

Summary

A change in a mineral part of sedge-sphagnum and sedge peats during its storage has been studied by methods of differential thermal and X-ray diffraction analysis. It has been shown that the processes, taking place during peat self-heating, have a pronounced effect on chemical composition of ash obtained in the temperature range 300—700 °C.

Литература

1. Стадников Г. Л. Самовозгорающие угли и породы, их геохимическая характеристика и методы опознавания. М., 1956.
2. Превращение торфа и его компонентов в процессе саморазогревания при хранении. Минск, 1972.
3. Фалюшин П. Л. ДАН БССР, 18, № 8, 731, 1974.
4. Наумик Н. П., Поваркова С. С. Сб. «Переработка и использование торфа и сапропелей». Минск, 1972, стр. 247.
5. Лиштван И. И., Макурина З. М., Смирнова А. Г. Сб. «Состояние и перспективы комплексного использования торфа». Минск, 1975, стр. 76.
6. Горшков В. С. Термография строительных материалов. М., 1968.
7. Берг Л. Г. Введение в термографию. М., 1961.
8. Лебедев И. К., Карякин С. К., Закоурцев Г. Н., Заворин А. С. Химия твердого топлива, № 5, 27, 1975.

*Институт торфа АН БССР,
Институт физико-органической
химии АН БССР*

*Поступила в редакцию
15.06.78*

УДК 546.185.881

А. И. ТЕТЕРЕВКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФАТА ВАНАДАНА

Фосфат ванадана находит применение в качестве катализатора окисления [1—3], а также входит в состав специальных стекол [4], в связи с чем его поведение при нагревании представляет несомненный интерес.

Известно, что при высоких температурах ортофосфат ванадана диспропорционирует с отщеплением кислорода и образованием соединения $VPO_{(5-x)}$ [5]; по данным [6], он плавится при температуре 760 °C.

Поведение $VOPO_4$ при нагревании изучено недостаточно, поэтому и было выполнено настоящее исследование.

Ортофосфат ванадана изучали по методике [7]. Продукт соответствовал β - $VOPO_4$ [7], химическим анализом найдено 32,0 мас. % V^{5+} , расчетное содержание равно 31,48 мас. %. Поведение ортофосфата ванадия при нагревании изучали методами термогравиметрии (дериватограф) и термобарометрии по методике [8]. Состав продуктов исследовали методами ИК спектроскопии (UR-20), рентгенофазового (УРС-50ИМ) и химического анализа.

Нагревание фосфата ванадана сопровождается незначительными экзотермическими эффектами в интервале температур 190—550 °C (рис. 1, кривая ДТА), которые обусловлены различием в теплоемкости эталона и образца. В этом же интервале температур наблюдается незначительная потеря массы, обусловленная удалением сорбционной воды. Плавлению образца соответствует температура 760 °C; одновременно с плавлением происходит выделение кислорода, которое фиксируется кривыми ДТГ и ТГ. Ряд минимумов на указанных кривых свидетельствует о сложности протекающих процессов. Расплав, выдержанный при 950 °C, при охлаждении образует стекло темно-зеленого цвета, содержащее незначительное количество кристаллов β - $VOPO_4$.

В случае нагревания при остаточном давлении 0,01 мм рт. ст. удаление основного количества воды заканчивается при 320 °C, а выделение

кислорода наблюдается при температуре выше 620 °С, максимальной скорости соответствует температура 740 °С (рис. 1, кривая ТР), в то время как при атмосферном давлении высокая скорость диссоциации наблюдалась в интервале 760—850 °С (рис. 1, кривая ДТГ). Выше 975 °С скорость выделения газов вновь возрастает вследствие выделения P_2O_5 .

После выдержки расплава на воздухе при 950 °С в продолжение 2 ч он содержал 14,99% V^{4+} , а после нагрева в вакууме со скоростью 8°/мин

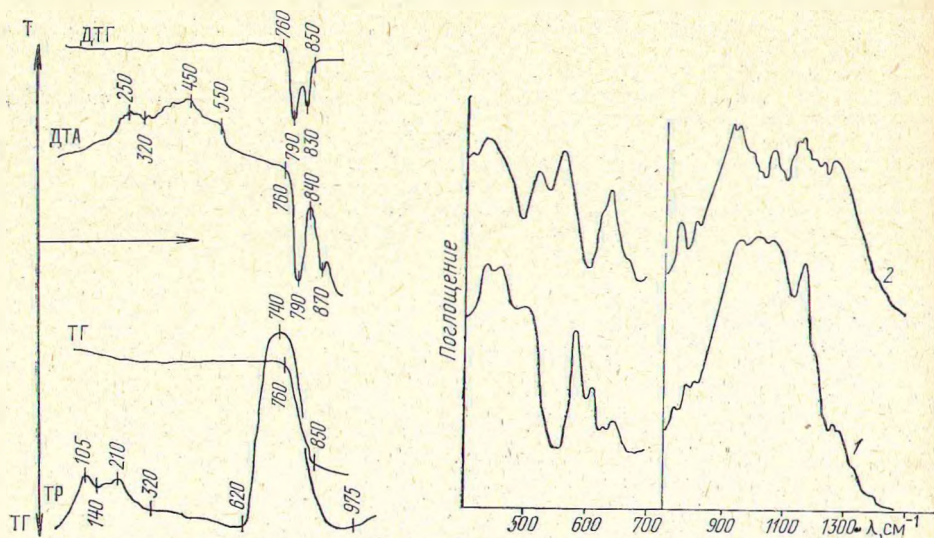
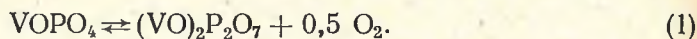


Рис. 1. Термограмма фосфата ванадана: ТР — кривая газовой выделения

Рис. 2. ИК спектры кристаллического ортофосфата ванадана (1) и пиропосфата ванадила (2)

до 1035 °С—24,65% V^{4+} . Эти данные подтверждают, что при температурах выше точки плавления наблюдается диссоциация ортофосфата ванадана и образование фосфатов V^{4+} . Наиболее вероятна реакция



Повторный нагрев стеклообразной фазы на воздухе приводит к окислению V^{4+} и образованию $VOPO_4$. Увеличение массы образца, вызванное поглощением кислорода, наблюдается в интервале 370—690 °С и сопровождается выделением тепла, причем наибольший экзотермический эффект соответствует интервалу 370—510 °С.

С целью изучения состава продукта, образующегося при диссоциации, исходный ортофосфат ванадана был выдержан в течение 6 ч при температуре 720 °С и остаточном давлении 0,01 мм рт. ст. до прекращения выделения газа. Масса образца при этом уменьшилась на 4,9%, конечный продукт содержал 33,1% V^{4+} и 46,3% P_2O_5 . Состав продукта соответствует пиропосфату ванадила $(VO)_2P_2O_7$, который по расчету содержит (мас. %) V^{4+} —33,1, P_2O_5 —46,1.

Значительно меняется ИК спектр продукта по сравнению с $VOPO_4$ (рис. 2, кривые 1 и 3).

По аналогии с другими пиропосфатами можно дать следующее отнесение полос поглощения: $\nu_{as}PO_3$ —1270, 1225, 1193, 1155, 1133; ν_sPO_3 —1065, 1055, 1020; $\nu_{as}POP$ —928; ν_sPOP —800, 750; δPO_3 —640, 560, 517, 455; $\nu V-O$ —407 и 433; $\nu V=O$ —945 cm^{-1} .

Таблица 1

Термодинамические свойства фосфатов ванадия

Фосфат	VOPO_4	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{VO}(\text{PO}_3)_2$	$(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2$
ΔH_{298}^0 , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	396,40 [11]	770,0	580,0	926,0
S_{298}^0 , э. е.	29,90	50,0	37,60	66,20

Таблица 2

Результаты термодинамических расчетов

№ п. п.	Реакция	ΔH_{298}^0 , ккал	ΔS_{298}^0 , э. е.	ΔG_T^0 , ккал при температуре, К			
				893	1033	1223	1500
1	$2\text{VOPO}_4 = (\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	22,80	14,70	9,67	7,60	4,80	0,76
2	$4\text{VOPO}_4 = 2\text{VO}(\text{PO}_3)_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	55,00	11,40	44,80	43,21	41,07	37,90
3	$6\text{VOPO}_4 = 2(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \frac{3}{2} \text{O}_2$	180,50	73,70	114,60	104,30	90,40	69,90

Кристаллическая структура продукта, полученного прокалкой в вакууме, совершенно отлична от исходной и характеризуется следующими межплоскостными расстояниями и интенсивностями реплик: 6,31Å—10%; 5,25—10; 3,89—90; 3,14—100; 2,99—50; 2,66—20; 2,44—15; 2,09—20; 1,84—10; 1,58—15; 1,46Å—10%.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают образование новой, не описанной в литературе фазы, вероятно, пирофосфата ванадила $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Представляют интерес данные термодинамического анализа процесса диссоциации ортофосфата ванадана. Исходные данные для фосфатов ванадия были получены расчетным методом [9] и приведены в табл. 1, а для других веществ взяты по [10, 11].

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что при 893 К (620 °С) $\Delta G_T^0 = 9,67$ ккал (табл. 2), а равновесное давление кислорода составляет 0,051 мм рт. ст. и, следовательно, возможна диссоциация при давлении 0,01 мм рт. ст., что хорошо совпадает с опытными данными (рис. 1, кривая TP). Температуре 950 °С соответствует значение энергии Гиббса $\Delta G_T^0 = 480$ ккал, а равновесное давление кислорода составляет 15,93 мм рт. ст. При постоянном давлении кислорода 0,21 ат и при условии, что фосфаты ванадия образуют идеальный раствор, степень диссоциации ортофосфата ванадана составит по расчету 33,5 мол. %. Фактически после выдержки при 950 °С в продолжение 2 ч степень диссоциации составила 29,7 мол.%. Данные расчетов свидетельствуют о том, что наиболее вероятно образование пирофосфата ванадила по реакции 1 (табл. 2). Таким образом, экспериментальные данные удовлетворительно совпадают с термодинамическими расчетами.

Следует отметить значительное сходство в поведении VOPO_4 и FePO_4 при нагревании [12]. Можно полагать, что у переходных металлов полифосфаты элементов низшей валентности термодинамически более устойчивы, чем ортофосфаты металлов высшей валентности.

Summary

Thermogravimetry, thermobarometry, IR spectroscopy methods, X-ray phase and chemical analyses have been employed to study a behaviour of VOPO_4 subjected to heating as well as a composition of a produced product. Above the melting point, 760°C , VOPO_4 becomes disproportionate to remove oxygen and produce vanadyl polyphosphates. Annealing in vacuum below the melting point has yielded vanadyl pyrophosphate. Comparative calculation methods have allowed thermodynamic data for a number of vanadium phosphates to be obtained and a thermodynamic analysis of a dissociation process of non-aqueous vanadium orthophosphate to be carried out.

Литература

1. Острсушко В. И., Кернос Ю. Д., Иоффе И. И. Нефтехимия, 11, № 5, 693, 1971.
2. Остроушко В. И., Кернос Ю. Д. Хим. пром., № 2, 13, 1972.
3. Laguerie C., Angelino H. Chem. Eng. J., 5, N 1, 33, 1973.
4. Матвеев М. А., Ходский Л. Г., Фисюк Г. К. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 4, № 1, 163, 1968.
5. Ladwig G. Z. anorg. allgem. chem., 338, № 5-6, 266, 1965.
6. Кадушкина Л. А., Курмангужина Л. К. Сб. «Химия и хим. технол.», т. 2. Алма-Ата, 1964, стр. 59.
7. Bordes E., Courtine P., Rannetier G. Ann. Chim., 8, № 2, 105, 1973.
8. Макагун В. Н. Общая и прикладная химия, № 5, 80, 1972.
9. Тетеревков А. И. ЖФХ, 47, № 11, 2941, 1973.
10. Волков А. И., Яглов В. Н., Новиков Г. И. ЖФХ, 48, 2887, 1974.
11. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., 1971.
12. Тетеревков А. И., Печковский В. В. ДАН БССР, 18, № 5, 442, 1974.

*Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

*Поступила в редакцию
10.01.77*