

## РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А.И. Волков, Г.И. Новиков

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРАТОВ ОРТОФОСФАТОВ 3 d-ЭЛЕМЕНТОВ

#### Сообщение I. Время достижения равновесия в процессе дегидратации кристаллогидратов фосфатов

Как показано в работах [1, 2], многие физико-химические свойства, в том числе и скорость реакции дегидратации кристаллогидратов, зависят от того, как далеко система находится от равновесного состояния.

На скорость термического разложения твердых веществ влияют температура процесса, степень измельчения исходных веществ, особенности кристаллической структуры, каталитическое действие различных компонентов и т.д. [3, 4]. Сильное влияние на химизм реакций дегидратации оказывают давление и состав газовой фазы, что отмечалось в работах [8, 9]. Систематическое изучение механизма термического разложения веществ, а также исследование влияния дефектов в кристаллах на его скорость изложено в работе [4].

Изучение скорости установления равновесия является важным моментом при изучении процесса дегидратации тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром.

На механизм процесса дегидратации в неравновесных условиях влияет целый ряд факторов. Изучение процесса дегидратации в равновесных условиях позволит исключить влияние таких факторов, как, например, величина навески, наличие дефектов кристаллов, их дисперсность и т.д.

По имеющимся литературным данным, для большинства реакций дегидратации кристаллогидратов требуется значительное время для достижения равновесия [5, 6]. Однако существуют и такие процессы дегидратации, в которых равновесное давление пара достигается сравнительно быстро [7]. Определяющее влияние на скорость дегидратации оказывают силы связи воды в кристаллогидрате, а следовательно, и характер, тип процесса дегидратации [5, 7].

Как показали проведенные нами исследования, для достижения равновесного состояния при дегидратации кристаллогидратов ортофосфатов элементов первой вставной декады требуются десятки часов (табл. 1). На рис. 1 – 2 приведены изотермические кривые, характеризующие время установления постоянного давления водяных паров над солью различных кристаллогидратов и стадий их дегидратации.

Кривые изменения давления пара воды во времени характеризуют довольно сложный процесс. Вначале происходит быстрый рост давления, затем скорость дегидратации уменьшается, а спустя определенное время, давление становится практически постоянным (см. рис. 1 – 2).

Гидратация полученных продуктов, т.е. процесса, обратного дегидратации, затруднена вследствие чрезвычайно низкой скорости перестройки кристаллической решетки соли. Согласно по-

Таблица 1. Опытные данные по изучению времени установления равновесного давления пара воды при дегидратации кристаллогидратов

| Номер<br>рисунка | Исходный<br>кристаллогидрат                                   | T, °C | $\frac{m}{V}$ , $\frac{\text{мг}}{\text{см}^3}$ | $\tau_{\text{равн}}$ , ч |
|------------------|---------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------|--------------------------|
| Рис. 1,а. 1      | $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$        | 92    | 2,9                                             | 25–30                    |
| Рис. 1,а. 2      | $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$        | 129   | 2,9                                             | 40–50                    |
| Рис. 1,а. 3      | $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                     | 307   | 1,6                                             | 70–80                    |
| Рис. 1,а. 4.     | $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$        | 241   | 1,3                                             | 60–70                    |
| Рис. 1,а. 5      | $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$        | 226   | 2,7                                             | 40–45                    |
| Рис. 1,б. 1      | $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 103   | 1,3                                             | 40–50                    |
| Рис. 1,б. 2      | $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                     | 185   | 0,4                                             | 60–70                    |
| Рис. 1,б. 3      | $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                     | 80    | 0,9                                             | 70–80                    |
| Рис. 1,б. 4      | $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$          | 160   | 1,1                                             | 30–35                    |
| Рис. 1,б. 5      | $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                     | 200   | 0,9                                             | 25–30                    |
| Рис. 2,1         | $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                     | 98    | 2,3                                             | 20–30                    |
| Рис. 2,2         | $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                     | 168   | 2,3                                             | 100–120                  |

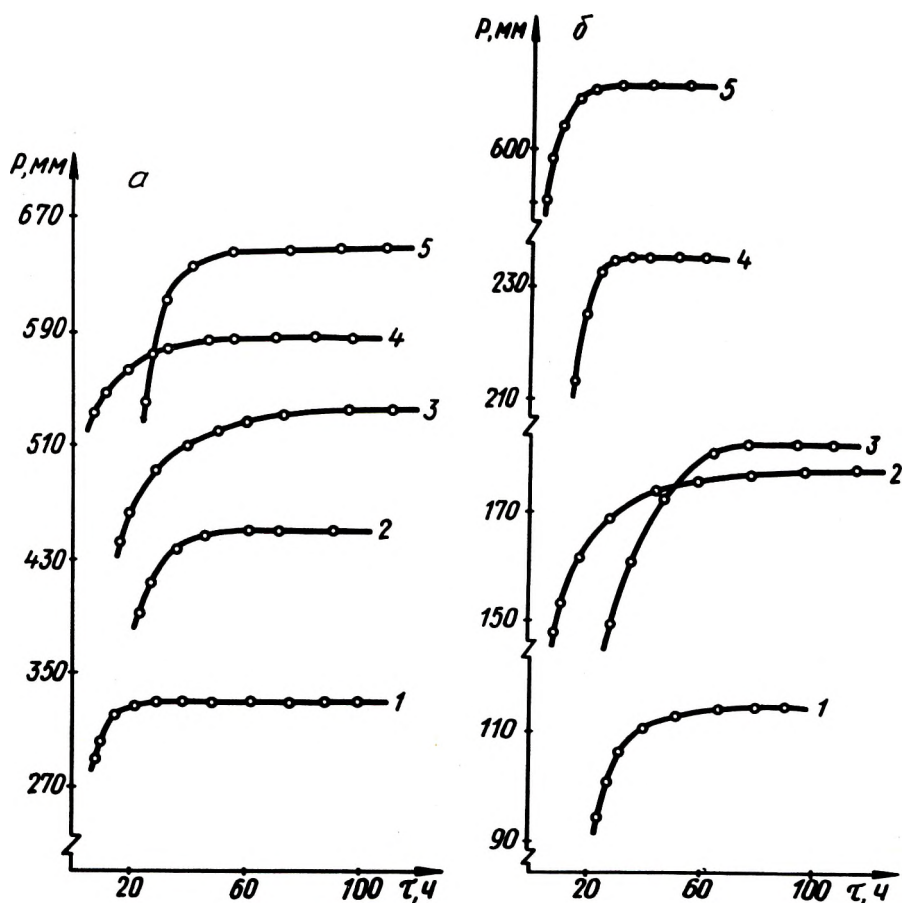


Рис. 1. Изотермические кривые, характеризующие установление равновесного давления водяных паров при изучении дегидратации кристаллогидратов тензиметрическим методом:  
 а -  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1);  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2);

$\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3);  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (II стадия) (4);  
 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (5); б -  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1);

$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2);  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (I стадия) (3);  
 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4);  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (II стадия) (5).

лученным данным, скорость обратного процесса – гидратации – во много раз меньше скорости прямого процесса – дегидратации. Это явление отмечалось и для кристаллогидратов других солей [6], а также для кристаллогидратов фосфатов кобальта и никеля [5]. Низкая скорость обратного процесса обусловлена еще и тем, что продукт, подвергающийся гидратации, получен в

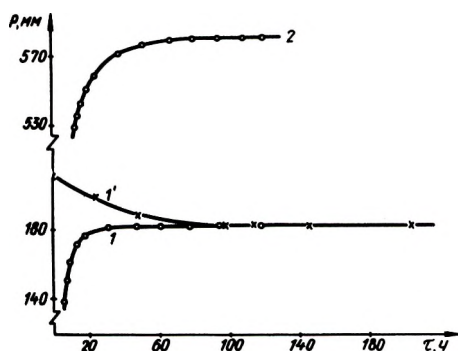


Рис. 2. Установление равновесного давления пара воды при дегидратации  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1 – I стадия, 2 – II стадия) и при ее гидратации (1').

равновесных условиях. Согласно [6], гидратация такого продукта протекает значительно медленнее по сравнению с тем же процессом для продукта, полученного в неравновесных условиях. Однако, как показали экспериментальные результаты, все же удастся добиться равновесного давления пара и в ходе обратного процесса путем очень длительной изотермической выдержки соли (при изменении  $\Delta T$  на  $2 - 5^\circ$ ). Например, для  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $98^\circ\text{C}$  равновесное давление при гидратации достигается в течение 5 – 6 суток (рис. 2, кр. 1'). Это позволяет сделать заключение об обратимости изучаемых процессов.

### Л и т е р а т у р а

1. Рогинский С.З. Теория приготовления катализаторов. – ЖФХ, 1941, 15, №6, с.708.
2. Рогинский С.З. Основы теории катализатора. – "Проблемы кинетики и катализа", 1949, 6, с. 9.
3. Макадун В.Н., Шегров Л.Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации. – "Успехи химии", 1972, 41, № 11, с. 1937.
4. Болдырев В.В. Докт.дис. Томск, 1961.
5. Маринова Л.А. Канд. дис. Минск, 1972.
6. Борисова Е.М. Канд. дис. Минск, 1969.
7. Рудько П.К. Канд. дис. Минск, 1975.
8. Gerard N., Wattle-Marion G. Degradation thermique des oxa-

lates de strontium hydrates. - "Bull.Soc.chim. Fr.", 1969, p.58. 9. Rosso B., Perret R. Identification cristallographique des phases cristallisees hydratees et anhydres des seleniates d'aluminium et de gallium. - "Compt.rend", 1969, c.268, N6, p.487.

А.И. Волков, Г.И. Новиков

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРАТОВ ОРТОФОСФАТОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

### Сообщение II. Влияние кинетических факторов на механизм термической дегидратации гидратов

Принципиальная возможность осуществления процессов, предсказанных термодинамическим расчетом, не всегда реализуется вследствие влияния различных кинетических факторов. В общем случае не существует однозначной зависимости между кинетическими и термодинамическими факторами различных процессов; термодинамические характеристики могут быть использованы для количественной оценки лишь одной стороны явления, а именно - меры его движущих сил [1]. Кинетические факторы определяют скорость реакции, выход продуктов реакции и в конечном счете - возможность практического осуществления процессов.

К существенным кинетическим факторам относятся степень дисперсности исходного кристаллогидрата, его масса, скорость реакции термического разложения и т.д. Поэтому при термодинамической оценке процесса дегидратации следует учесть или ограничить влияние кинетических факторов, чтобы получить информацию о характере реакций на основе термодинамического анализа.

Кроме того, скорость таких реакций часто предопределяется диффузионными процессами, связанными с транспортом компонентов, участвующих в реакции, т.е. с представлением о развитии реакционной зоны. Для реакций дегидратации кристаллогидратов ортофосфатов 3d-элементов скорость установления равновесного давления пара воды при их дегидратации в основном приблизительно одинакова (и составляет в среднем 70 - 80 ч). Это свидетельство того, что указанные молекулы воды в кристаллогидратах, очевидно, энергетически равноценны.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на процесс термической дегидратации кристаллогидратов. На скорость процесса