

1971. 8. Маринова Л.А. Термодинамическое исследование процессов дегидратации кристаллогидратов кислых и средних фосфатов кобальта и никеля. Автореф. канд. дис. Минск, 1972.

УДК 546.185+536.66

А.И. Волков

## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОРТОФОСФАТОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

Судя по литературным данным [1], из экспериментально определенных значений теплот образования гидратов трехзамещенных ортофосфатов 3d-элементов известна лишь соответствующая величина для дигидрата ортофосфата железа. В настоящей работе излагаются результаты изучения термохимических свойств названных соединений.

Одним из важнейших показателей надежности и точности полученных результатов является степень чистоты используемых веществ. С учетом плохой воспроизводимости имеющихся методик и отсутствия четких рекомендаций по синтезу гидратов фосфатов нами были выбраны следующие оптимальные условия их получения.

Тригидрат ортофосфата марганца синтезирован по обменной реакции между 0,1 N раствором гидрофосфата натрия и 0,1 N раствором хлорида марганца при слабокислом pH. Осаждение было проведено непрерывным способом путем одновременного сливания исходных растворов. После 30 мин перемешивания осадок отделяли, промывали и высушивали.

Кристаллический  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$  получен обменной реакцией между разбавленными растворами хлорида марганца и дигидрофосфата натрия ( $pH \approx 3$ ). Фосфат марганца выделялся при повышении величины pH гидроокисью аммония. Осадок выдерживался в маточном растворе в течение недели.

Осаждение кристаллического  $ScPO_4 \cdot 2H_2O$  при сливании растворов ортофосфорной кислоты и хлорида скандия осуществлялось при pH 4 - 4,5 и соотношении  $PO_4^{3-} : Sc^{3+} = 1, 2$ .

Аморфный гидрат  $ScPO_4 \cdot 2,4H_2O$  был выделен из раствора при взаимодействии хлорида скандия с двузамещенным фосфатом натрия, осадок выдерживался в течение одного месяца надконцентрированной серной кислотой.

Т а б л. 1. Результаты химического анализа гидратов трехзамещенных ортофосфатов  
3 D-элементов

Формула соединения	Содержание, вес. %					
	MeO; Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Me <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		H <sub>2</sub> O	
	анализ	расчет	анализ	расчет	анализ	расчет
Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	45,2	45,98	30,2	30,66	24,2	23,36
Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	51,9	52,06	34,9	34,73	13,4	13,21
Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	43,3	44,00	27,9	27,78	28,5	28,22
Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	43,1	43,93	28,0	27,82	28,7	28,25
Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	54,8	54,90	32,4	32,66	12,1	12,44
Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	57,2	57,28	33,9	34,07	8,6	8,65
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (α-)	53,3	53,28	30,5	30,99	15,8	15,74
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (β-)	52,9	53,28	30,9	30,99	16,0	15,74
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (пара-)	53,2	53,28	30,7	30,99	15,7	15,74
ScPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	38,5	39,19	40,6	40,33	21,0	20,48
Sc PO <sub>4</sub> ·2,4H <sub>2</sub> O	37,0	37,65	39,4	38,74	23,6	23,61
CrPO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O (фиол.)	29,7	29,80	27,7	27,83	42,7	42,37
VOPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (α)	46,0	45,96	36,1	35,61	17,9	18,33

Тригидрат ортофосфата меди получен при приливании 0,5N раствора азотнокислой меди к 1N раствору гидрофосфата натрия, взятому с 30%-ным избытком от стехиометрии. При всех операциях получения фосфата меди принимались меры предосторожности с целью устранения нежелательного воздействия углекислоты воздуха. Дигидрат фосфата меди получали из его тригидрата прокаливанием при 160°С в соответствующих равновесных условиях [2].

По известным методикам синтезированы кристаллогидраты трехзамещенных ортофосфатов: кобальта - Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O [3]; никеля - Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O [4]; различные кристаллические модификации - Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O [5,16].

Дигидрат ортофосфата ванадата образуется [17] при восьмичасовом кипячении в колбе с обратным холодильником смеси V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Гексагидрат фосфата хрома синтезирован при взаимодействии нитрата хрома в ацетатном буфере (pH = 3,5) с монозамещенным ортофосфатом натрия [6].

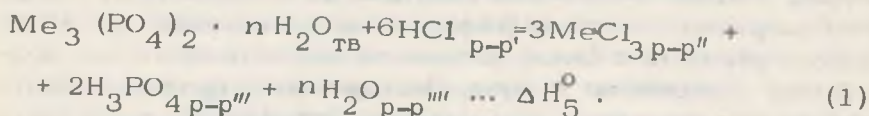
Для их идентификации использовался химический и рентгенографический анализы. Результаты определения состава указанных фосфатов представлены в табл. 1.

В работе также использовались соединения, необходимые для проведения калориметрических исследований, синтезированные и идентифицированные по разработанным методикам: безводные хлориды скандия [8], марганца, меди, кобальта [9]; безводные трехзамещенные фосфат и ванадат натрия [18,19]; гидроокись никеля (после старения осадка) [10] и гексагидрат хлорида хрома фиолетовой модификации [20].

Поскольку безводные хлориды 3d-элементов  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , а также некоторые продукты дегидратации гидратов фосфатов являются гигроскопичными веществами, необходимо было исключить всякий контакт образцов с влагой воздуха. Поэтому работа с ними проводилась в специальном герметичном боксе, который через ловушки продувался "сухим" азотом. Для дополнительной осушки в боксе помещались кюветы с пятиокисью фосфора.

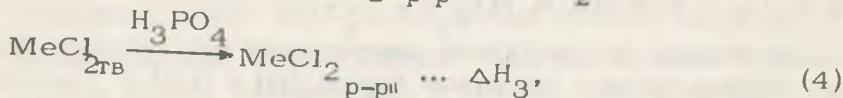
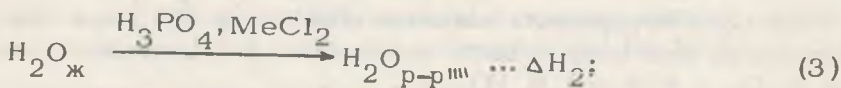
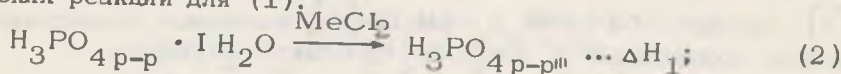
Термохимические исследования осуществлялись на калориметре с изотермической оболочкой [11] при 25°C. В каждом опыте дважды путем калибровок по электрическому току определяли тепловое значение калориметра. (Величина калории-4,184 дж)

Основные термохимические реакции, протекающие при растворении кристаллогидратов ортофосфатов Mg, Co, Ni, Cu, Zn в 4,03 N растворе соляной кислоты, можно представить в виде:

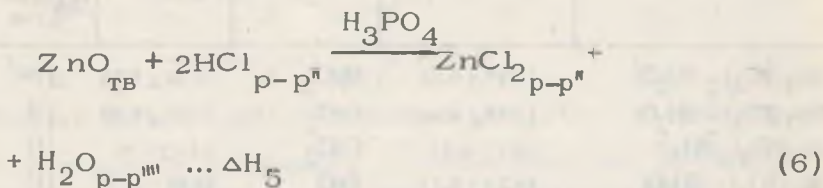
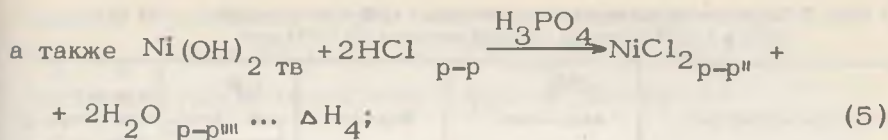


Теплота образования 4,03 N раствора HCl, равная 33,81 ккал/моль<sup>-1</sup>, взята из [12].

В результате использования вспомогательных термохимических реакций для (1):



где  $\text{Me}^{+2} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$ ,



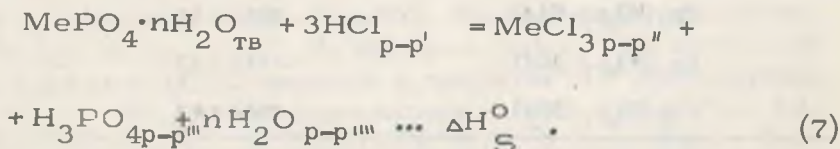
были рассчитаны энтальпии образования соответствующих фосфатов.

В соответствии с приведенными выше реакциями

$$\begin{aligned} \Delta\text{H}_1 = -1,71 \pm 0,05 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}, \Delta\text{H}_2 = -0,07 \pm \\ \pm 0,01 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Отметим, что величины  $\Delta\text{H}_1$ ,  $\Delta\text{H}_2$ , как и  $\Delta\text{H}_3$ , определялись с учетом стехиометрических количеств добавляемых веществ исходя из уравнения (1). Сравнение полученных результатов с литературными данными [21] свидетельствует о малом влиянии изменения ионной силы раствора за счет вне-сения ионов  $\text{Me}^{+2}$  ( $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) на величины  $\Delta\text{H}_1$  и  $\Delta\text{H}_2$ .

В случае гидратов ортофосфата скандия и хрома реакции растворения имели вид:



Причем термохимическое исследование фосфатов скандия, изложенное в [8], имело свои специфические особенности. Аналогичен вид вспомогательных реакций (2)-(4) и для гексагидрата ортофосфата хрома фиолетовой модификации [13] с учетом  $\text{Me}^{+3} = \text{Cr}$ .

Экспериментальные результаты по определению тепловых эффектов указанных реакций даны в табл. 2.

Для определения стандартных энтальпий образования фосфата ванадата и его дигидрата применялась методика растворе-



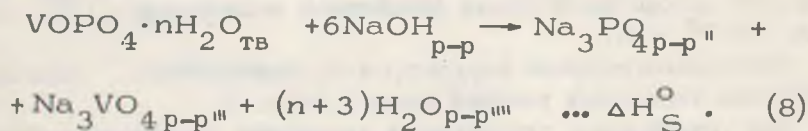
Т а б л. 2. Экспериментальные данные тепловых эффектов реакций (1 – 7) при 25°С в 4,03N растворе соляной кислоты (V = 175 мл)

Формула соединения	$-\Delta H_S^{\circ}$ ккал·моль <sup>-1</sup>	Формула	$-\Delta H^{\circ}$ р-ий (4–6), ккал·моль <sup>-1</sup>	Используе- мая литера- тура по $\Delta H_f^{\circ}$ 1,298
$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	17,77 ± 0,28	$MnCl_2$	12,76 ± 0,04	[14]
$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$	11,53 ± 0,63	$CoCl_2$	16,88 ± 0,33	[1]
$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	9,09 ± 0,31	$CuCl_2$	5,49 ± 0,06	[1]
$Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	10,23 ± 0,27	$ZnO$	15,98 ± 0,12	[1]
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	2,54 ± 0,12	$Ni(OH)_2$	18,73 ± 0,31	[1]
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	8,27 ± 0,13	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	6,53 ± 0,12	[22]
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	5,54 ± 0,17			
$CrPO_4 \cdot 6H_2O$	2,63 ± 0,24			

Т а б л. 3. Значения стандартных энтальпий образования некоторых кристаллогидратов фосфатов элементов первой вставной декады

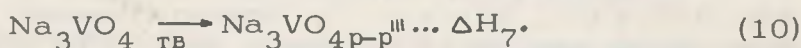
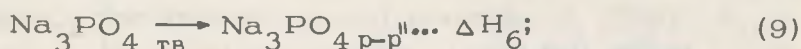
Формула кристаллогидрата	$\Delta H_f^{\circ}$ 1,298, ккал·моль <sup>-1</sup>
$VOPO_4 \cdot 2H_2O$	-536,0 ± 0,7
$CrPO_4 \cdot 6H_2O$	-772,8 ± 0,5
$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$	-1162,4 ± 0,8
$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	-951,0 ± 0,6
$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	-1190,7 ± 1,2
$Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	-1185,0 ± 0,9
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	-977,9 ± 0,5
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	-679,3 ± 0,7
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	-750,4 ± 0,7

ния соединений в 0,8 N растворе NaOH. В основу положено уравнение



Теплота образования 0,8N раствора гидроксида натрия и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  взяты из [18],  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  - из [15].

Экспериментально определены теплоты растворения



$\Delta H_6$  фосфата натрия и  $\Delta H_7$  безводного  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  в растворе  $\text{NaOH}$ , к которому добавлялись стехиометрические количества образующихся по уравнению (8) веществ, соответственно равны:  $-18,80 \pm 0,16$  и  $-19,86 \pm 0,21$  ккал·моль<sup>-1</sup>. Полученные значения  $\Delta H_6^0$  составляют  $-53,41 \pm 0,56$  ккал·моль<sup>-1</sup> для  $\text{VOPO}_4$  и  $-50,39 \pm 0,17$  для его дигидрата.

Ввиду сравнительно небольшого изменения ионной силы раствора  $\Delta H_6$  хорошо согласуется со значением, приведенным в работе [18], что дополнительно подтверждает достаточную достоверность используемых термодимических характеристик.

На основании вышеизложенного рассчитаны теплоты образования исследуемых фосфатов (табл. 3).

Выводы. В данной работе изложены систематизированные результаты калориметрических определений энтальпий образования синтезированных кристаллогидратов ортофосфатов 3d-элементов.

### Л и т е р а т у р а

1. Термические константы веществ. Справочник, вып. 6, ч. 1. Под ред. В.П.Глушко. М., 1972.
2. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Теплота образования кристаллогидратов ортофосфатов меди. - Изв. ВУЗ. Химия и хим. технология, 1975, 18, № 7, с. 1167.
3. Щегров Л.Н., Печковский В.В., Ещенко Л.С. О процессе и продуктах дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . - Узб.хим.журнал, 1968, 14, № 6, с. 14.
4. Щегров Л.Н., Печковский В.В., Дзюба Е.Д. Способ получения двузамещенного ортофосфата никеля. - Авт. свид. № 247260 от 0. XII. 1969.
5. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Теплота образования тетрагидрата трехзамещенного ортофосфата цинка. - ЖФХ, 1974, 48, № 11, с. 2892.
6. Лавров А.В. и др. Исследование продуктов дегидратации гексагидрата фосфата хрома. - Неорганические материалы, 1970, 6, № 3, с. 503.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений.

динений. М.-Л., 1966. 8. Волков А.И. и др. Определение стандартных теплот образования фосфатов скандия. -- В сб.: Химия и химическая технология, вып. 9. Минск, 1975, с. 35. 9. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М., 1965. 10. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауэра. М., 1956. 11. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Теплоты образования кристаллогидратов ортофосфатов марганца. - ЖФХ, 1975, 49, № 6. с. 1593. 12. Термические константы веществ. Справочник, вып. 3. Под ред. В.П. Глушко. М., 1968. 13. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Теплота образования гексагидрата ортофосфата хрома. - Изв. АН БССР. Серия хим. наук, 1976, № 1, с. 120. 14. Каралетьянц М.Х., Каралетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968. 15. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., 1971. 16. Kawahara A. et al. The synthesis, thermal and structural studies of hopeite. - Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 1972, 22, N2, p.137. 17. Bordes E., Courtine P., Pannetier G. Proprietes cristallographiques de  $\text{VOPO}_4$ . I. - Analyse des facteurs structuraux intervenant dans la formation de  $\text{VOPO}_4$ . - Ann. chim., 1973, 8, N2, p.105. 18. Irving R.J., Kerrell H. Standard heats of formation of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . - Trans. Faraday Soc., 1967, 63, N12, p. 2913. 19. King E.G., Weller W.W. US Bur. Min. Report, No 5715, 1961. 20. Higley G.O. Concerning certain compounds of chromium. - J. Amer. Chem. Soc., 1904, 26, N6, p.613. 21. Egan E.P., Wakefield Z.T., Luff B.B. Low temperature heat capacity, entropy and heat of formation of crystalline and colloidal ferric phosphate dihydrate. - J. Phys. Chem., 1961, 65, p. 1265. 22. Rossini F.D. et al. Selected values of chemical thermodynamic properties (US NBS, Curc.N500), 1952.