

УДК 546.185:546.763

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

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТА
 $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

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

Фазовую диаграмму системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ изучали при 0, 40 [1] и 70°С [2]. Существование различных фосфатов хрома и их исследование обобщено в работах [1, 2–6].

Рядом авторов [1, 7–9] получен кристаллический гексагидрат ортофосфата хрома фиолетовой модификации. Процесс термической дегидратации $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изучен в работах [1, 7–12].

Последовательная дегидратация гексагидрата фосфата хрома сопровождается образованием рентгеноаморфных промежуточных гидратов [1, 7, 10], что оспаривается авторами работ [9, 11]. Существование кристаллического тетрагидрата $\text{CrPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, установленные [13, 14] отрицается авторами [9]. В гидротермальных условиях синтезирован $2\text{CrPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12], однако его получение при 580°С дегидратацией тригидрата на воздухе, как и существование самого $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в устойчивой форме [15], очевидно, нуждается в уточнении. Дегидратация $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ заканчивается образованием метастабильной низкотемпературной модификации безводного фосфата хрома $\beta\text{-CrPO}_4$ [9]. При дальнейшем повышении температуры образуется стабильная модификация $\alpha\text{-CrPO}_4$ [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 $\text{P}-\text{OH}$ (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 не найдены.

Цель настоящей работы — исследование дегидратации $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в равновесных условиях для определения стадийности этого процесса, его термодинамических характеристик и изучение возможности получения устойчивых промежуточных продуктов дегидратации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный кристаллогидрат $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, состав которого подтвержден данными химического и рентгенофазового анализов, синтезировали при взаимодействии нитрата хрома в ацетатном буфере (рН 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-термического анализа (рис. 1) наблюдается глубокий эндоэффект с минимумом 130°С, отвечающий удалению воды и разрушению кристаллической структуры $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Особенностью процесса дегидратации гексагидрата является образование рентгеноаморфного состояния после частичной потери воды.

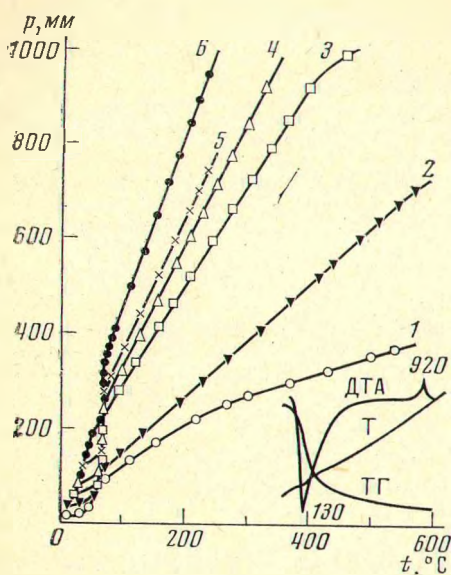


Рис. 1. Кривые термического разложения $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кривые 1–6 соответствуют увеличению отношения m/V^{-1} , где m – навеска соли, V – объем мембранной камеры

на рис. 2. Наличие первоначально очень широкой полосы поглощения ($3600\text{--}2100\text{ см}^{-1}$), соответствующей валентным колебаниям OH-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°C наряду с сужением и изменениями частот и интенсивности полос $\nu(\text{OH})$.

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 $300\text{--}350^\circ\text{C}$, как и в [8], отмечены на хроматограммах пирофосфат-ионы. Прокаливание фосфата хрома при 1000°C приводит к образованию $\beta\text{-CrPO}_4$, рентгенограмма и ИК спектр которого хорошо согласуются с литературными данными [8, 17]. Согласно [8], при более высокой температуре происходит необратимый фазовый переход $\beta\text{-CrPO}_4 \rightarrow \alpha\text{-CrPO}_4$, α -форма фосфата хрома не плавится вплоть до 1800°C [11].

По результатам тензиметрического исследования [18] определена зависимость давления пара от температуры для процесса дегидратации $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (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.

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 рекристаллизация фосфата.

Следовательно, процесс выделения гидратной воды (n_{H_2O}) проходит в две стадии, которые различаются видом зависимости равновесного давления паров воды над солью от температуры.

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

соответствуют следующие термодинамические характеристики:

$$\Delta H_r^0 = 25,4 \pm 2,6 \text{ ккал и } \Delta S_r^0 = 64,3 \pm 5,2 \text{ э.е.}$$

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 процесса дегидратации адсорбированной воды [19, 20]. Следует отметить также значительную продолжительность времени достижения на этом участке равновесного состояния (рис. 3, а).

Результаты тензиметрического изучения показали, что первой стадии дегидратации соответствует моновариантное состояние системы. Это подтверждает результаты кинетического 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 не подтверждает данных, указывающих на 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

1. R. F. Jameson, J. E. Salmon. J. Chem. Soc., 360 (1955).
2. J. P. Redfern, J. E. Salmon. J. Chem. Soc., 291 (1961).
3. J. W. Mellor. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 11, 479 (1943).
4. P. Remy, A. Boule. Bull. Soc. chim. France, № 6, 2213 (1972).
5. А. В. Лавров. Автореф. канд. дисс., М., 1969.
6. Т. Д. Маркина. Автореф. канд. дисс., Симферополь, 1954.
7. G. M. Lukaszewski, J. P. Redfern. J. Chem. Soc., 3790 (1963).
8. А. В. Лавров, А. А. Медведев, Н. Н. Чудинова, И. В. Тапанаев. Ж. неорган. материалы, 6, 503 (1970).
9. B. M. Sullivan, R. F. McMurdie. J. Res. Nat. Stand., 48, 159 (1952).
10. G. M. Lukaszewski, J. P. Redfern. Nature, 190, 805 (1961).
11. A. T. Ness, R. E. Smith, R. L. Evans. J. Amer. Chem. Soc., 74, 4685 (1952).
12. M. W. Stafer, R. Roy. J. Amer. Chem. Soc., 78, 1087 (1956).
13. A. F. Joseph, W. N. Rae. J. Chem. Soc., 196 (1917).
14. G. L. Clark, A. P. Tai. Science, 107, 505 (1948).
15. Н. А. Берг, Л. Н. Калитина, Т. А. Устьянцева и др. Тр. Уральск. н.-и. ин-та химии, Свердловск, № 27, 137 (1973).
16. Термические константы веществ. Справочник (под ред. В. П. Глушко). М., ВИНТИ 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. M. Lukaszewski, J. P. Redfern, J. E. Salmon. J. Chem. Soc., 39 (1961).
20. Термические константы веществ. Справочник (под ред. В. П. Глушко), М., ВИНТИ АН СССР, 1965, вып. 1.