

закономерным смещением всех полос в область более низких частот, что вызвано увеличением приведенной частоты колеблющихся атомов.

Микротвердость CaSmG_3O_7 при нагрузке 50 г равна 500 кг/мм², что соответствует твердости апатита (5) по шкале Мооса. Его коэффициент термического расширения, определенный дилатометрическим методом с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, равен $80 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$.

Двойной галлат кальция и самария плавится при 1600°C. По предварительным данным он устойчив от комнатной до температуры плавления и не имеет других полиморфных форм.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Durif, F. Forrat. Bull. Soc. franc. mineral, et cristallogr., 81, 107 (1958).
2. А. А. Исмаев. Ж. структ. химии, 9, 1099 (1968).
3. В. Е. Warren. Z. Kristallogr., 74, 131 (1930).
4. В. А. Колесова. Изв. АН СССР. Сер. хим., 30, 669 (1966).
5. Н. А. Торопов, А. А. Исмаев, В. А. Колесова. Докл. АН СССР, 180, 1126 (1968).

Кафедра
общей химии

Поступила в редакцию
23 сентября 1974 года

УДК 536.7+546.185+546.723

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

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

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

Определены термодинамические характеристики процесса дегидратации моноклинной модификации трехзамещенного ортофосфата железа.

Фосфосидерит синтезирован по описанной методике [1] и идентифицирован химическим, рентгенографическим и микроскопическим исследованиями.

Процесс дегидратации $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ изучался статическим тензметрическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром [2]. Время установления равновесного давления пара воды над солью в подобных системах, как правило, велико для данного типа реакций и составляло в наших условиях 60—80 часов (рис. 1).

Таблица

Величины навесок $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, объемов мембранных камер и число выделившихся молей воды в процессе дегидратации

№ кривой	m , г	v , см ³	$m_{\text{H}_2\text{O адс}}$, г	$m - m_{\text{адс}}$, г	$n_{\text{H}_2\text{O}}$
1	0,00373	16,67	0,00068	0,00305	2,02
2	0,00400	9,12	0,00040	0,00360	2,06
3	0,00490	6,92	0,00040	0,00450	1,91

Среднее: 2,00

Зависимость давления насыщенного пара воды над солью от температуры представлена на рис. 2. Приведенные кривые 1, 2 и 3, соответствующие увеличению соотношения m/v , можно условно разделить на следующие участки: I—удаление адсорбционной воды до 50—50°C; II—тепловое расширение пара адсорбционной воды; III—дегидратация в одну стадию, 2,0 молей воды в интервале 160—200°C и IV—тепловое расширение пара выделившейся воды. Экспериментальные данные по опре-

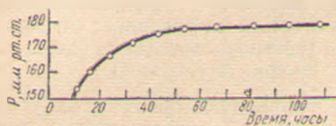


Рис. 1. Установление равновесного давления пара воды при дегидратации $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Температура 185°C, $m/v = 0,44 \text{ мг/см}^3$, где m — навеска гидрата, v — объем мембранной камеры).

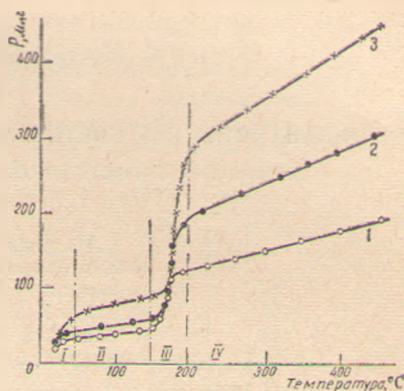


Рис. 2. Зависимость давления пара воды над дигидратом $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от температуры (№ кривых соответствуют их номерам в таблице).

делению количества выделившейся воды в исследуемом гидрате представлены в таблице.

Выделению гидратной воды соответствует экспоненциальная зависимость давления пара от температуры и моновариантное состояние системы. Конденсированная часть системы, согласно правилу фаз Гиббса, состоит из двух отдельных фаз — гидрата и продукта дегидратации, и выражение для константы равновесия этой реакции имеет вид: $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2$.

На основании экспериментальных данных методом наименьших квадратов рассчитана усредненная логарифмическая зависимость давления пара от обратной температуры

$$\lg P = 9,65 - \frac{3393}{T}$$

что позволило рассчитать изменения энтальпии и энтропии в реакции дегидратации в расчете на один газовый моль воды при температуре опыта.

$$\Delta H_T^\circ = 15,52 \pm 0,51 \text{ ккал/мол}, \quad \Delta S_T^\circ = 30,96 \pm 0,79 \text{ э. е.}$$

• ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Котлова, Н. И. Щепочкина. Ж. неорг. химии, 16, 41 (1971).
2. Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Заводск. лаборатория, 9, 750 (1959).

Кафедра общей
и неорганической химии

Поступила в редакцию
4 октября 1974 года