

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОГИДРАТА ОДНОЗАМЕЩЕННОГО ОРТОФОСФАТА ЖЕЛЕЗА

В последние годы резко расширились области применения фосфатов железа, и в частности кислых фосфатов.

Многообразие форм исходных и промежуточных соединений замещенных фосфатов железа, сложность протекающих химических превращений при нагревании связана с глубокими изменениями в их строении и свойствах.

Исследование термических превращений моногидрата однозамещенного ортофосфата железа отражено в работах [1, 2]. Целью настоящей работы явилось изучение процесса дегидратации $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в статических равновесных условиях, которые позволяют устранить некоторые факторы, способные влиять на процесс дегидратации и на состав промежуточных и конечных фаз. Самостоятельный интерес представляет определение теплоты образования моногидрата дигидрофосфата железа.

Гидрат однозамещенного фосфата железа выделен при упаривании раствора, полученного в результате взаимодействия свежеприготовленного гидрата окиси железа (III) с концентрированной ортофосфорной кислотой, взятой со 100%-ным избытком от стехиометрии. Гидрат окиси железа получали путем постепенного добавления в 30%-ный водный раствор хлорного железа при перемешивании стехиометрических количеств 20%-ного водного раствора щелочи. Затем гидрат тщательно отщипывали дистиллированной водой от хлорид-ионов. Кристаллы $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ были отмыты от избытка ортофосфорной кислоты амилловым (или изобутиловым) спиртом и высушены при 10 - 60 °С. Определение содержания железа, P_2O_5 и воды показало, что полученное соединение соответствует составу $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Безводный хлорид железа (III) получали по методике [3]. Исходные вещества брались марки "х.ч." или "о.с.ч."

Изучение процесса дегидратации тензиметрическим методом кварцевым мембранным нуль-манометром [4] проведено в интервале температур 20 - 900 °С. Экспериментальные данные по явлению пара воды над кристаллогидратом использовались для определения количества и последовательности выделения молекул воды в газовую фазу, расчета брутто-состава продуктов дегидратации. Равновесие в системе, особенно на экспоненци-

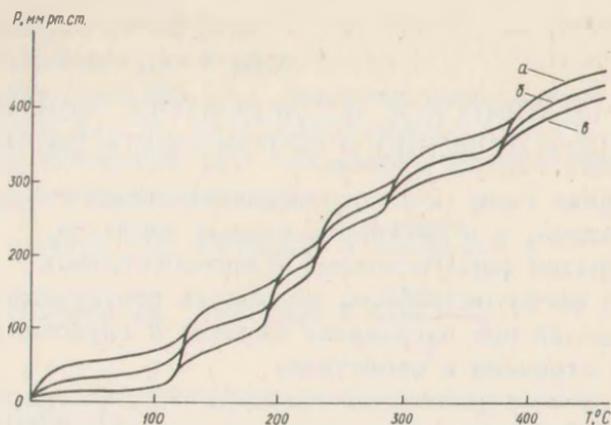


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара воды над кристаллогидратом $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от температуры. Приведенные кривые а, б, в соответствуют уменьшению соотношения $m \cdot V^{-1}$.

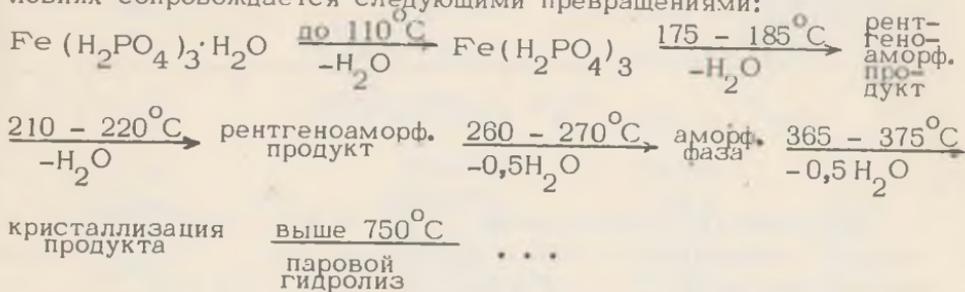
альных участках, устанавливалось довольно медленно (от 5 до 50 ч).

Как видно из зависимости давления насыщенного пара воды над солью от температуры для опытов с разным соотношением $m \cdot V^{-1}$ (m — навеска гидрата, г; V — объем мембранной камеры, см³), процесс дегидратации моногидрата однозамещенного ортофосфата железа идет в пять стадий (рис. 1).

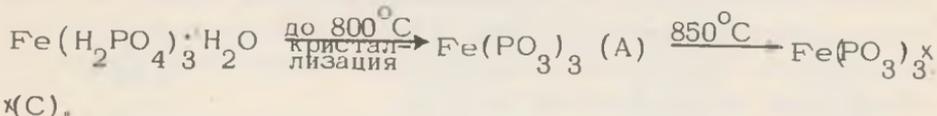
Рентгенофазовым и хроматографическим анализами, ИК-спектроскопией проведена идентификация продуктов термической дегидратации кристаллогидрата.

Для соотношения $m \cdot V^{-1} = 0,75 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$, например, установлены следующие интервалы температур процесса дегидратации. До 105 – 110 °С теряется кристаллогидратная вода (1 моль), которая существенно не изменяет строение исходной соли. Рентгенограммы исходной соли $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ идентичны. Потеря конституционной воды происходит с образованием рентгеноаморфного продукта. Причем удаление второй и третьей молекул конституционной воды происходит постадийно при 175 – 185 °С и 215 – 220 °С соответственно, с образованием пирроформы. Наконец, в широком интервале температур 260 – 375 °С удаляется последняя молекула конституционной воды. Потеря 0,5 моль воды при 260 – 270 °С сопровождается постепенным переходом в другой аморфный продукт. Последняя ее часть

(0,5 моль) при 365 - 375°С приводит к кристаллизации этого продукта. Паровой гидролиз образовавшегося соединения начинается при 750°С. Таким образом, процесс термического разложения моногидрата дигидрофосфата железа в равновесных условиях сопровождается следующими превращениями:



Дальнейшие превращения при нагревании фосфата железа до цепочечного полифосфата $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ (С) через образование при кристаллизации аморфной фазы $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ (А) установлены при нагревании продукта на воздухе:



Зависимость логарифма давления насыщенного пара воды от обратной температуры выражается следующим образом (Р в атм.): при удалении кристаллогидратной воды:

$$\lg P_1 = 8,39 - \frac{2384}{T};$$

конституционной воды первой молекулы:

$$\lg P_2 = 10,70 - \frac{3867}{T};$$

конституционной воды второй молекулы:

$$\lg P_3 = 10,12 - \frac{3919}{T}.$$

При удалении третьей конституционной молекулы (постепенно по 0,5 моль H_2O) равновесие устанавливается очень медленно, и нами не изучались термодинамические характеристики этого процесса.

Исходя из уравнений, рассчитаны изменения энтальпии (в ккал·моль⁻¹) и энтропии (в э.е.) первых трех процессов, которые соответственно равны:

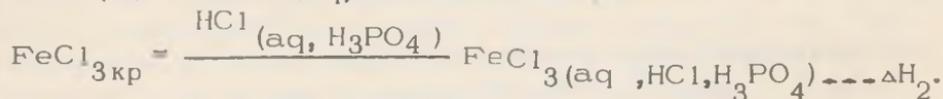
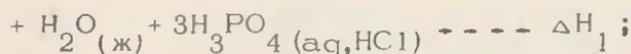
$$\begin{aligned} \Delta H_1^0 &= 10,9 \quad , & \Delta S_1^0 &= 25,2 \quad ; \\ \Delta H_2^0 &= 17,6 \quad , & \Delta S_2^0 &= 35,8 \quad ; \\ \Delta H_3^0 &= 17,9 \quad , & \Delta S_3^0 &= 33,1 \quad . \end{aligned}$$

Погрешности в определении ΔH^0 и ΔS^0 , рассчитанные из средней квадратичной ошибки функции $\lg P$ ($\alpha = 0,95$), соответственно равны $\sum \Delta H = 0,9$ ккал и $\sum \Delta S = 0,5$ э.е.

Из сравнения термодинамических характеристик реакции дегидратации видно, что кристаллогидратная вода очень слабо связана в гидрате и ее удаление, как уже отмечалось, не сопровождается перестройкой кристаллической решетки. Удаление конституционной воды характеризуется большей величиной энтропии, это обуславливается тем фактом, что в данном случае, как правило, происходит разрушение кристаллической решетки и образование рентгеноаморфной фазы.

Теплота образования моногидрата однозамещенного ортофосфата железа определена путем измерения тепловых эффектов растворения, выполненных на калориметрической установке с изотермической оболочкой, описанной в [5].

Основной калориметрической реакцией являлась реакция растворения $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 4,04 N соляной кислоте при $25 \pm 0,007$ C. Для вычисления использовалась следующая схема: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3(\text{aq}, \text{HCl}, \text{H}_3\text{PO}_4)$



Значения энтальпий растворения ΔH_1 и ΔH_2 указанных соединений приведены в табл. 1.

Определенные нами значения теплот растворения H_2O (ΔH_3); $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ΔH_4); $\text{HCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ΔH_5) в 4,04 N растворе соляной кислоты, к которой добавлялись стехиометрические количества

Таблица 1. Экспериментальные данные по растворению $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и FeCl_3 в 4,04 N растворе HCl при 25°C^*

Навеска m , г	W , -1 ккал·ом	$\Delta R_{\text{ом}}$	Теплота растворения, ккал·моль ⁻¹
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
0,5139	0,04916	109,9	3,83
0,4924	0,05271	98,4	3,84
0,5415	0,04917	116,6	3,86
0,5231	0,04930	112,0	3,85
0,5197	0,04982	110,7	3,87
Среднее $\Delta H_1 = 3,85 \pm 0,02$			
FeCl_3			
0,8025	0,05040	2328,0	-23,71
0,9399	0,05147	2669,1	-23,71
0,7727	0,05175	2172,6	-23,60
0,8125	0,05037	2374,9	-23,88
0,8532	0,05154	2422,9	-23,74
Среднее $\Delta H_2 = -23,73 \pm 0,12$			

* Погрешность опытов рассчитана с использованием степени надежности 0,95.

соответствующих веществ (по результатам 5 - 6 измерений), согласуются с данными работы [6] и равны (в ккал/моль⁻¹)

$$\Delta H_3 = -0,07 \pm 0,01 ;$$

$$\Delta H_4 = -1,71 \pm 0,01 ;$$

$$\Delta H_5 = -0,25 \pm 0,02 .$$

С использованием данных по молярным теплотам образования соединений из элементов при 298 К

$$H_2O_{\text{ж}} = -68,31 \quad [7];$$

$$FeCl_{3\text{кр}} = -95,46 \pm 0,17 \quad [8]$$

и соответствующих рекомендованных теплот образования (в ккал·моль⁻¹)

$$\Delta H_{f, 298}^0 \text{HC1} \cdot 8H_2O = -38,24 \pm 0,05 \quad [9];$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 H_3PO_4 \cdot 1H_2O = -304,62 \pm 0,3 \quad [9]$$

с учетом $\Delta H_{f, 298}^0$ рассчитана теплота образования моногидрата дигидрофосфата железа

$$\Delta H_{f, 298}^0 = -994,9 \pm 1,0 .$$

Это значение по сравнению с приводившимся ранее [10] учитывает все известные погрешности, связанные с их накоплением, и рекомендованные новые значения энтальпий образования веществ.

Используя экспериментальные термодинамические характеристики реакции дегидратации моногидрата дигидрофосфата железа, можно рассчитать теплоты образования продуктов дегидратации. Так, энтальпия образования безводного однозамещенного ортофосфата железа (III) равна

$$\Delta H_{f, 298}^0 = -926,2 \pm 1,3 .$$

Л и т е р а т у р а

1. D'Yvoire F. Bull. Soc. chim. France, 12, 2277(1961).
2. Бектуров А.Б., Ильясова А.К., Кентаева М.М. Тринта хим. наук АН Каз.ССР, 25, 54 (1969). 3. Орехова С.Е. Автореф. канд. дис. Минск, 1972. 4. Новиков Г.И. Автореф. докт. дис. Л., 1966. 5. Глыбин В.П., Добротин Р.Б., Акулова Г.В. ЖНХ, 16, в. 10, 2640 (1971). 6. Egan E.P., Wakefield Z.T., Luff W.B. J. Phys. Chem. 65, 1265 (1961). 7. Термические константы веществ. Справочник, в. 1. Под ред. В.П.

Глушко, М., 1965. 8. Термические константы веществ. Справочник, в. 4, ч. 1. Под ред. В.П. Глушко, М., 1972. 9. Термические константы веществ. Справочник, в. 3. Под ред. В.П. Глушко, М., 1968. 10. Волков А.И., Яглов В.Н. У1 Всесоюз. конф. по калориметрии. (Расш. тез. докл.). Тбилиси, 1973, с.75.

А.И. Волков, В.Н. Яглов,
В.П. Глыбин, Л.А. Маринова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТОВ СКАНДИЯ

Цель настоящей работы – продолжение термохимического исследования фосфатов элементов первой вставной декады, а именно: фосфатов скандия и их кристаллогидратов. Прямых калориметрических исследований ортофосфатов скандия нами в литературе не найдено.

Безводный ScCl_3 был получен из Sc_2O_3 (марки "х.ч.") по методике [1]. Так как при этих условиях не достигается полное хлорирование окиси скандия, то полученный продукт растворяли в воде, фильтровали и из раствора осаждали оксалат скандия [2]. Последний хлорируется легче, чем Sc_2O_3 . Продукт, полученный хлорированием оксалата при 750°C в течение 48 ч, перегоняли дополнительно в вакууме.

Кристаллогидрат ортофосфата скандия $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получали и анализировали по методике [3, 4]. Безводный аморфный ортофосфат скандия получали из $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагреванием при 375°C в течение 48 ч в вакууме. Аморфный гидрат $\text{ScPO}_4 \cdot x \cdot 2,4 \text{H}_2\text{O}$ был выделен из раствора при взаимодействии хлорида скандия с двузамещенным фосфатом натрия, осадок высушивался в течение 1 месяца над концентрированной серной кислотой.

Анализ препаратов производили известными методами: скандий определяли ЭДТА с ксиленоловым оранжевым; фосфор – калориметрически, в виде молибденого комплекса; хлор – весовым способом; воду – титрованием реактивом Фишера в метанольном растворе.

Результаты анализа представлены в табл. 1.

Для определения стандартных энтальпий образования фосфатов скандия была применена методика растворения этих соединений в концентрированной соляной кислоте при 25°C .