

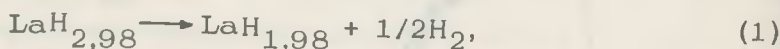
Как видно из рисунка, результаты различных опытов в пределах погрешности эксперимента согласуются между собой.

Полученные данные, обработанные методом наименьших квадратов, описываются уравнением

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = 4,40 \pm 0,04 - \frac{1248 \pm 16}{T} (170 - 400^\circ\text{C}).$$

Основываясь на том, что в исследуемом температурном интервале тригидрид лантана диссоциирует до дигида лантана [2], из зависимости  $\lg P = \left(\frac{1000}{T^\circ, \text{K}}\right)$  можно рассчитать

термодинамические характеристики процесса диссоциации тригидрида лантана:



которые соответственно равны:  $\Delta H_T^\circ = 5,7 \pm 0,06$ ;  $\Delta S_T^\circ = 6,9 \pm 0,1$ .

#### Л и т е р а т у р а

1. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л., 1970. 2. Михеева В.И. Гидриды переходных металлов. М., 1960.

УДК 536.7

А.И.Волков,  
О.Н.Комшилова

#### ИЗУЧЕНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРАТОВ ПОЛИФОСФАТОВ НЕКОТОРЫХ РЗЭ

Полифосфаты иттербия, неодима и лантана были выделены при сливании концентрированных водных растворов соответствующих нитратов и триметафосфата натрия, полученного прокаливанием однозамещенного ортофосфата при  $650^\circ\text{C}$ . Осадок промывался дистиллированной водой до  $\text{pH} \sim 6$ , небольшим количеством этанола и высушивался на воздухе. Химический анализ показал их соответствие следующему формульному составу:  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

При тензиметрическом изучении дегидратации кристаллогидрата  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  установлено, что удаление 2,0 моль

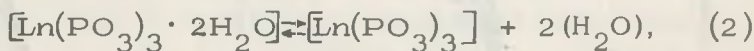
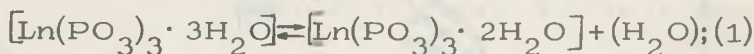
Т а б л. 1. Термодинамические характеристики процессов дегидратации

Фосфат Ln	Процесс	$\lg K = A - \frac{B}{T}$		$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{298}^{\circ}$ э.е. (H <sub>2</sub> O)
		A	B		
La	(1)	9,46	3020	14,0 ± 3,2	30,3 ± 4,1
	(2)	9,66	3260	15,0 ± 2,1	31,2 ± 3,6
Nd	(1)	9,22	2840	13,2 ± 2,8	29,2 ± 3,8
	(2)	9,46	3190	14,8 ± 2,0	30,3 ± 3,0
Yb	(1)	9,33	2970	13,8 ± 1,9	29,7 ± 3,3
	(2)	9,46	3320	15,5 ± 1,6	30,3 ± 3,1

слабосвязанной воды в равновесных условиях при 20–80°C приводит к образованию рентгеноаморфного продукта состава Yb(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

Известно сходство процессов термической дегидратации изоморфных кристаллогидратов циклотриполифосфатов лантана, церия и празеодима, поэтому, естественно, следовало ожидать некоторую аналогию в термическом разложении рентгеноаморфных гидратов исследуемых нами полифосфатов: La(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, Nd(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O и Yb(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.

Нами было установлено, что дегидратация данных гидратов происходит качественно однотипно:



где Ln = Yb, Nd, La.

На основании экспериментальных тензиметрических данных и полученных из них логарифмических зависимостей давления пара и констант равновесия от температуры (табл. 1) рассчитаны термодинамические характеристики процессов (1) и (2).

Однако качественно однотипный двухстадийный характер дегидратации исследуемых гидратов имеет определенные особенности. Так, у Yb(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (рис. 1) удаление воды происходит по экспоненциальным зависимостям  $P = f(T)$ , соответствующим отдельным стадиям дегидратации при 160–220°C (удаление 1,0 моль H<sub>2</sub>O) и при 200–260°C (удаление еще 2,0 моль H<sub>2</sub>O).

Термическая дегидратация  $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  также проходит в две стадии и сопровождается образованием кристаллической структуры соли при удалении 1,0 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако первая стадия их дегидратации в отличие от фосфата иттербия протекает по прямолинейной зависимости давления насыщенных паров воды от температуры (рис. 1, б, в). Отсутствие линий газового расширения паров выделив-

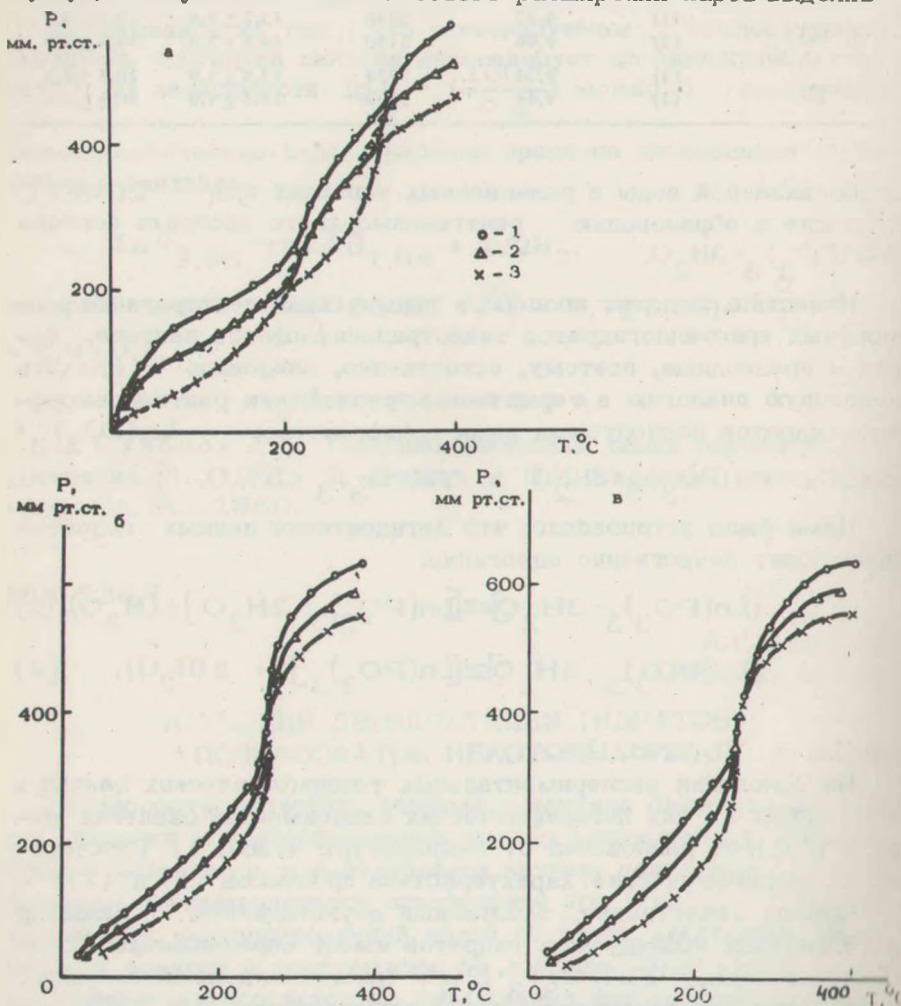


Рис. 1. Зависимости давления пара от температуры над гидратами:  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (а);  $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (б);  $\text{La}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (в) соответствуют увеличению соотношения  $m/V$ , где  $m$  — навеска соли,  $V$  — объем мембранной камеры.

шейся воды между процессами (1) и (2) для  $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  свидетельствует о непрерывном удалении из них гидратной воды. В отличие от  $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  у исходного гидрата фосфата лантана присутствует более значительное количество адсорбированной влаги (до 1,7 и даже 2,3 моль  $\text{H}_2\text{O}$  по отношению к гидратной воде).

Анализ ИК-спектров  $\text{La}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его частичной дегидратации указывает на наличие более сильных Н-связей в структуре по сравнению с фосфатом неодима, что соответствует приведенным термодинамическим характеристикам. Спектры образцов исследуемых фосфатов, полученных при обезвоживании гидратов, содержат полосы поглощения, свойственные полиметафосфатам.

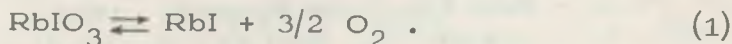
Образующиеся при дегидратации безводные продукты устойчивы в узких температурных интервалах (10–30°С). При более высоких температурах и давлениях (выше 300–400 мм рт. ст.) имеет место значительная степень протекания парового гидролиза солей с образованием монофосфатов; скорость гидролиза при этом становится уже сравнимой со временем достижения равновесия в системе.

УДК 546.35

А.Л.Кузьменко, А.А.Малышев,  
И.Т.Бурая

### ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИОДАТА РУБИДИЯ

Температурная область устойчивости и характер разложения иодата рубидия изучены в работах [1, 5] методами термографии и термогравиметрии. Состав продуктов разложения подтвержден ИК-спектроскопией, рентгенофазовым и химическим анализом. Согласно этим данным, разложение иодата рубидия количественно протекает только по схеме



Авторами [4] изучена диаграмма плавкости и проведен расчет равновесных давлений кислорода в системе  $\text{RbIO}_3 - \text{RbI}$ . Термодинамический анализ показал, что иодат рубидия должен