

Л. А. МАРИНОВА, А. И. ВОЛКОВ, А. Х. ЛЕФАРОВА,
В. Н. ЯГЛОВ, Г. И. НОВИКОВ

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

Получение многих фосфатов, в том числе и фосфатов элементов III^b подгруппы, связано с кристаллизацией их из водных растворов. Поскольку большинство подобных соединений получается в виде кристаллогидратов, изучение процессов их дегидратации имеет большое практическое значение для синтеза безводных фосфатов.

В связи с этим нами было предпринято термодинамическое изучение процесса дегидратации $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Исследование процесса дегидратации в статических равновесных условиях позволяет определить количество и последовательность выделения молекул воды в газовую фазу, температурные интервалы отдельных стадий реакции, установить зависимость давления пара воды над гидратом от температуры. На основании экспериментальных данных могут быть рассчитаны изменения энтальпии и энтропии в реакции дегидратации.

Дигидрат ортофосфата скандия был синтезирован по методике [1]. Осаждение $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при сливании растворов ортофосфорной кислоты и хлорида скандия проводилось при pH 4—4,5 и соотношении $\text{PO}_4^{3-}:\text{Sc}^{3+}=1,2$. Осадок был промыт и высушен в сушильном шкафу при температуре 60—70 °С. Соотношение между фосфором и скандием в полученном фосфате, установленное методами химического анализа [2], соответствовало стехиометрии.

Предварительное изучение процесса дегидратации $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводилось методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализов на дериватографе системы «Paulik» со ско-

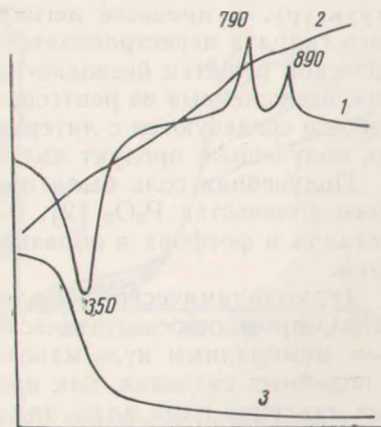


Рис. 1. Кривые ДТА — 1 и ТГ — 3 для процесса обезвоживания дигидрата фосфата скандия, 2 — запись температуры

ростью нагрева 10°/мин. Кривые ДТА и ТГ для $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приведены на рис. 1.

При нагревании дигидрата фосфата скандия метод ДТА регистрирует 3 эффекта — один большой эндоэффект и 2 менее значительных экзоэффекта. Эндоэффект в интервале температур 260—480 °С с минимумом

при 350 °С соответствует выделению 1,8 моль воды в газовую фазу, о чем свидетельствует кривая потери веса (рис. 1). Выделение оставшегося количества воды происходит вплоть до 650 °С. При 790 и 890 °С обнаруживаются два отчетливых экзоэффекта, связанных с перекристаллизацией конденсированной фазы ScPO_4 .

Рентгенографическое исследование исходного гидрата и продуктов дегидратации производилось на приборе марки УРС-50ИМ с медным антикатодом. Рентгенограммы $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и безводного фосфата даны на рис. 2.

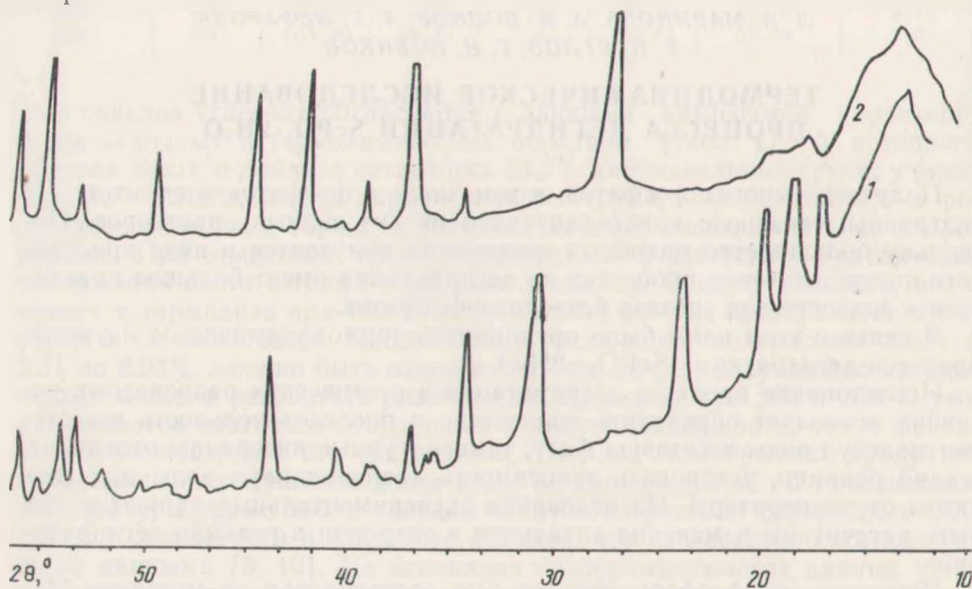


Рис. 2. Рентгенограммы исходного дигидрата фосфата скандия — 1 (25 °С) и продукта дегидратации — 2 (900 °С)

Исходный дигидрат имеет хорошо выраженную кристаллическую структуру. В процессе дегидратации кристаллическая решетка исходного гидрата перестраивается и происходит образование новой кристаллической решетки безводного ScPO_4 (рис. 2). Межплоскостные расстояния, вычисленные из рентгенограммы продукта дегидратации при 900 °С, хорошо согласуются с литературными данными для ScPO_4 , следовательно, полученный продукт является безводным фосфатом скандия.

Полученная соль была проанализирована на содержание Sc^{3+} и общего количества P_2O_5 [2]. Результат анализа показал, что количество металла и фосфора в образце находится в соответствии со стехиометрией.

Термодинамическое исследование процесса дегидратации $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводилось статическим тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром [3]. Время достижения равновесия в подобных системах, как правило, велико, и в данном случае постоянное давление пара воды над гидратом устанавливается только спустя 60—90 час при одной и той же температуре. Было проведено четыре опыта с разными величинами навесок гидрата m и объемами мембранных камер v (таблица). Результаты отдельных опытов хорошо согласуются. Варьирование отношения $\frac{m}{v}$ позволило изучить процесс дегидратации в области давлений до полутора атмосфер.

Графически зависимость давления пара воды над $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от температуры изображена на рис. 3.

В интервале температур 20—220 °С в газовую фазу переходит адсорбированная вода. 2 моль гидратной воды выделяются в одну стадию в интервале температур 230—320 °С. Этому процессу соответствует экспоненциальная зависимость давления пара от температуры и моновариантное состояние системы. Тогда, согласно правилу фаз Гиббса, конденсированная часть системы состоит из двух отдельных фаз — гидрата и продукта дегидратации. Выражение для константы равновесия этой

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

№ кривой (рис. 3)	$m, \text{г}$	$v, \text{мл}$	$m_{\text{H}_2\text{O адс.}}$	$m - m_{\text{адс.}}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}$
1	0,0138	12,21	0,0005	0,0133	1,8
2	0,0191	12,03	0,0007	0,0184	1,8
3	0,0116	9,61	0,0005	0,0111	1,9
4	0,0204	9,99	0,0005	0,0199	1,7

реакции имеет вид $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2$. Исходя из экспериментальных данных, рассчитана логарифмическая зависимость давления пара от обратной температуры

$$\lg P_{\text{мм}} = 9,1 - \frac{3700}{T}$$

Из этих соотношений на основании известных формул рассчитаны значения энтальпии и энтропии реакции на один газовый моль воды при температуре опыта, которые приведены ниже. Пересчет этих значений к стандартным условиям можно сделать, если принять в первом приближении, что ΔC_p реакции равно изменению теплоемкости воды при переходе из твердого состояния в газообразное, поскольку данные по теплоемкости исходного гидрата и безводного фосфата лантана отсутствуют. Если

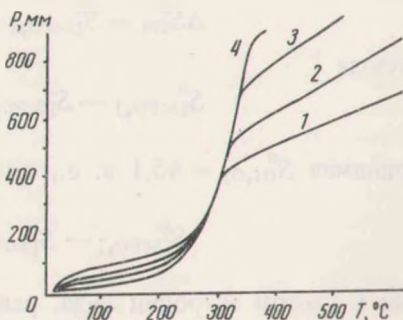


Рис. 3. Зависимость давления пара воды над дигидратом фосфата скандия от температуры. 1—4 см. таблицу

считать, что $\Delta C_p = \text{const} = -1,08 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ в данном интервале температур, то

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_T^0 - \Delta C_p (T - 298),$$

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_T^0 - \Delta C_p \ln \frac{T}{298}.$$

Термодинамические характеристики процесса дегидратации $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приведены ниже:

ΔH_T^0 , ккал/моль (H_2O)	ΔS_T^0 , э. е. моль (H_2O)	ΔH_{298}^0 ккал/моль (H_2O)	$\Delta S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})$, ккал/моль·град	ΔH_{298}^0 2(H_2O), ккал	ΔS_{298}^0 2(H_2O), э. е.
$16,9 \pm 0,9$	$28,4 \pm 0,5$	$17,2 \pm 0,9$	$29,1 \pm 0,5$	$34,4 \pm 0,9$	$58,2 \pm 0,5$

Сравнивая полученные данные, видно, что величина найденной таким образом поправки невелика и сравнима с ошибкой эксперимента. Поскольку процесс выражается уравнением



значения ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 вычислены из расчета на 2 моль воды, т. е. на 1 моль фосфата.

Полученная величина ΔH_{298}^0 процесса дегидратации на 3 ккал больше некоторого среднего значения энтальпии дегидратации ряда гидратов хлоридов, сульфатов и нитратов, которое приблизительно постоянно для этих солей и равно 14 ккал на 1 моль воды [4, 5]. Таким образом, связь молекул воды с фосфатным анионом несколько более прочная, чем с хлорид-, нитрат- и сульфат-ионами, что согласуется с опубликованными ранее данными [6, 7].

Изменение энтропии дегидратации $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ того же порядка, что и ΔS^0 большинства процессов сублимации, т. е. ~ 30 э. е. на один газовый моль. Однако в предыдущих работах нами было показано, что изменение энтропии в процессах дегидратации может существенно превышать эту величину и достигать значения порядка 40 э. е. Это связано, во-первых, со значительной энтропией сублимации самой воды ($\Delta S^0 = 35,7$ э. е.) и, во-вторых, с перестройкой кристаллической решетки исходного гидрата. Энтропию процесса дегидратации $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (на 2 моль воды) можно представить в виде

$$\Delta S_{298}^0 = S_{[\text{ScPO}_4]}^0 + 2S_{(\text{H}_2\text{O})}^0 - S_{[\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}^0.$$

Отсюда

$$S_{[\text{ScPO}_4]}^0 - S_{[\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}^0 = \Delta S_{298}^0 - 2S_{(\text{H}_2\text{O})}^0.$$

Принимая $S_{(\text{H}_2\text{O})}^0 = 45,1$ э. е., получим

$$S_{[\text{ScPO}_4]}^0 - S_{[\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}^0 = -32 \text{ э. е.}$$

Или с учетом энтропии льда, равной 9,4 э. е.,

$$S_{[\text{ScPO}_4]}^0 + 2S_{[\text{H}_2\text{O}]}^0 - 2S_{[\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}^0 = -13,2 \text{ э. е.}$$

Эта величина свидетельствует о том, что энтропия гидрата довольно существенно превышает энтропию составляющих его индивидуальных конденсированных фаз — безводного фосфата скандия и льда. Очевидно, это может быть связано с тем, что молекулы воды в гидрате $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ более подвижны, чем молекулы воды, которые входят в структуру льда.

Литература

1. Rajakoff S. Mh, Chem. Bd., **99**, 44, 1968.
2. Цивина Б. С., Конькова О. В. Зав. лаб., № 25, 1430, 1959.
3. Новиков Г. И., Суворов А. В. Зав. лаб., № 9, 750, 1959.
4. Розенфельд М. Г. ЖФХ, № 6, 1410, 1969.
5. Le Van My. C. R. Acad. Sci., **272**, С, № 2, 1971.
6. Новиков Г. И., Маринова Л. А., Яглов В. Н. ЖФХ, **45**, № 2, 1971.
7. Маринова Л. А., Яглов В. И., Новиков Г. И. Сб. «Исследования в области неорганической технологии». Л., 1972.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
6.IV 1973