

В. Н. ЯГЛОВ, Г. И. НОВИКОВ, А. И. ВОЛКОВ

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Работа является продолжением систематических термодинамических исследований кристаллогидратов ортофосфатов *d*-элементов, а именно гексагидрата ортофосфата двухвалентного марганца.

$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ получали обменной реакцией между растворами хлорида марганца и дигидрофосфатом натрия ($pH = 4$). Фосфат марганца выделялся при повышенной величине pH гидролизом аммония. Осадок оставляли в маточном растворе в течение недели. После отделения его промывали водой до исчезновения сопутствующих ионов и отжимали под прессом. Соотношение между фосфором и марганцем в полученном фосфате, установленное методами химического анализа [1], соответствовало стехиометрии.

Предварительное изучение процесса дегидратации $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ проводилось методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализов. Запись кривых нагревания осуществляли на воздухе на дериватографе системы «Paulik» со скоростью нагрева 10 град/мин. Кривые ДТА и ТГ приведены на рис. 1.

На термограмме дегидратации гексагидрата до 700 °С наблюдаются 3 эндотермических эффекта: два значительных с минимумами при 125 и 340 °С и менее значительный эндоэффект с минимумом при 255 °С. Первому эффекту соответствует выделение 3,1 моль воды в газовую фазу, о чем свидетельствует кривая потери веса (рис. 1, кривая 3). Выделение оставшихся трех молекул воды предшествует небольшой эндоэффект при 255 °С, связанный с образованием рентгеноаморфной фазы. При нагревании выше 500 °С рентгеноаморфный продукт кристаллизуется, чему соответствует экзотермический эффект с максимумом при 510 °С.

Рентгенографическое исследование исходного гидрата и продуктов его дегидратации проводилось на приборе марки УРС-50ИМ с железным антикатодом и марганцевым фильтром со скоростью 2 град/мин². Образцы для анализа были получены в равновесных условиях, кинетических тем, в которых проводилось тензиметрическое исследование. Рентгенограммы $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и продуктов его дегидратации представлены на рис. 2.

Удаление первых трех молей воды связано с некоторой перестройкой структуры исходной соли. На рентгенограмме образца $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, полученного при 170 °С, некоторые линии смещены в сторону больших углов, что соответствует уменьшению межплоскостных расстояний. Возможно, это связано с тем, что после удаления этих молекул воды происходит уплотнение кристаллической решетки гидрата. Одновременно исчезновение ряда линий и перераспределение их интенсивности свидетель-

стает об образовании несколько иной кристаллической решетки гидрата.

На второй стадии дегидратации, при которой в газовую фазу переходит еще три молекулы воды, происходит полное разрушение кристаллической решетки гидрата и образование рентгеноаморфного продукта. Кристаллизация аморфного продукта, происходящая на воздухе при температуре 510 °С, дает рентгенограмму (рис. 2, III), хорошо согласующуюся с литературными данными [2].

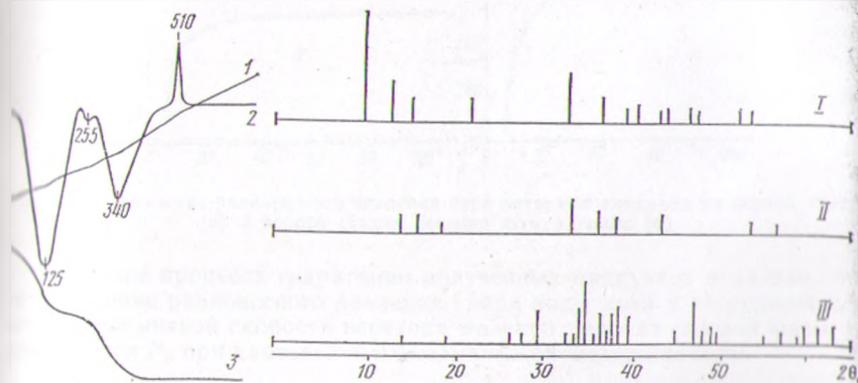


Рис. 1. Кривые ДТА (2), ТГ (3) для процесса обезвоживания гексагидрата ортофосфата марганца, запись температуры (1)

Рис. 2. Штрих-рентгенограммы исходного гексагидрата ортофосфата марганца и продуктов его дегидратации при различных температурах: I — исходный, T = 25 °С; II — 170; III — 700 °С

Исследование процесса дегидратации $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в равновесных условиях проводилось статическим тензметрическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром [3].

Графически зависимость давления пара воды над солью от температуры представлена на рис. 3. Процесс дегидратации изучен при варьировании отношения m/v , где m — навеска исследуемого гидрата, v — объем мембранной камеры.

На приведенных кривых можно прежде всего выделить участок, соответствующий удалению адсорбционной воды (I), который совпадает с кривой испарения воды. Суммарное количество адсорбционной воды по отношению к кристаллогидратной воде составляло 0,9—1,6 моль в зависимости от условий эвакуации мембранной камеры и величины навески гидрата.

На кривых также можно выделить две ступени (II и III), образованные экспоненциальными участками зависимости P_{H_2O} от T и линиями газового расширения (IV). Каждый из участков (II и III) соответствует отдельной стадии реакции дегидратации и протекает с выделением в газовую фазу по 3 моль воды (таблица).

Обоим процессам отвечает моновариантное состояние системы. Выражения для констант равновесия этих реакций имеют вид $K_p = P_{H_2O}^3$. Исходя из экспериментальных данных, методом наименьших квадратов рассчитана логарифмическая зависимость давления пара от обратной

температуры для первой стадии реакции дегидратации кристаллогидрата

$$\lg P_{\text{м.м}} = 9,96 - \frac{2720}{T}$$

Этому уравнению соответствуют следующие значения энтальпии и энтропии реакции на один газовый моль воды при температуре опыта

$$\Delta H_T^0 = 12,4 \pm 1,4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad \Delta S_T^0 = 32,3 \pm 2,8 \text{ в. е.}$$

Термодинамические характеристики процесса дегидратации гидрата на первой стадии близки с предшествующими для выделения адсорбционной воды [4]:

$$\Delta H_{298}^0 = 10,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$$

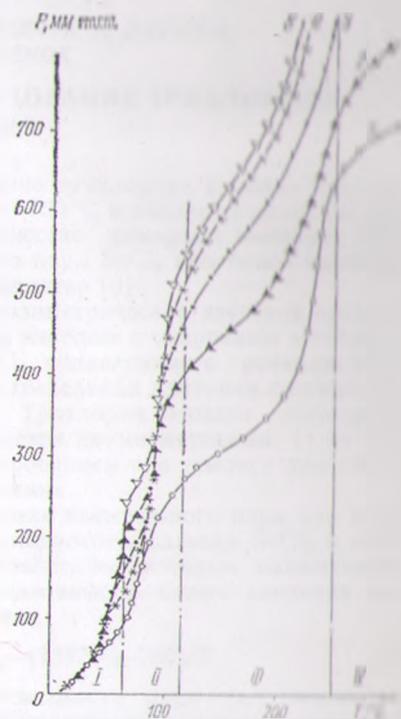
$$\text{и } \Delta S_{298}^0 = 28,4 \text{ э. е.}$$

Этим, очевидно, можно объяснить и различную степень гидратации для фосфата марганца, которую приводят разные авторы [5].

Для второй стадии реакции дегидратации (рис. 3, III), при которой выделяются оставшиеся три молекулы воды, соответствующая логарифмическая зависимость давления пара от температуры представляется уравнением

$$\lg P_{\text{м.м}} = 9,86 - \frac{3030}{T}$$

Рис. 3. Зависимость давления насыщенного пара воды над солью от температуры. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице



которому отвечают следующие термодинамические характеристики процесса:

$$\Delta H_T^0 = 13,8 \pm 1,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad \Delta S_T^0 = 31,5 \pm 1,5 \text{ в. е.}$$

Количество выделившейся воды на первой и второй стадии дегидратации $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$

№ образца	m	m _{H₂O(г)}	v, см ³	Mn ₃ (PO ₄) ₂ · 3H ₂ O (I стадия)		Mn ₃ (PO ₄) ₂ (II стадия)	
				H ₂ O			
1	0,01256	0,00046	9,50	3,10	2,04		
2	0,01845	0,00330	17,08	3,24	3,06		
3	0,02114	0,00124	10,10	3,11			
4	0,03616	0,00105	11,02	2,70			
5	0,01540	0,00215	8,83	2,80	2,01		
Среднее				3,03	2,07		

В заключение отметим, что время достижения равновесного давления пара воды над гидратом при температуре 92 °С составляет 25–30 час, $\frac{m}{v} = 2,9 \text{ мг/см}^3$ и при 241 °С 60–70 час, $\frac{m}{v} = 1,3 \text{ мг/см}^3$ (рис. 4). Заметим, что равновесное давление пара воды над солью достигалось как при дегидратации, так и при гидратации.

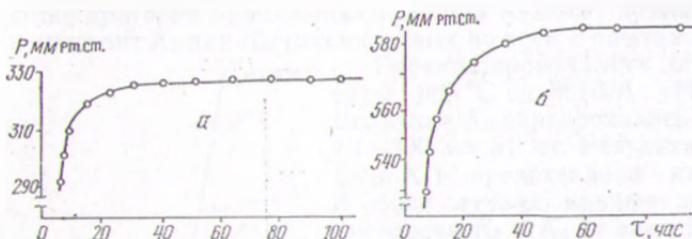


Рис. 4. Установление равновесного давления пара воды над гидратом на первой стадии (а) и второй стадии реакции дегидратации (б)

Изучение процесса гидратации полученных продуктов показало, что установление равновесного давления пара воды хотя и затруднительно вследствие низкой скорости перехода молекул воды из газовой фазы, но достигается P_p при длительной изотермической выдержке соли.

Литература

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.—Л., 1966.
2. ASTM, Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data, 1946—1968.
3. Новиков Г. И., Суворов А. В. Зав. лаб., 9, 750, 1959.
4. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968.
5. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry 9, 761.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
24.XI 1975