

750. 6. Глыбин В.П., Добротин Р.Б., Акулова Г.В. — ЖНХ, 1971, 16, 2640. 7. Spedding F.H., Miller C.F. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3158. 8. Spedding F.H., Flynn J.L. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 1474. 9. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., 1968. 10. Наумов Г.Б., Рыженко Б.И., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., 1971. 11. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и потенциалы их в водных растворах. М., 1954.

А.И. Волков, В.Н. Яглов

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

При изучении системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ установлено наличие устойчивой фазы $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1]. Данному соединению приписывается различное строение: $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2], H_4VPO_7 [3], $\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4]. Замечено [5], что степень гидратации фосфата зависит от условий синтеза, например концентрации фосфорной кислоты, промывки и сушки продукта [6]. Дигидрат фосфата ванадила ($\bar{\text{V}}$) $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, как индивидуальное соединение, получен [6,7]. Ладвигом [6,8] развито положение, согласно которому $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аналогичные соединения представляют собой одномерный гидрат $(\text{VPO}_5)_\infty$, содержащий мономерные структурные группы PO_4 . Характерные свойства $(\text{VPO}_5)_\infty \cdot (n\text{H}_2\text{O})_\infty$ объясняются его слоистой структурой и способностью к набуханию [6].

Термографическое исследование фосфата указывает на одновременное (эндозффект 120°C) выделение 2 моль H_2O при дегидратации. Эндозффект же при 765° связывается с плавлением вещества [3]. Кроме того, обезвоженный VPO_5 при высоких температурах способен восстанавливаться по реакции

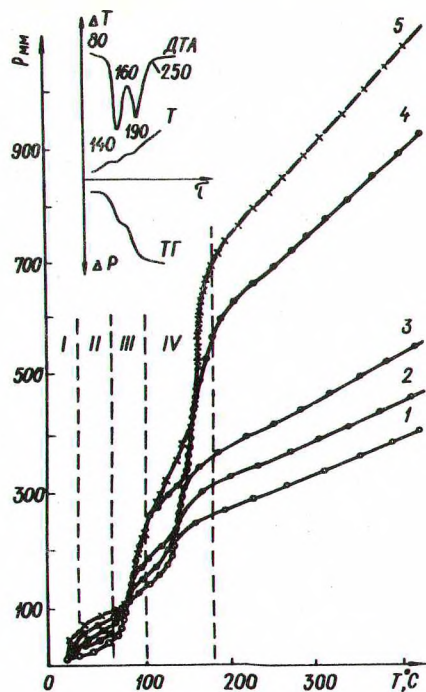
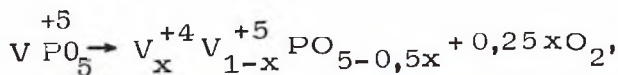


Рис. 1. Кривые термического разложения $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Номера кривых соответствуют номерам табл. 1.



и при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ существует $\text{VPO}_{5-0,5x}$. Поэтому результаты термического разложения, проводимого в атмосфере кислорода [7], указывают на последовательную дегидратацию $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ через образование устойчивого моногидрата [6,7].

Термодинамические свойства фосфата ванадила ($\bar{\text{V}}$) не изучались. В литературе отсутствуют также термодинамические характеристики процесса дегидратации дигидрата ортофосфата ванадила $\alpha - \text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что представляет несомненный интерес в плане получения безводного VOPO_4 , обладающего большой реакционной способностью.

Дигидрат ортофосфата ванадила получен и проанализирован по методике [6,7]. Трудность изучения термической дегидратации $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ связана с необходимостью предотвращения восстановления пентавалентного ванадия.

Предварительно было установлено, что выделяемые при дегидратации пары воды при низких температурах в условиях тензиметрического опыта ванадий не восстанавливают.

Графически зависимость давления пара воды над солью от температуры представлена на рис.1. На первой ступени дегидратации от 60—75 до 110—130°C выделяется 1,0 моль кристаллогидратной воды, на второй — еще 1,0 моль при температурах от 140—160°C. Вся кристаллогидратная вода удаляется полностью до температуры 180°C.

Анализ кривых зависимости давления пара воды над кристаллогидратом от температуры позволил определить последовательность выделения молекул воды в газовую фазу (табл.1) и зависимость давления пара воды над гидратом от температуры, а также температурные интервалы отдельных стадий реакции.

При температуре выше 650°C давление паров в системе изменяется: вначале резко возрастает, а затем уменьшается

Табл.1. Количество выделившейся воды на первой и второй стадиях дегидратации $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Стадии дегидратации $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			I	II	I и II
Продукт дегидратации			$\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	VOPO_4	VOPO_4
Номер кривой	$m - m_{\text{H}_2\text{O адс}},$ г	$V, \text{см}^3$	$n_{\text{выд. H}_2\text{O}}$	$n_{\text{выд. H}_2\text{O}}$	$\Sigma n_{\text{выд. H}_2\text{O}}$
1	0,0099	14,20	1,13	0,94	2,07
2	0,0129	19,91	0,91	1,03	1,94
3	0,0125	12,59	0,91	1,01	1,92
4	0,0204	10,99	1,01	0,98	1,99
5	0,0235	10,35	1,00	1,06	2,06
Среднее значение			0,99	1,00	2,00

во времени при изотермической выдержке. Причиной этого является выделение кислорода и, вероятно, фосфорсодержащего компонента, реагирующего с кварцевым стеклом. Результаты экспериментальной проверки по изучению давления паров над безводным VOPo_4 показали, что изменения давления в системе не являются причиной парового гидролиза продукта дегидратации при изучении $\text{VOPo}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в условиях сравнительно высоких температур.

Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволила получить усредненные логарифмические зависимости давления пара от обратной температуры, выражаемые уравнениями: для первой стадии реакции дегидратации:

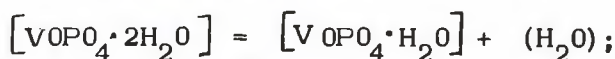
$$\lg P_{\text{мм}} = 8,77 - \frac{2416}{T};$$

для второй:

$$\lg P_{\text{мм}} = 9,89 - \frac{3144}{T}.$$

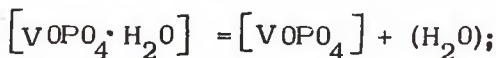
Исходя из полученных соотношений, на основании известных формул рассчитаны значения энтальпий и энтропий реакции дегидратации на один газовый моль воды при температуре опыта:

для первой стадии:



$$\Delta H_T^{\circ} = 11,06 \pm 0,28 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}, \Delta S_T^{\circ} = 26,93 \pm 0,54 \text{ э.е.}$$

и для второй:



$$\Delta H_T^{\circ} = 14,38 \pm 0,68 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}, \Delta S_T^{\circ} = 32,04 \pm 1,12 \text{ э.е.}$$

О достоверности полученных данных свидетельствует их хорошее соответствие со значениями, определенными калориметрическим методом [9]. Так, энтальпия дегидратации процесса



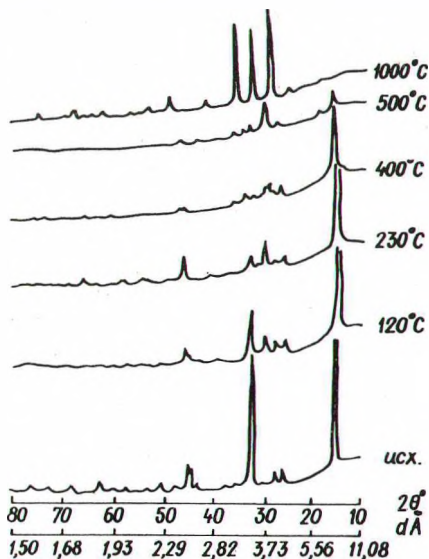


Рис. 2. Рентгенограммы дигидрата ортофосфата ванадила (V) и продуктов его дегидратации при различных температурах (р.у.—равновесные условия).

полученная тензиметрически, равна $25,6 \pm 0,8$ ккал·моль⁻¹ (на один газовый моль H_2O), а калориметрически — $24,0 \pm 1,2$ ккал·моль⁻¹ (H_2O) газ.

Знание теплоты образования $\text{VOPo}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9] и его дегидратации на первой ступени позволяет определить теплоту образования моногидрата ортофосфата ванадила (\bar{Y})

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{VOPo}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = -467,1 \pm 0,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Термографические исследования проведены на дериватографе системы "Paulik" при скорости нагрева образца 8 град/мин.

Дифференциально-термический анализ (см. рис.1) подтверждает последовательную дегидратацию $\alpha\text{-VOPo}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая начинается выше 80°C и происходит с образованием моногидрата (эндоеффект 140°C), а затем безводного $\alpha\text{-VOPo}_4$ выше 250°C . Удалению второй молекулы воды из дигидрата фосфата ванадила в интервале $160\text{--}250^{\circ}\text{C}$ соответствует эндоеффект с минимумом 190°C .

При более высоких температурах, как отмечалось, возможно частичное восстановление пятивалентного ванадия.

Рентгенограммы (СiK α) исходного кристаллогидрата фосфата ванадила (\bar{Y}) и продуктов его дегидратации при разных температурах приведены на рис.2. Продукт дегидратации при 650^oC представляет собой α -фазу VOP_4 . После плавления образуется термодинамически устойчивая при высоких температурах β -модификация (T=900^oC).

Наличие в ИК-спектре исходного гидрата фосфата ванадила максимума δ_{H_2O} при 1620 см⁻¹ свидетельствует о присутствии в структуре кристаллогидрата молекул воды, образующих Н-связи различной энергии (судя по наличию максимумов в области частот валентных колебаний ν_{OH}). Детальное ИК-спектроскопическое изучение $VOP_4 \cdot 2H_2O$ и продуктов его дегидратации затруднительно, так как при механическом растирании он взаимодействует с бромистым калием или маслами.

Л и т е р а т у р а

1. Russell R.U., Salmon J.E., Tietze H.R. - J.Chem.Soc., 1961, 3211.
2. Шелудяков Л.Н., Любимова Л.С. "Изв. АН Каз.ССР. Сер.хим.", 1961, 1(19), 63.
3. Сейфер Г.Б., Тананаяев И.В. - ЖНХ, 1963, 8, 1011.
4. Jander G., Jahr K.F., Nitzmann H. - Z. anorg. Chem., 1934, 217, 78.
5. Mellor J. W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, New York, 1964.
6. Ladwig G. - Z.anorg.allg. Chem., 1965, 338, 266.
7. Bordes E., Courtyne P., Pannetier G. - Ann. Chim. (Fr), 1973, 8, 105.
8. Ladwig G., Thilo E. - Z. Chem. 1964, 4, 350.
9. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. - ЖФХ, 1974, 48, №11, 2887.