

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7+546.185:546.723

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ОРТОФОСФАТА ЖЕЛЕЗА

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

Несмотря на многочисленные работы по изучению различных модификаций кристаллогидратов трехзамещенного ортофосфата железа, до сих пор не решен вопрос о количестве кристаллогидратной воды и характере ее связи у фосфосидерита и штренгита.

В настоящей работе представлены результаты исследования термической дегидратации этих минералов в равновесных условиях, что позволило определить их гидратный состав и термодинамические характеристики процессов дегидратации.

Исходные кристаллогидраты трехзамещенного ортофосфата железа(III) синтезировали и идентифицировали по методике [1]. Исследование полученных соединений проводилось статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром [2].

На рисунке представлены кривые, выражающие зависимость равновесного давления паров воды (P) над орторомбической модификацией фосфата железа и продуктами дегидратации штренгита от температуры (T). Кривые 1, 2, 3 и 4 соответствуют увеличению соотношения $\frac{m}{V}$, где m — навеска соли, г; V — объем мембранной камеры, $см^3$. Точки на кривых получены путем изотермической выдержки до постоянного давления. Причем равновесие достигалось как при нагревании, так и при охлаждении.

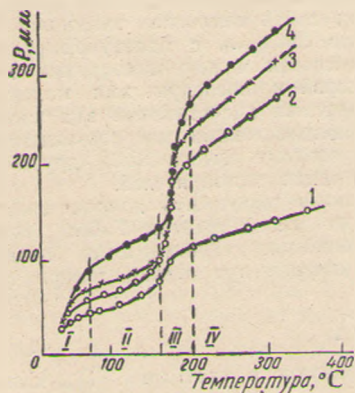


Рис. Зависимость давления пара воды над $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (штренгит) и продуктами его дегидратации от температуры

Характер кривых процесса дегидратации штренгита аналогичен фосфосидериту [3]. Так, участок I соответствует удалению адсорбированной воды (m_a); тепловое расширение пара выделившейся адсорбированной воды происходит на участке II. Одностадийной дегидратации 2 молей кристаллогидратной воды (участок III) отве-

Таблица

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

Номер кривой	$m, \text{г}$	$V, \text{см}^3$	$m_a, \text{г}$	$m - m_a, \text{г}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}$
1	0,0032	12,17	0,0004	0,0028	1,70	1,63
2	0,0064	11,72	0,0008	0,0056	1,81	1,41
3	0,0059	11,89	0,0008	0,0051	2,22	1,57
4	0,0094	17,56	0,0015	0,0079	1,99	1,96
Среднее					2,0	1,6

чае экспоненциальная зависимость $P=f(T)$ и моновариантное состояние системы. Теплового расширению пара выделившейся воды соответствует участок IV. Экспериментальные данные по определению количества адсорбированной (n_a) и кристаллогидратной (n) воды в исследуемом гидрате представлены в таблице.

Тензиметрический анализ количества молей воды, выделившихся при дегидратации штрэнгита, указывает на присутствие более значительных количеств адсорбированной воды (1,6 моля) по сравнению с моноклинной модификацией [3]. Причем ее количество зависит от степени дисперсности, условий хранения дигидрата и может составлять до 2 молей по отношению к кристаллогидратной воде, что, очевидно, и связано с ошибочным представлением $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде тетрагидрата [4].

На основании полученных экспериментальных данных методом наименьших квадратов определена усредненная логарифмическая зависимость давления пара от обратной температуры для штрэнгита

$$\lg P(\text{мм рт.ст.}) = 10,28 - \frac{3632}{T},$$

что позволило рассчитать значения термодинамических характеристик реакции дегидратации $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_{\text{шт}} = [\text{FePO}_4] + 2(\text{H}_2\text{O})$ в расчете на один «газовый моль» воды при температуре опыта: $\Delta H^\circ_T = 16,62 \pm 0,51 \text{ ккал} \cdot \text{мол}^{-1}$, $\Delta S^\circ_T = 33,86 \pm 0,83 \text{ э. е.}$ Пересчет энтальпии и энтропии реакций дегидратации к стандартным условиям по аналогии с [5] дает следующие значения: $\Delta H^\circ_{298} = 16,8 \pm 0,5 \text{ ккал} \cdot \text{мол}^{-1}$, $\Delta S^\circ_{298} = 34,3 \pm 0,9 \text{ э. е.}$ Теплота дегидратации, найденная с использованием литературных значений стандартных теплот образования дигидрата [6] и безводного фосфата железа [7], равна $16,3 \pm 2,1 \text{ ккал} \cdot \text{мол}^{-1}$.

Таким образом, тензиметрический метод является достаточно надежным при оценке изменения состояния воды и характера ее связи в кристаллогидратах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Ещенко, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, А. Б. Устимович. Ж. неорган. химии, 1973, т. 18, вып. 4, с. 909—914.
2. Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Заводск. лаборатория, 1953, т. 25, вып. 6, с. 750—751.
3. А. И. Волков, В. Н. Яглов, Г. И. Новиков. Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, вып. 6, с. 831.
4. Y. Takashima, S. Ohashi. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1684 (1965).
5. Л. А. Маринова, А. И. Волков, К. Х. Лефарова, В. Н. Яглов, Г. И. Новиков. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1974, № 2, с. 45—49.
6. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. В. П. Глушко. М., ВИНТИ АН СССР, 1972, вып. 6, ч. 1, с. 210.
7. W. A. Roth, A. Meichsner, H. Richter. Arch. Eisenhüttenwesen, 8, № 6, 239 (1934/5).