = \Delta H_f^0(\text{р.}, \text{H}_2\text{O, станд. состояние}) + \varphi_L$, где φ_L — относительная кажущаяся молярная энталпия вещества, ΔH_r вычислили следующим образом.

$$\Delta H_r = \Delta H_f^0 + \varphi_L(\text{LnCl}_3 \cdot 100k \text{ H}_2\text{O}) +$$

$$+ (k - 3)\varphi_L^0[\text{HCl} \cdot 100k/(k - 3) \text{ H}_2\text{O}] - k\varphi_L^0(\text{HCl} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O})$$

В данном уравнении ΔH_f^0 — энталпия растворения редкоземельных элементов при нулевой ионной силе [$\Delta H_f^0 = \Delta H_f^0(\text{Ln}^{3+}\text{р.}, \text{H}_2\text{O, станд. состояние})$]. При расчете ΔH_r приняли, что в пределах применяемых концентраций можно считать относительную парциальную энталпию воды равной нулю, а энталпии разведения растворов $[\text{LnCl}_3 \cdot (k - 3) \text{ HCl} \cdot 100k \text{ H}_2\text{O}]$ и $[\text{HCl} \cdot 1/(k - 3) \text{ LnCl}_3 \cdot 100k/(k - 3) \text{ H}_2\text{O}]$ заменить энталпиями разведения растворов $[\text{LnCl}_3 \cdot 100k \text{ H}_2\text{O}]$ и $[\text{HCl} \cdot 100k/(k - 3) \text{ H}_2\text{O}]$. Значения φ_L и φ_L^0 растворов соляной кислоты рассчитаны по данным работы [11], величину φ_L растворов хлоридов лантана, самария и гольмия оценивали на основе данных работы [12]. Полученные значения ΔH_2 и вычисленные по термохимическому циклу стандартные энталпии образования безводных сукцинатов $\Delta H_5 = \Delta H_f^0 [\text{Ln}_2\text{Suc}_3(\text{тв.})]$ приведены в табл. 3.

Используя аналогичный подход, по энталпиям растворения гидратированных сукцинатов с учетом дополнительно введенных в вышерассмотренный термохимический цикл процессов разбавления растворов за счет внесенной гидратированным сукцинатом воды рассчитали энталпии реакций (6).

$$2 \text{ Ln}(\text{тв.}) + 12 \text{ C}(\text{тв.}) + 6 \text{ H}_2(\text{г.}) + 6 \text{ O}_2(\text{г.}) + n \text{ H}_2\text{O(ж.)} =$$

$$= \text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O(тв.)}, \Delta H_6$$

Как следует из приведенных в табл. 3 результатов, энталпии образования безводных образцов менее отрицательны и по мере уменьшения содержания воды (на примере сукцинатов гольмия) наблюдается понижение экзотермичности их образования, что соответствует сделанному на основе рентгеноструктурных дан-

Таблица 3

Стандартные энталпии образования сукцинатов редкоземельных элементов (ΔH , кДж/моль) и величины, использующиеся для их расчета

Соединение	k^a	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_5$	$-\Delta H_6$
La_2Suc_3	85	160.57 ± 1.05	705.18 ± 0.60	3984.7 ± 2.3	
$\text{La}_2\text{Suc}_3 \cdot 5.70 \text{ H}_2\text{O}$		57.15 ± 0.86			4089.5 ± 2.2
Sm_2Suc_3	88	159.72 ± 0.92	688.19 ± 0.85	3951.8 ± 2.5	
$\text{Sm}_2\text{Suc}_3 \cdot 5.94 \text{ H}_2\text{O}$		58.80 ± 0.84			4053.9 ± 2.5
Ho_2Suc_3	43	163.79 ± 0.94	717.02 ± 1.46	4005.1 ± 3.5	
$\text{Ho}_2\text{Suc}_3 \cdot 4.90 \text{ H}_2\text{O}$		127.53 ± 0.80			4042.6 ± 3.4
$\text{Ho}_2\text{Suc}_3 \cdot 6.06 \text{ H}_2\text{O}$		85.64 ± 0.54			4084.7 ± 3.4

Примечание. а) k – отношение количеств веществ сукцината редкоземельного элемента и хлороводорода в калориметрических опытах, ΔH_1 – энталпия растворения сукцинатов, ΔH_2 – энталпия растворения редкоземельных металлов в $\text{HCl} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$, $\Delta H_5 = \Delta H_f^0 [\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{тв.})]$, ΔH_6 – энталпия образования гидратированных сукцинатов из простых веществ и жидкой воды.

ных предположению о том, что дегидратация $\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ сопровождается образованием разупорядоченных фаз с избыточной энергией.

Экспериментальная часть

ИК спектры записывали на спектрометре *Spectrum IR-71*, окна NaCl ; образцы суспендировали в вазелиновом масле.

Для термического анализа использовали дериватограф системы Paulik–Paulik–Erdey с платина-платинородиевой термопарой (скорость нагревания 10 град/мин, навески 20–50 мг, температурный интервал 20–950°C).

Дифрактограммы образцов получены на дифрактометре *HZG-4B* ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, железный фильтр).

В работе использованы хлориды лантана, сamarия, голмия (XCh), соляную кислоту (OSCh), янтарную кислоту (XCh).

Гидратированные сукцинаты редкоземельных элементов получали путем слияния горячих растворов соответствующего хлорида редкоземельных элементов и янтарной кислоты при 50–60°C и нейтрализации раствора аммиаком, свободным от углекислоты, до pH 4.5–5.5. Для обеспечения полноты осаждения сукцинатов использовали 1.5-кратный избыток янтарной кислоты. Полученные осадки выдерживали под маточным раствором 1 сут для улучшения структуры, затем фильтровали, промывая горячей водой (60°C), подкисленной янтарной

кислотой, сушили на воздухе, а затем в вакуумном экскаторе ($p 0.8$ – 1.3 кПа) до постоянной массы.

Безводные образцы получали путем выдерживания гидратированных сукцинатов в муфельной печи при постепенном повышении температуры до области существования безводных фаз, установленной индивидуально для каждого из сукцинатов по результатам термического анализа. Максимальную температуру обезвоживания поддерживали в течение 2–3 ч. Дополнительно проводили гравиметрический контроль. Безводные образцы хранили в экскаторе над P_2O_5 . Все операции с безводными сукцинатами (подготовка навесок для анализа, калориметрических опытов, ИК спектроскопии) осуществляли в сухой камере.

Содержание редкоземельных элементов в полученных сукцинатах определяли комплексонометрическим титрованием с индикатором ксиленоловым оранжевым после разложения навесок анализируемых образцов соляной кислотой.

Методика определения сукцинат-иона основывалась на использовании реакции ионного обмена между сукцинатом редкоземельных элементов и катионитом (КУ-2-8).



Анализируемый сукцинат растирали до мелко-дисперсного состояния. Предварительно подготовленный катионит смешивали в колбе с дистиллированной водой, вносили навеску сукци-

ната и интенсивно перемешивали 3–4 ч. Затем катионит отделяли фильтрованием, тщательно промывая зерна дистиллированной водой. В фильтрате определяли содержание янтарной кислоты титрованием стандартизированным 0.1 М. раствором KOH с фенолфталеином. Параллельно проводили холостой опыт. Содержание воды в образцах сукцинатов рассчитывали по разности масс гидратированных образцов и вычисленных по аналитическим данным масс безводных соединений.

Энталпии растворения определяли в микрокалориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Рабочая емкость калориметра 25 мл. Температуру оболочки (298.15 К) поддерживали с точностью ± 0.005 К. Температуру измеряли медным термометром сопротивления, навитым на боковую поверхность калориметрического стакана (чувствительность 10^{-4} К/деление шкалы выходного прибора). Градуировку калориметра проводили по электрическому току. Доверительный интервал среднего из серии тепловых значений калориметра равен 0.08%. Отсутствие систематических ошибок в работе калориметра подтверждено определением энталпий растворения хлорида калия (17549 ± 41 кДж/моль, моляльность 0.278 моль/кг H_2O). Навески растворяемых в калориметрических опытах сукцинатов составляли 0.1–0.2 г. В качестве растворителя использовали соляную кислоту, состав которой соответствовал $HCl \cdot 100 H_2O$.

Погрешности измерений оценивали доверительным интервалом с вероятностью 95%. Число калориметрических опытов в каждой серии измерений не менее шести. Дополнительно определены энталпии растворения в $HCl \cdot 100 H_2O$ перекристаллизованной и высущенной в вакуумном экскаторе янтарной кислоты, значение которой составило 29.17 ± 0.45 кДж/моль,

и энталпия разбавления растворов образующихся при растворении в $HCl \cdot 100 H_2O$ безводных сукцинатов. В пределах погрешностей измерений теплоты разбавления растворов разных редкоземельных элементов оказались равными. В расчетах использовали величину -0.196 ± 0.016 кДж/моль H_2O .

Список литературы

- [1] Батырева В.А., Козик В.В., Серебренников В.В., Якупина Г.М. Синтезы соединений редкоземельных элементов. Томск, 1983. С. 81.
- [2] Азиков Б.С., Харзеева С.Э., Серебренников В.В. // Вопр. химии. Томск, 1975. Вып. 10. С. 85.
- [3] Азиков Б.С., Серебренников В.В. // ЖНХ. 1967. Т. 12. № 2. С. 446.
- [4] Choppin G.R., Dadgor A., Rizkalla E.N. // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25. N 3. P. 3581.
- [5] Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. М., 1977. 87 с.
- [6] Макатун В.Н., Щегров Л.Н. // Усп. хим. 1972. Т. 41. Вып. 11. С. 1937.
- [7] Панюшкин В.Т., Афанасьев Ю.А., Ханаев Е.И., Гарновский А.Д., Осипов О.А. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Ростов-на-Дону: Изд. Ростов. гос. унив., 1980. С. 181.
- [8] Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутов Д.В., Черников В.В. // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 10. С. 1763.
- [9] Олейник Б.Н. Точная калориметрия. М.: Изд. стандартов, 1973. 207 с.
- [10] Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. С. 347.
- [11] Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965. Вып. 1. С. 145.
- [12] Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1978. Вып. 8. С. 527.
- [13] Ханаев Е.И., Стороженко Т.П., Ильина Л.Д. // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 7. С. 1776.