

П. К. РУДЬКО, В. Н. ЯГЛОВ

ДЕГИДРАТАЦИЯ ДИГИДРООРТОФОСФАТОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

Один из способов получения метафосфатов лития и натрия — дегидратация их дигидроортофосфатов.

Исследованию этого процесса посвящено значительное число работ. Однако данные, приведенные различными авторами, значительно отличаются друг от друга. Перечислим наиболее существенные различия.

Во-первых, обращает на себя внимание, что схемы дегидратации весьма разнообразны. Значительно отличаются температуры начала перехода одних фаз в другие, виды промежуточных фаз, количество воды, выделяющееся на различных стадиях процесса дегидратации и т. д.

Так, по данным [1], дегидратация дигидрофосфата лития протекает двухступенчато. На термограмме различаются два эндозффекта при температурах 189 и 277°C. По данным [2], переход дигидрофосфата лития в дигидропирофосфат идет в интервале температур 170—285°C, а переход дигидропирофосфата в триметафосфат начинается уже при температуре выше 250°C.

Количество воды, выделяющееся при различных температурах, также весьма разнообразно: при 189°C—0,550 моля, при 205°C—0,597, при 225°C—0,532 и при 230°C — 0,537 моля.

Еще больше различий наблюдается в схеме дегидратации дигидрофосфата натрия.

Тило [3], используя обширную методику эксперимента, установил, что процесс дегидратации протекает очень сложно. Так, переход дигидрофосфата натрия в дигидропирофосфат (реакция А) осуществляется в интервале температур 170—190°C, причем, кроме дигидропирофосфата, образуется ряд олиго- и полифосфатов. Переход дигидропирофосфата в триметафосфат (реакция В) идет в интервале температур 250—280°C. По данным [2], реакция А идет в интервале 190—250°C, а реакция В — 250—400°C. Согласно данным [1], температура перехода по реакции А составляет 200°C. Исследования, проведенные некоторыми учеными [4], позволили назвать интервал температур: для реакции А — 200—240°C, реакции В — 320—3280°C.

Наличие или отсутствие водяных паров значительно влияет на схемы дегидратации и температуры переходов.

Тило и Грунце [3] установили, что температуры переходов при наличии водяных паров возрастают. Однако авторы не указывают, какое давление водяных паров поддерживалось в системе. Весьма дискуссионно утверждение авторов о том, что равновесие в системе в присутствии водяных паров устанавливается относительно быстро. Так, установлено [1], что образец дигидрофосфата лития при температуре 189°C достигал постоянного веса только после 5-часовой выдержки.

На температуру начала перехода при дегидратации влияет скорость нагревания, величина кристаллов соли, а также наличие примесей [4].

Все указанные различия в схемах дегидратации объясняются, очевидно, отсутствием равновесных условий в исследуемых системах. Поэтому цель нашего исследования — изучение процесса дегидратации в равновесных условиях и расчет термодинамических характеристик его отдельных стадий.

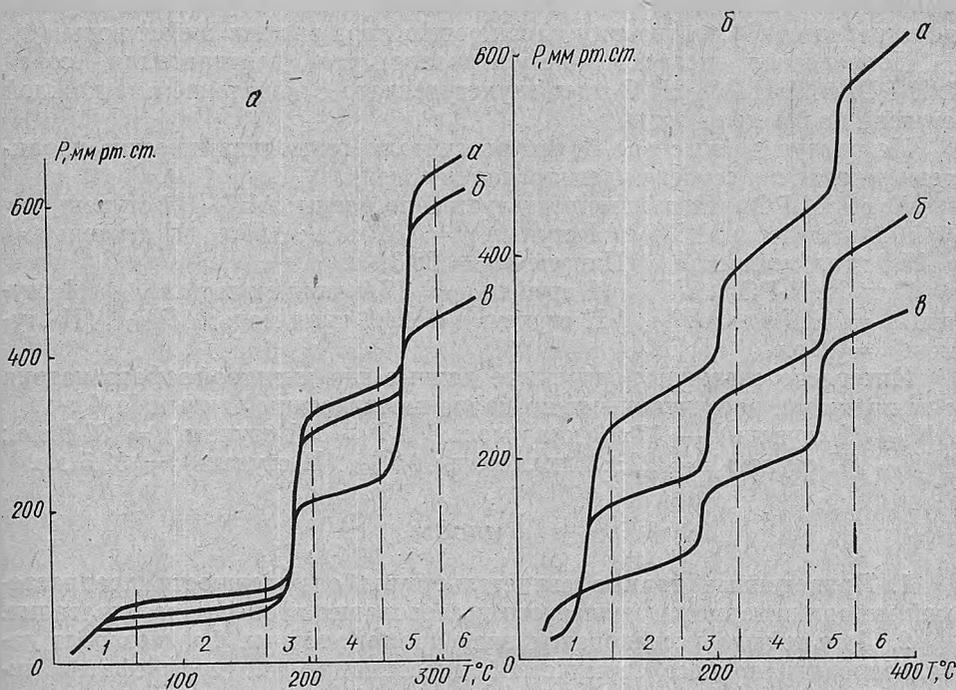


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара воды над солью от температуры:

α — LiH_2PO_4 ; β — $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Проведение исследования в равновесных условиях позволяет ликвидировать влияние на процесс дегидратации целого ряда факторов, как например, размер и форма кристаллов соли, скорость нагревания и т. п.

Исследуемые соли были синтезированы по существующим методикам [1,5].

Анализ полученных солей проведен с помощью рентгеноструктурного и химического методов.

Процесс дегидратации в равновесных условиях исследовался с помощью кварцевого мембранного нуля-манометра [6].

Для ликвидации взаимодействия продуктов дегидратации с кварцевым стеклом в мембранную камеру впаивался платиновый тигель, куда и помещалась навеска исследуемой соли.

На рис. 1 представлены кривые зависимости давления насыщенного пара воды над солью от температуры. Точки на кривых получены путем изотермической выдержки навески соли до постоянного давления. Причем равновесие достигалось как при повышении температуры, так и при ее снижении. Время установления равновесия колебалось от 5 до 35 час.

Кривые α , β , γ соответствуют увеличению соотношения $m:v$, где m — навеска соли, г; v — объем мембранной камеры, см.

Участки кривых по температурной шкале соответствуют испарению адсорбционной воды для LiH_2PO_4 и адсорбционной и двух молей кристаллизационной воды для $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и адсорбционной и двух молей кристаллизационной воды для $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1); тепловому расширению пара выделившейся воды (2); первой ступени дегидратации (3); тепловому расширению пара выделившейся воды (4); второй ступени дегидратации (5); тепловому расширению пара выделившейся воды (6).

Проведенное исследование показало, что дегидратация солей LiH_2PO_4 и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ идет двухступенчато с выделением на каждой ступени по 0,5 моля воды.

Используя данные рис. 1, мы рассчитали термодинамические характеристики обеих ступеней дегидратации солей.

Для LiH_2PO_4 эти данные соответственно равны: ΔH^0_{298} (I ступень) = 17,0 ккал/моль; ΔS^0_{298} (I ступень) = 36,8 э. е.; ΔH^0_{298} (II ступень) = 25,5 ккал/моль; ΔS^0_{298} (II ступень) = 38,3 э. е.

Для NaH_2PO_4 : ΔH^0_{298} (I ступень) = 17,1 ккал/моль; ΔS^0_{298} (I ступень) = 37,0 э. е.; ΔH^0_{298} (II ступень) = 24,6 ккал/моль; ΔS^0_{298} (II ступень) = 42 э. е.

Интересно сравнить полученные данные для дигидрофосфата натрия с величинами, рассчитанными по калориметрическим данным [5, 7]:

ΔH^0_{298} (I ступень) — 17 ± 3 ккал/моль; ΔS^0_{298} (I ступень) = 36,8 э. е.; ΔH^0_{298} (II ступень) = 22 ± 3 ккал/моль; ΔS^0_{298} (II ступень) = 38,5 э. е.

Выводы

1. Приведенные данные свидетельствуют о надежности предлагаемой методики термодинамического исследования процесса дегидратации.
2. Дальнейшие исследования вида промежуточных фаз позволят детализировать процесс термической диссоциации дигидрофосфатов лития и натрия.

Литература

- [1] R. K. Osterheld, M. M. Markowitz. J. Phys. Chem, **60**, 7, 863 (1956). [2] F. G. R. Gimplott. Inorganic polymer chemistry, Zondon, 1963. [3] E. Thilo, H. Grunze. Z. anorg und allgem. chem, **281**, 5—6, 262 (1955). [4] Н. М. Домбровский. ЖНХ, XII, 1, 68 (1967). [5] R. I. L. Andon, J. F. Counsell, J. F. Martin, C. I. Mash. J. Appl. chem., **17**, 3, 65 (1967). [6] Г. И. Новиков. Докт дисс. Л., 1965. [7]. R. I. Irving, H. Mckerrell. Trans. Farad. Soc., **64**, 544, 879 (1968).