THM XXII

1977

Вып. 1

УДК 546.185:546.763

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

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТА СтРО4 • 6H2O

Исследована дегидратация гексагидрата трехзамещенного ортофосфата хрома. По результатам тензиметрического изучения установлено, что процесс выделения гидратной воды протекает в две стадии, различаюицихся видом зависимости равновесного давления паров воды над солью от температуры. Рассчитаны термодинамические характеристики первой стадии дегидратация, чему соответствует моновариантное состояние системы. Существование метастабильных гидратов на второй стадии можпо рассматривать как результат частичной дегидратации рентгеноаморфного продукта.

Фазовую диаграмму системы Cr₂O₃ - P₂O₅ - H₂O изучали при 0, 40 [1] и 70° С [2]. Существование различных фосфатов хрома и их исследование обобщено в работах [1, 2-6].

Ридом авторов [1, 7-9] получен кристаллический гексагидрат ортофосфата хрома фиолетовой модификации. Процесс термической дегидратации CrPO₄·6H₂O изучен в работах [1, 7-12].

Последовательная дегидратация гексагидрата фосфата хрома сопропождается образованием рентгеноаморфных промежуточных гидратов [1, 7, 10], что оспаривается авторами работ [9, 11]. Существование кристаллического тетрагидрата $CrPO_4 \cdot 4H_2O$, установленные [13, 14] отрицается авторами [9]. В гидротермальных условиях синтезирован $2CrPO_4 \cdot H_2O$ [12], однако его получение при 580° С дегидратацией тригидрата на воздухс, как и существование самого $CrPO_4 \cdot 3H_2O$ в устойчивой форме [15], очевидно, нуждается в уточнении. Дегидратация $CrPO_4 \cdot 6H_2O$ заканчиваотся образованием метастабильной низкотемпературной модификации безводного фосфата хрома β - $CrPO_4$ [9]. При дальнейшем повышении температуры образуется стабильная модификация α - $CrPO_4$ [8, 12].

ИК спектроскопическое исследование гексагидрата и продуктов его дегидратации проведено в [8], однако сравнение этих результатов с результатами работы [15] затруднено. Полоса поглощения деформационного колебания связи Р—ОН (1450 см⁻¹), наблюдаемая в работе [15], не подтверждена в работах [7, 8].

Термодинамические характеристики гексагидрата ортофосфата хрома и продуктов его дегидратации [16] в литературе нами пе найдены.

Цель настоящей работы — исследование дегидратации CrPO₄·6H₂O в равновесных условиях для определения стадийности этого процесса, его термодинамических характеристик и изучение возможности получения устойчивых промежуточных продуктов дегидратации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный кристаллогидрат CrPO₄·6H₂O, состав которого подтвержден данными химического и рептгенофазового анализов, синтезировали при взаимодействии питрата хрома в ацетатном буфере (pH 3,5) с монозамещенным ортофосфатом натрия по методике [8]. Термографическое исследование проведено на дериватографе системы «Паулик» со скоростью нагрева печи 10 град/мин.

При нагревании гексагидрат ортофосфата хрома теряет приблизительно 90% общего содержания воды до 400°С. На кривой дифференциально-



Рас. 1. Кривые термического разложения CrPO₄·6H₂O. Кривые 1-6 соответствуют увеличению отношения m·V⁻¹, где m – нагеска солп, V – объем мембранной камеры термического анализа (рис. 1) наблюдается глубокий эндоэффект с минимумом 130° С, отвечающий удалению воды и разрушению кристаллической структуры CrPO₄.6H₂O. Особенностью процесса дегидратации гексагидрата является образование рентгеноаморфного состояния после частичной потери воды.

Однако, как показывают электронодифрактограммы [12], рентгеноаморфное состояние обладает определенной кристалличностью.

Согласно кривой ТГ, дегидратация рентгеноаморфного продукта происходит вплоть до температуры 920°С, при которой отмечается экзотермический эффект, соответствующий кристаллизации β-формы безводного фосфата хрома.

Продукты изотермического прокаливания исследовали также методами ИК спектроскопии и хроматографии на бумаге [8].

Характер изменения ИК спектров поглощения фосфата хрома в зависимости от температуры показан

на рис. 2. Наличие первоначально очень широкой полосы поглощения $(3600-2100 \text{ см}^{-1})$, соответствующей валентным колебаниям ОН-групп, свидетельствует об образовании водородных связей в структуре гидрата. Существование размытых трех максимумов (2430, 2870 и 3450 см^{-1}) указывает на существование различных типов водородной связи, принадлежащих структурно равноценному типу молекул воды в гидрате ($\delta(\text{H}_2\text{O}) - 1600 \text{ см}^{-1}$). В случае дегидратации интенсивность полосы 1600 см⁻¹ уменьшается и исчезает выше 800° С наряду с сужением и изменениями частот и интенсивности полос v(OH).

Интенсивная полоса поглощения фосфорного тетраэдра при 975 см⁻¹ по мере обезвоживания расщепляется и сдвигается в сторону больших частот, что свидетельствует о понижении симметрии Td аниона PO_4^{3-} и предполагает [7] образование HPO_4^{2-} -групп. В составе продуктов термического разложения выше $300-350^{\circ}$ С, как и в [8], отмечены на хроматограммах пирофосфат-ионы. Прокаливание фосфата хрома при 1000° С приводит к образованию β -CrPO₄, рентгенограмма и ИК спектр которого хорошо согласуются с литературными данными [8, 17]. Согласно [8], при более высокой температуре происходит необратимый фазовый переход β -CrPO₄ $\rightarrow \alpha$ -CrPO₄, α -форма фосфата хрома не плавится вплоть до 1800° С [11].

По результатам тензиметрического исследования [18] определена зависимость давления пара от температуры для процесса дегидратации $CrPO_4 \cdot 6H_2O$ (рис. 1), выражаемая серией кривых для опытов с различными соотношениями $\frac{m}{V}$ (где m — навеска соли, V — объем мембранной камеры). Кривые 1-6 соответствуют увеличению данного соотношения. Процесс дегидратации изучен в области давлений до полутора атмосфер.

Количество выделившейся воды при дегидратации CrPO₄-GH₂O в равновосных условиях

	т, г	т _а , г	V, см ³	$n_{\rm H_2O}$		
Номер кривой				I стадия	II стадия	III стадия
1 2 3 4 5 0	0,00295 0,00910 0,00971 0,01532 0,00362 0,00590	0,00065 0,00017 0,00041 0,00043 0,00044 0,00053	12,40 16,91 11,39 12,69 4,13 4,22	2,15 2,34 2,21 2,27 2,24 1, 9 2	3,88 3,66 3,87 -	6,03 6,00 6,08
			Среднее	2,2	3,8	6,0

Последовательность выделения молекул воды из CrPO₄·6H₂O приведена в таблице.

Как видно из рис. З, характеризующего время установления постоянного давления водяных паров над солью, степень дегидратации гексагидрата ортофосфата хрома является функцией температуры и времени изотермической выдержки.



Рис. 2. ИК спектры гексагидрата ортофосфата хрома и продуктов его дегидратации: *a* – исходный; *б* – 100° C (равновесные условия); *в* – 300° C (р.у.); *г* – 810° C; *д* – 1000° C

Рис. 3. Установление равновесного давления пара воды при дегидратации

CrPO₄·6H₂O
$$\left(\frac{m}{V} = 0.9 \text{ Mr/cm}^3\right)$$
: $a - 80; \ 6 - 200^\circ \text{ C}$

После первой стадии дегидратации отсутствует участок газового расширения паров выделившейся воды, и вслед за первоначальным удалением двух молей воды протекает монотонный процесс (II стадия) удаления оставшихся четырех молей воды из гидрата. Данная стадия дегидратации характеризуется линейной зависимостью, и степень изотермической дегидратации связана с массой образца.

Следует заметить, что в твердой фазе, очевидно, образуется разветвленный полимер фосфата хрома [10]:



где A=HPO₄²⁻, B=OH⁻ или HPO₄²⁻ и C=HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻ или H₂O.

Такой тип структуры объясняет и ионнообменные свойства, встречаемые в этих системах [2, 9]. Образование рентгеноаморфных продуктов, очевидно, может быть связано с хаотическим расположением мостиковых групп, так как окончательному «сшиванию» предшествует рекристаллизания фосфата.

Следовательно, процесс выделения гидратной воды (*n*_{ню}) проходит в две стадии, которые различаются видом зависимости равновесного давления наров воды над солью от температуры.

Вначале по экспоненциальной зависимости P=f(T) выделяются два моля воды при низких температурах (50-90° C) и процессу дегидратации $[CrPO_4 \cdot 6H_2O] = [CrPO_4 \cdot 4H_2O] + 2(H_2O)$

соответствуют следующие термодинамические характеристики:

 $\Delta H_{r}^{0} = 25,4 \pm 2,6$ ккал и $\Delta S_{r}^{0} = 64,3 \pm 5,2$ э.е.

Большая погрешность полученных данных связана с трудностью изучения процесса на данной стадии в узком температурном интервале в связи с близкими энергетическими характеристиками этого процесса и ироцесса дегидратации адсорбированной воды [19, 20]. Следует отметить также значительную продолжительность времени достижения на этом участке равновесного состояния (рис. 3, а).

Результаты тепзимстрического изучения показали, что первой стадии дегидратации соответствует моновариантное состояние системы. Это подтверждает результаты кипетического изучения термической дегидратации фосфата хрома [10]. Последующее удаление воды, как указано в [7, 10], сопровождается изменением (0,5÷3,0) порядка реакции дегидратации.

Все вышеизложенное затрудняет получение термодинамических характеристик дегидратации тензиметрическим методом на второй ступени. Однако можно сделать вывод, что тензиметрическое изучение по подтверждает данных, указывающих па образование устойчивых низших гидратов, как три- [15], ди- и моно- [7, 10] гидратов при дегидратации гексагидрата.

Существование таких метастабильных гидратов, вероятно, можно рассматривать как результат импеданса в рентгеноаморфных продуктах при удалении молекул воды из частично дегидратированных образцов.

Литература

- R. F. Jameson, J. E. Salmon, J. Chem. Soc., 360 (1955).
 J. P. Redfern, J. E. Salmon, J. Chem. Soc., 291 (1961).
 J. W. Mellor. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 11, 479 (1943).
 P. Remy, A. Boulle. Bull. Soc. chim. France, № 6, 2213 (1972).

- Р. Řету, А. Boulle. Bull. Soc. chim. France, № 6, 2213 (1972).
 А. В. Лавров. Автореф. канд. дисс., М., 1969.
 Т. Д. Маркина. Автореф. канд. дисс., Симферополь, 1954.
 G. M. Lukaszewski, J. P. Redfern. J. Chem. Soc., 3790 (1963).
 А. В. Лавров, А. А. Медведев, Н. Н. Чудинова, И. В. Тапанаев. Ж. неорган. материалы, 6, 503 (1970).
 B. M. Sullivan, R. F. McMurdie. J. Res. Nat. Stand., 48, 159 (1952).
 G. M. Lukaszewski, J. P. Redfern. Nature, 190, 805 (1961).
 A. T. Ness, R. E. Smith, R. L. Evans. J. Amer. Chem. Soc., 74, 4685 (1952).
 M. W. Stafer, R. Roy. J. Amer. Chem. Soc., 78, 1087 (1956).
 A. F. Joseph, W. N. Rae. J. Chem. Soc., 196 (1917).
 G. L. Clark, A. P. Tai. Science, 107, 505 (1948).
 H. A. Берг, Л. Н. Калитина, Т. А. Устьянцева и др. Тр. Уральск. н.-и. ин-та химии, Свердловск, № 27, 137 (1973).
 Термические константы веществ. Справочник (под ред. В. П. Глушко). М.,

- Мий, Свердловск, № 27, 137 (1973).
 16. Термические константы веществ. Справочник (под ред. В. П. Глушко). М., ВИНИТИ АН СССР, 1974, вып. 7.
 17. ASTM. Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data, 1946-1974.
 18. Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Заводск. лаборатория, 9, 750 (1959).
 19. G. М. Lukaszewski, J. P. Redfern, J. E. Salmon. J. Chem. Soc., 39 (1961).
 20. Термические константы веществ. Справочник (под ред. В. П. Глушко), М., ВИНИТИ АН СССР 1965 Рым. 4. ВИНИТИ АН СССР, 1965, вып. 1.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 3 июля 1975 г.