

В. Н. ЯГЛОВ, Л. А. МАРИНОВА, Г. И. НОВИКОВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ
ДЕГИДРАТАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ
ФОСФАТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ***(Представлено академиком АН БССР М. М. Павлюченко)*

Наиболее распространенный способ получения фосфатов — осаждение их из растворов при сливании соответствующей соли металла и фосфорной кислоты. Такой путь в большинстве случаев приводит к образованию кристаллогидратов солей, следовательно, получение безводных фосфатов связано с процессами дегидратации. В этой связи термодинамическое изучение процессов дегидратации кристаллогидратов фосфатов представляет интерес не только в познавательном плане для выявления определенных закономерностей процессов дегидратации, но и в практическом отношении для выяснения возможности и условий получения безводных фосфатов. До постановки этого исследования в литературе не было данных по термодинамике дегидратации кристаллогидратов фосфатов кобальта и никеля и по термодинамическим характеристикам этих гидратов и безводных солей. Некоторые экспериментальные результаты проведенного нами исследования опубликованы ранее (1-4).

Основной методикой служил тензиметрический метод с кварцевым мембранным нуль-манометром. Этот метод позволяет изучать процесс дегидратации в статических равновесных условиях и исключить влияние различных переменных факторов на протекание процесса. Использование статического метода вызвано также тем обстоятельством, что достижение равновесия на отдельных стадиях изученных процессов достигает 80—90 час при постоянной температуре. Точность определения давления составляла 0,5 мм рт. ст., температуры — 0,5°. Для определения структуры, идентификации состава и оценки характера и энергии связи воды в конденсированной фазе использовались методы рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии.

Термическому разложению были подвергнуты четыре гидрата: $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Объекты исследования были синтезированы путем осаждения их из растворов карбонатов соответствующих металлов ортофосфорной кислотой при определенном значении pH и заданной температуре. Определение состава гидратов проводилось методами химического анализа, бумажной хроматографии и рентгенографии. Общее количество воды в кристаллогидратах определялось методом потери веса при быстрой дегидратации в вакууме. Ввиду гигроскопичности продуктов дегидратации все операции проводились в боксе в атмосфере сухого воздуха.

Результаты экспериментального изучения дегидратации кристаллогидратов фосфатов кобальта и никеля представлены на рис. 1, а, б, в, г. На каждом из рисунков изображена серия кривых, выражающих зависимость давления пара воды над гидратами от температуры для опытов

с разными величинами навесок гидратов и объемов мембранных камер. Результаты отдельных опытов для каждого из гидратов хорошо согласуются между собой. Установлено, что термическая дегидратация всех изученных кристаллогидратов протекает не одноступенчато, а в две или несколько стадий. Исходя из экспериментальных данных, рассчитан брутто-состав продуктов отдельных стадий дегидратации и температурные интервалы реакций (таблица).

Несмотря на своеобразие в целом процессов дегидратации изученных кристаллогидратов, отдельные стадии всех рассмотренных процессов можно в основном свести к двум типам, различающимся рядом при-

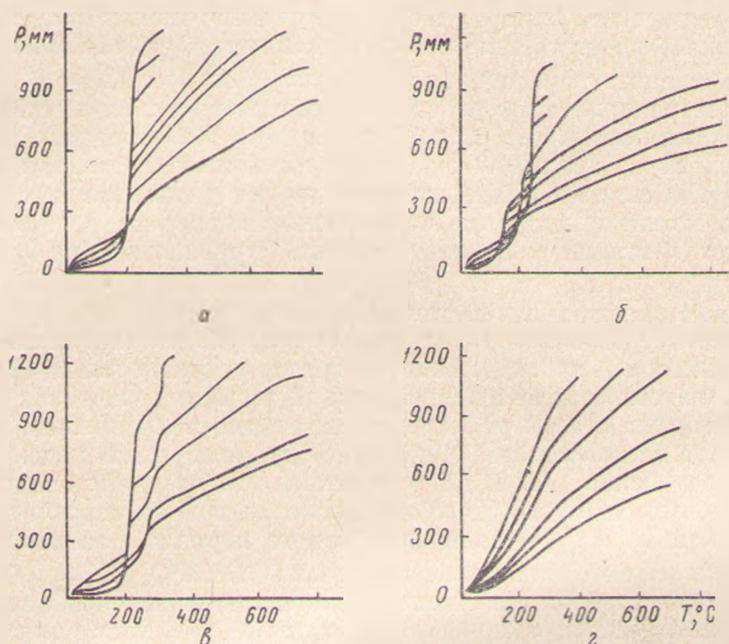


Рис. 1. Зависимость давления пара воды от температуры над кристаллогидратами: а — $\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. а — $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; з — $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

знаков: 1) видом зависимости давления пара от температуры; 2) числом фаз в конденсированной части системы; 3) уравнением для константы равновесия реакции; 4) числом степеней свободы или вариантносью системы; 5) величиной изменения энтальпии и энтропии в ходе процесса.

Первый тип реакций дегидратации характеризуется экспоненциальной зависимостью давления пара от температуры, наличием двух твердых фаз в конденсированной части системы, моновариантносью системы. Константа равновесия подобных реакций дегидратации равна давлению пара воды в степени, равной числу молей выделившейся воды: $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^n$. К этому типу реакций относятся процессы дегидратации, описываемые брутто-уравнениями (№ 1, 3, 4, 5, 7, 8, таблица). Исходя из экспериментальных данных, рассчитаны логарифмические зависимости давления пара от обратной температуры и константы равновесия в соответствующей температурной области.

Второй тип реакций дегидратации характеризуется линейной зависимостью давления пара от температуры, гомогенностью конденсированной фазы и бивариантносью системы. По данным рентгенографического анализа структура твердой фазы во время дегидратации сколь угодно значительных изменений не претерпевает. Таким образом, этому типу реакций соответствует некоторый интервал гомогенности твердой

фазы, когда выделение воды определенным образом меняет состав, но не изменяет структуру конденсированной части системы. Подобное явление отмечается при диспропорционировании окислов металлов и при дегидратации некоторых кристаллогидратов. В последнем случае, по литературным данным (6), может происходить образование твердых растворов в конденсированной фазе. Поэтому для оценки энергетики этих процессов дегидратации может быть использована термодинамическая модель, согласно которой конденсированная часть системы состоит из двух формальных брутто-компонентов, образующих твердый раствор. Построение такой термодинамической модели не противоречит экспериментальным рентгенографическим данным и анализу зависимости давления пара воды от температуры в изученных системах. Константа равновесия этого типа реакций включает в себя помимо давления пара активности компонентов в твердом растворе: $K_p = P_{H_2O}^n \cdot a_2^{x_2} / a_1^{y_1}$.

К рассмотренному типу реакций относятся процессы, описываемые брутто-уравнениями (№ 2, 6, 9, 10, таблица). На основании экспериментальных данных и принятой термодинамической модели твердого раствора рассчитаны константы равновесия рассмотренных реакций. Обработка данных методом наименьших квадратов для этого типа реакций дегидратации позволила получить уравнения вида $\lg K_p = A - B/T$.

Исходя из полученных логарифмических зависимостей давления пара и констант равновесия от температуры, рассчитаны термодинамические характеристики изученных процессов дегидратации (таблица). Для удобства сопоставления между собой термодинамических характеристик отдельных стадий реакций дегидратации эти величины вычислены из расчета на пробег реакции в один газовый моль воды. Погрешности в определении ΔH и ΔS рассчитаны из средней квадратичной ошибки функции $\lg P$ для доверительного интервала вероятности 0,95.

Все значения ΔH_{298}^0 — величины одного порядка, за исключением 9,4 ккал для первой стадии дегидратации $NiHPO_4 \cdot 2H_2O$. Одной из причин слабой связи воды в этом гидрате может быть, очевидно, особенность структуры этого соединения — исходный дигидрат рентгеноаморфен. Можно отметить, что ΔH_{298}^0 увеличивается с увеличением температуры реакции для одного и того же гидрата, если эти реакции относятся к одному типу реакций дегидратации.

Сопоставление полученных значений ΔH_{298}^0 с литературными данными для кристаллогидратов других фосфатов затруднено тем обстоятельством, что имеющиеся сведения чрезвычайно немногочисленны. Поэтому представляет интерес сравнить полученные результаты со среднестатистическим значением энтальпии дегидратации, равным ~ 14 ккал, которое вычислено несколькими авторами для кристаллогидратов галогенидов и некоторых солей кислородных кислот (7, 8). Рассчитанные нами значения ΔH_{298}^0 превышают эту величину, причем отклонения могут быть довольно значительными — порядка восьми килокалорий на моль воды. Этот факт подтверждает имеющиеся в литературе сведения о том, что фосфат-анион способен образовывать наиболее прочные водородные связи с молекулами гидратной воды в сравнении с большинством анионов других кислот (9). Изменения энтропии в реакциях дегидратации группируются в основном около двух значений порядка 27 и 40 э. е. Такое разделение величин, полученных из экспериментальных данных, довольно четко соответствует рассмотренной классификации реакций дегидратации. Первый тип реакций характеризуется большей величиной энтропии, что согласуется с тем фактом, что в этом случае, как правило, происходит разрушение кристаллической решетки и образование рентгеноаморфной фазы. Более низкая величина

Термодинамические характеристики процессов дегидратации
кристаллогидратов фосфатов кобальта и никеля

№ п.п.	Брутто-уравнение процесса	T, °C	Тип реакции	ΔS_{298}^0 , ккал/моль			ΔG_{298}^0 , ккал/моль		
				(H_2O)	е. (H_2O)	(H_2O)	(H_2O)	(H_2O)	(H_2O)
1	$[Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O] = [Ni_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O] + 6(H_2O)$	170—230	I	22,1	141,4	8,4	6,3		
2	$[Ni_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O] = [Ni_3(PO_4)_2 \cdot H_2O] + (H_2O)$	230—550	II	19,2	26,2	11,4	9,3		
3	$[Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O] = [Co_3(PO_4)_2 \cdot 6,5H_2O] + 1,5(H_2O)$	120—155	I	18,0	38,8	6,4	4,3		
4	$[Co_3(PO_4)_2 \cdot 6,5H_2O] = [Co_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O] + 1,5(H_2O)$	160—180	I	18,6	38,8	7,0	4,9		
5	$[Co_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O] = [Co_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O] + 3(H_2O)$	185—210	I	20,7	42,7	8,1	6,0		
6	$[Co_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O] = [Co_3(PO_4)_2 \cdot H_2O] + (H_2O)$	210—460	II	19,6	28,2	11,2	9,1		
7	$[CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O] = [CoHPO_4] + 1,5(H_2O)$	170—220	I	20,4	41,6	8,0	5,9		
8	$2[CoHPO_4] = [Co_2P_2O_7] + (H_2O)$	250—290	I	21,1	38,6	9,6	7,5		
9	$[NiHPO_4 \cdot 2H_2O] = [NiHPO_4] + 2(H_2O)$	60—270	II	9,4	19,1	3,7	1,2		
10	$2[NiHPO_4] = [Ni_2P_2O_7] + (H_2O)$	270—560	II	28,3	28,5	14,8	12,7		

ΔS_{298}^0 соответствует процессам дегидратации, для которых к конденсированной фазе применима модель твердого раствора.

Величина изобарно-изотермического потенциала пересчитана нами для гипотетического процесса, идущего с выделением жидкой воды (таблица). Эта величина с обратным знаком характеризует процесс гидратации и позволяет оценить сродство полученных фосфатов к образованию кристаллогидратов при кристаллизации их из водных растворов и возможность получения безводных солей. Исходя из значений ΔG_{298}^0 , можно заключить, что все рассмотренные фосфаты будут кристаллизоваться из водных растворов при нормальных условиях в виде гидратов, так как величины ΔG_{298}^0 для процессов гидратации во всех случаях отрицательны. Наименьшая склонность к образованию гидрата наблюдается у $NiHPO_4 \cdot 2H_2O$, реакции гидратации которого соответствует самое маленькое по абсолютной величине значение ΔG_{298}^0 .

Авторы выражают признательность Л. Н. Щегрову, Е. Д. Дзюбе и Л. С. Ещенко за предоставленные для исследования образцы.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 10.IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. И. Новиков, Л. А. Маринова, В. Н. Яглов, Журнал физической химии, 45, № 2, 1971. ² Л. А. Маринова, В. Н. Яглов, Г. И. Новиков, Журнал физической химии, 45, № 3, 1971. ³ В. Н. Яглов, Л. А. Маринова, Г. И. Новиков, ДАН БССР, 15, № 9, 1971. ⁴ Л. А. Маринова, В. Н. Яглов, Г. И. Новиков, сб. «Исследования в области неорганической технологии», Л., 1972. ⁵ Г. И. Новиков, А. В. Суворов, Заводская лаборатория, 9, 750, 1959. ⁶ Л. Г. Берг, Известия Казахского филиала АН СССР, сер. хим. наук, № 4, 133, 1957. ⁷ М. Г. Розенфельд, Журнал физической химии, № 6, 1410, 1969. ⁸ Le Van My, C. R. Acad. Sci., 272 C, № 2, 1971. ⁹ А. В. Карякин, Г. А. Мурадова, Журнал физической химии, 42, № 11, 1968.