

В ы в о д ы

Показано, что нагревание BaHPO_4 до $380-400^\circ$ приводит к его разложению с образованием низкотемпературной модификации $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, которая при $720-750^\circ$ превращается в высокотемпературную модификацию $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

С использованием данных дифференциально-термического анализа произведена ориентировочная оценка энергии активации процесса разложения BaHPO_4 и величин тепловых эффектов, сопровождающих процессы образования низкотемпературной и высокотемпературной модификации $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Л. Я. Марковский, Ф. М. Пекерман, Л. Н. Петошина. Люминофоры. Изд. «Химия», М.—Л., 69 (1966). — [2] R. O. Ropp, J. Electrochim. Soc., 107, 1, 15 (1960). — [3] R. O. Ropp, Ам. пат. 3198742, 3 VIII 1965. — [4] Л. Г. Берг, ДАН СССР, 49, 672 (1945). — [5] Л. Г. Берг, Н. П. Бурмиistroва, М. И. Озерова, Г. Г. Цуринов. Практическое руководство по термографии. Изд. Казанского унив., 185 (1967). — [6] ASTM Diffraction data card file. Philadelphia (1957). — [7] Г. О. Пилоян, О. С. Новикова, ЖНХ, 12, 3, 602 (1967). — [8] П. П. Будников, А. М. Глиствинг. Реакции в смесях твердых веществ. М. (1965). — [9] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Сб. тр. Белорусского технолог. инст. им. С. М. Кирова, Общая и прикладная химия, 2, 2 (1969). — [10] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Е. Д. Дзюба, ЖПХ, XLIV, 3, 465 (1971).

Поступило в Редакцию
10 января 1969 г.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

*Л. А. Маринова, В. И. Яглов
и Г. И. Новиков*

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

Изучение процесса дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ представляет интерес при получении безводных фосфатов кобальта, которые могут быть использованы в качестве жаростойких покрытий, пигментов и катализаторов [1-3].

В ряде работ [4-6] термическое обезвоживание изучалось методами ДТА, рентгенографии, инфракрасной спектроскопии и бумажной хроматографии. Установлено, что процесс в интервале температур $200-305^\circ$ состоит из четырех стадий, на которых удаляются последовательно 0.75, 0.50, 0.10 и 0.45 моля кристаллизационной воды, и в качестве конечного продукта получается пирофосфат кобальта, а также небольшое количество орто- и триполифосфата.

Изучение термической дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ * проводилось в статистических равновесных условиях тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром [7] в области температур от 20 до 850° . Идентификация твердой фазы производилась методом рентгеноструктурного анализа.

На рис. 1 приведена серия кривых, выражающих зависимость равновесного давления пара воды над кристаллогидратом от температуры для разных соотношений m/V , где m — навеска соли, V — объем мембранной камеры. Чем больше соотношение m/V , тем выше по шкале давлений расположена кривая. Расчет числа молей выделившейся воды производился по уравнению Менделеева—Клайперова.

* Образец синтезировал Е. Д. Дзюба по методике, описанной ранее [8].

Для определения количества адсорбционной воды были проведены опыты, в которых адсорбционная вода вымораживалась жидким азотом в процессе эвакуации воздуха из мембранной камеры (кривые 1, 2; рис. 1). Адсорбционная вода выделяется в интервале температур 20—170°.

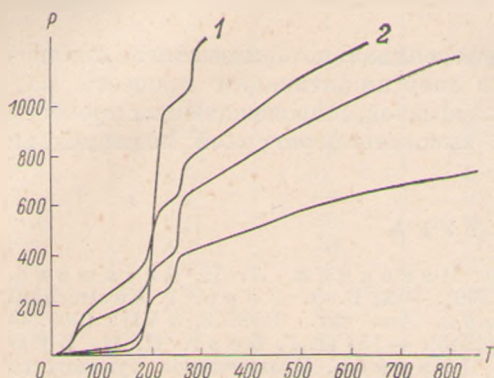


Рис. 1. Зависимость равновесного давления пара воды над кристаллогидратом $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ от температуры.

P — давление (мм рт. ст.), T — температура (°C).

1.5 моля кристаллизационной воды; на втором — от 250 до 290° — 0.5 моля кислой воды из аниона HPO_4^- . Брутто-состав конденсированной фазы при температуре от 290 до 500° соответствует формуле пирофосфата кобальта

Характер кривых зависимости давления пара воды от температуры (рис. 1) указывает на существование двух типов адсорбционной воды: поверхностной, давление пара которой почти совпадает с давлением пара жидкой воды, выделяющейся до 60°, и адсорбционной воды из трещин, капилляров и других дефектов в кристаллах, прочнее связанной с веществом, выделяющейся на пологом участке кривых от 60 до 170°. Суммарное ее количество составляет 0.94 моля по отношению к кристаллизационной воде.

На каждой кривой (рис. 1) имеется два экспоненциальных участка. На первом из них в интервале температур 160—220° выделяется

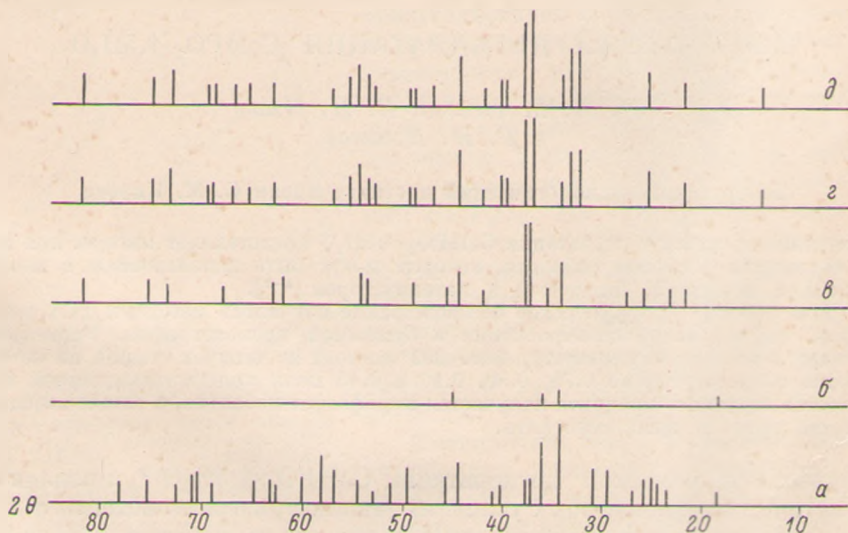


Рис. 2. Рентгенограммы исходного кристаллогидрата $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его дегидратации.

Температура (°C): а — 20, б — 210, в — 250, г — 500, д — 850.

$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. После 500° заметно некоторое уменьшение давления пара воды, которое, очевидно, вызвано паровым гидролизом образовавшегося фосфата.

На рис. 2 приведены рентгенограммы исходного $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его дегидратации при разных температурах. Диссоциация кристаллогидрата с удалением 1.5 моля воды сопровождается разрушением кристаллической решетки и образованием рентгеноаморфной фазы (рис. 2, а, б).

В интервале температур 220—250° аморфный продукт кристаллизуется. Полученная кристаллическая структура сохраняется во всем исследуемом интервале температур вплоть до 850° (рис.2, г, д).

Зависимость равновесного давления пара воды над кристаллогидратом от температуры для двух стадий дегидратации может быть представлена уравнениями:

$$1\text{-я стадия: } \lg P_{\text{вт}} = 9.0 - \frac{4420.3}{T},$$

$$2\text{-я стадия: } \lg P_{\text{вт}} = 8.4 - \frac{4540.1}{T}.$$

Исходя из этих уравнений вычислены термодинамические характеристики двух стадий процесса дегидратации из расчета на пробег реакции в один газовый моль: $\Delta H_1^0 = 20.2$ ккал./моль, $\Delta S_1^0 = 41.4$ э. е.; $\Delta H_2^0 = 20.7$ ккал./моль, $\Delta S_2^0 = 38.3$ э. е.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. Л. Голынюк-Вольфсон, Л. Г. Суданс. Сб. «Высокотемпературные покрытия». Изд. «Наука» (1967). — [2] Ф. М. Перпльман, А. Я. Зворыкин, Н. В. Гудима. Кобальт. Изд. АН СССР (1949). — [3] T. S. Wallace a. Schrishein, Ind. Eng. Chem. Progr., 3, 3, 237 (1964). — [4] Е. Д. Дзюба, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, ЖПС, 19, 5, 886 (1970). — [5] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, ДАН БССР, 13, 7, 607 (1969). — [6] J. J. Etein, A. Bouille, Bl. Soc. chim. France, 5, 1534 (1969). — [7] Г. И. Новиков. Докт. дисс. Л. (1966). — [8] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба. Авт. свид. № 266744; Бюлл. изобр., 12, 23 (1970).

Поступило в Редакцию
30 октября 1970 г.

СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕТАФОСФАТА КАЛИЯ С ТРЕХОКИСЬЮ МОЛИБДЕНА

Л. В. Кубасова, М. Л. Козьмина
и Г. Г. Александрова

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Полиметафосфат калия — $(\text{KPO}_3)_n$ является полимерным соединением, строение, структура и свойства которого могут быть изменены путем введения в его состав небольшого количества других соединений (модификаторов). Выбор в качестве модификатора MoO_3 и изучение строения и свойств модифицированных полиметафосфатов связаны с решением ряда практически важных задач: получения стекол специального назначения, производства высококонцентрированных безбалластных удобрений, содержащих микроэлемент (Mo), который, согласно исследованиям биохимиков и физиологов, способствует усвоению атмосферного азота и фотосинтезу.

В последние годы проведены исследования по модифицированию полиметафосфатов калия с целью получения продуктов с заданной степенью растворимости. Изучение этого вопроса проходило в двух направлениях: изменение условий охлаждения расплава полиметафосфата для предотвращения кристаллизации и получения аморфной легкорастворимой в воде модификации типа натрийфосфатных стекол; введение небольших добавок таких соединений, как MgO , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgCl_2 и др.

Исследования, проведенные на кафедре химической технологии МГУ [1], показали, что охлажденный расплав дегидратированного фосфата калия (даже при очень большой скорости охлаждения) остается всегда мутным из-за наличия в нем кристаллического полиметафосфата (типа соли Курроля) и растворимость увеличивается незначительно. Поэтому более пригодным для модифицирования метафосфата калия с целью получения стеклообразных продуктов является способ введения либо при дегидратации KH_2PO_4 , либо в расплав образовавшегося $(\text{KPO}_3)_n$ небольших добавок других соединений.