

В.Н. Яглов, Л.А. Бондарь

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ  $\text{DyPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Термодинамическое изучение процесса дегидратации  $\text{DyPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  является частью исследования, посвященного вопросу термической устойчивости кристаллогидратов фосфатов редкоземельных элементов и изменения энергетики процессов дегидратации в этом ряду соединений. Ранее опубликованы результаты исследования процессов дегидратации кристаллогид-

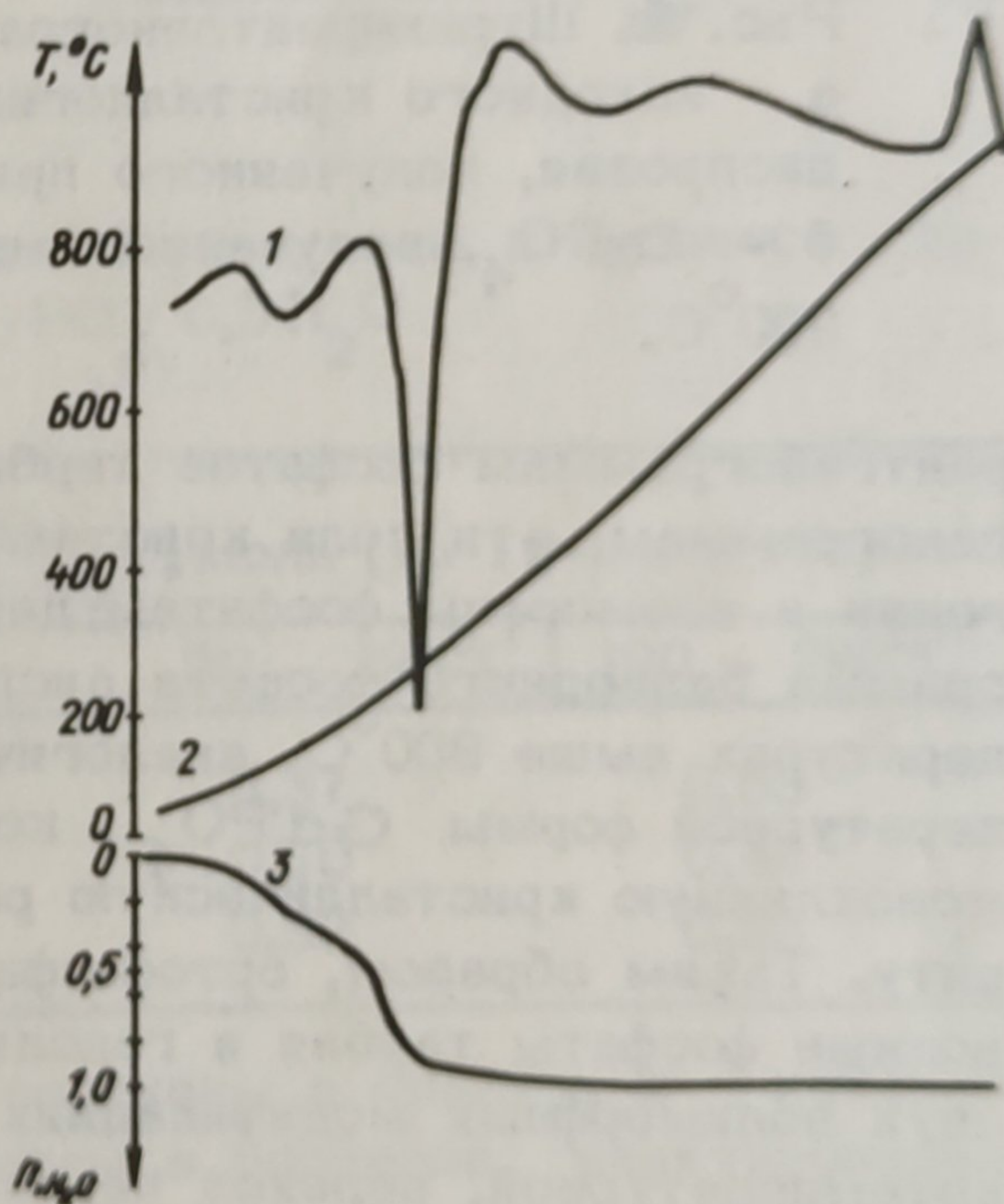
ратов фосфатов празеодима [1] и гадолиния [2]. Сведения о термической дегидратации кристаллогидрата фосфата диспрозия в литературе отсутствуют.

Гидрат фосфата диспрозия синтезировался по методу [3] осаждением из раствора хлорида диспрозия ортофосфорной кислотой при  $\text{pH}=4$  и температуре  $50^\circ\text{C}$ .

Процесс термической дегидратации  $\text{DyPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  изучался в неравновесных условиях методом ДТА и в равновесных — тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром [4]. Рентгенофазовому анализу подвергался исходный образец и продукты его дегидратации, образующиеся при различных температурах.

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ проводился на дериватографе системы "Paulik" со скоростью нагрева  $10$  град/мин. Кривые ДТА и ТГ, полученные в процессе обезвоживания кристаллогидрата фосфата диспрозия, представлены на рис. 1. На кривой ДТА регистрируются два эндоэффекта в области температур до  $300^\circ\text{C}$  и один экзоэффект при более высокой температуре.

Рис. 1. Кривые ДТА (1), изменения температуры (2) и ТГ (3), полученные в процессе обезвоживания  $\text{DyPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .



Первый небольшой эндоэффект с минимумом при  $120^\circ\text{C}$  соответствует, очевидно, выделению адсорбированной воды, количество которой, по данным ТГ, составляет  $0,3$  моля. Второй значительный эндоэффект с резким и отчетливым минимумом при  $260^\circ$  относится к процессу перехода в пар собственно

кристаллогидратной воды. Общее количество выделившейся воды, по данным ТГ, составляет 0,91 моля.

Экзотермический эффект при  $900^{\circ}\text{C}$  связан, как показал рентгенофазовый анализ, с монотропным полиморфным превращением безводного ортофосфата диспрозия. По данным рентгенофазового анализа, в процессе дегидратации и вплоть до  $900^{\circ}\text{C}$  не происходит изменения кристаллической решетки исходного гидрата. Рентгенограмма  $\text{DyPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2) идентична

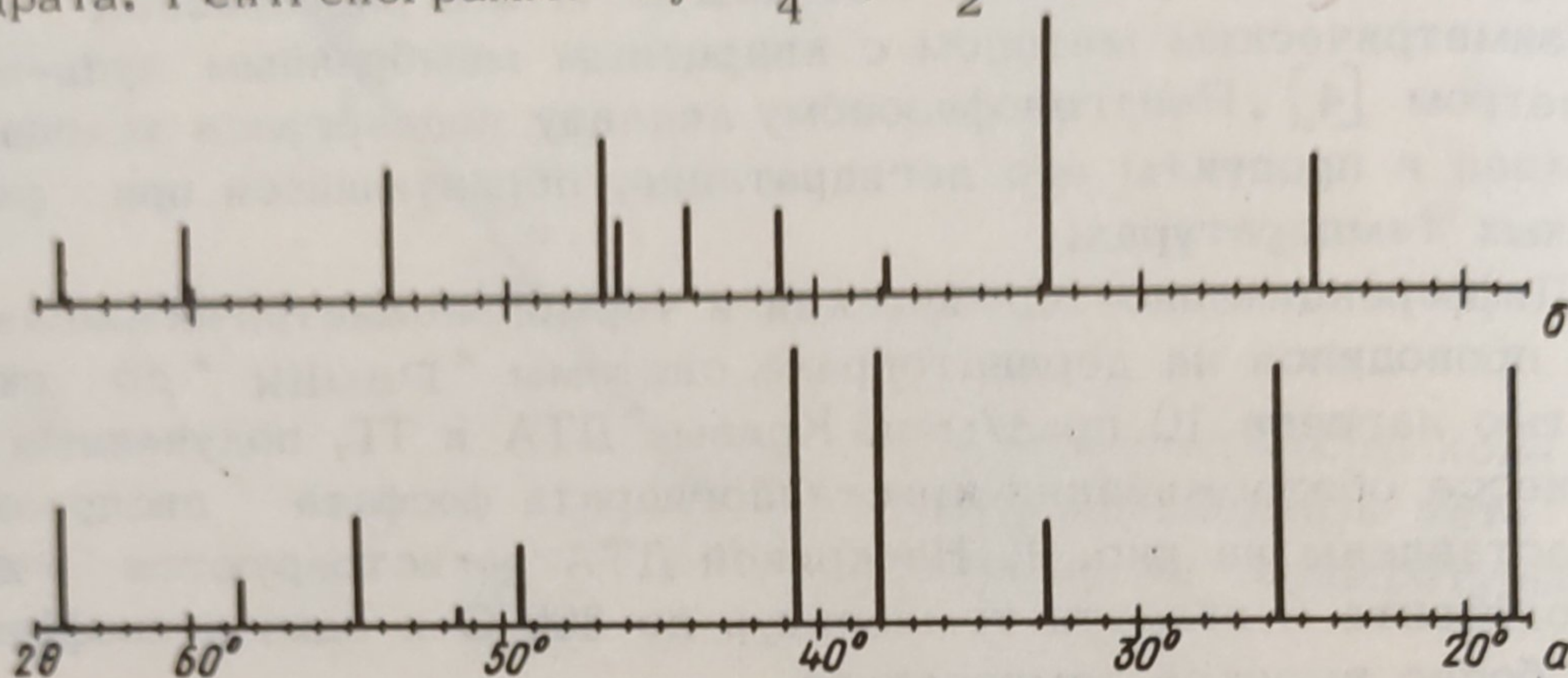


Рис. 2. Штрих-рентгенограммы:

а - исходного кристаллогидрата и безводного фосфата диспрозия, полученного при температурах до  $900^{\circ}\text{C}$ ;

б -  $\text{DyPO}_4$ , полученного при температурах выше  $900^{\circ}\text{C}$ .

рентгенограммам фосфатов тербия и гадолиния. Согласно рентгенограммам, эти соли кристаллизуются в гексагональной сингонии и изоморфны фосфатам цериевой группы [5]. Рентгенограмма безводного фосфата диспрозия, полученного при температурах выше  $900^{\circ}\text{C}$ , аналогична рентгенограмме высокотемпературной формы  $\text{GdPO}_4$ , которая, по данным [5], имеет моноклинную кристаллическую решетку, изоструктурную монациту. Таким образом, ортофосфат диспрозия, так же как и безводные фосфаты тербия и гадолиния, может существовать в двух полиморфных модификациях - низкотемпературной и высокотемпературной, переход первой во вторую происходит при  $900^{\circ}\text{C}$ .

В результате тензиметрического изучения процесса дегидратации  $\text{DyPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  была установлена температурная зависимость равновесного давления пара воды над гидратом. Нагрев образца производился в замкнутом объеме кварцевой мембранной камеры, остаточное давление воздуха в которой

составляло  $10^{-2}$  мм рт.ст. Было проведено три опыта с разными величинами навесок гидрата ( $m$ ) и объемами мембрансогласуются между собой. Расчет количества молей выделившейся воды производился по уравнению Менделеева - Клапейрона.

Рис. 3. Зависимость давления пара воды от температуры над кристаллогидратом  $\text{DyPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (кривые 1-3 получены для разных соотношений  $\frac{m}{V}$  (см. табл. 1).

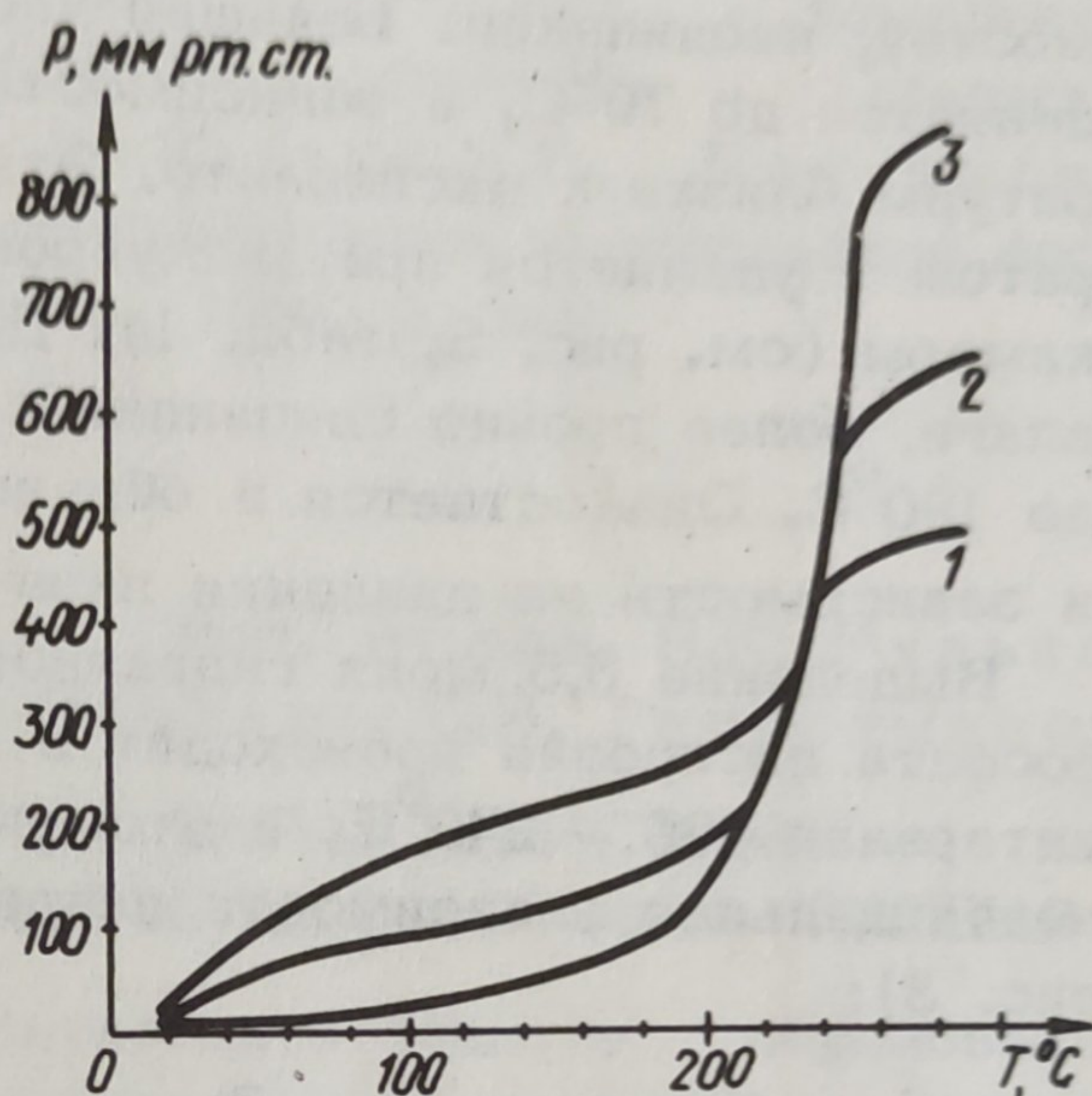


Таблица 1. Число молей выделившейся воды в процессе дегидратации  $\text{DyPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

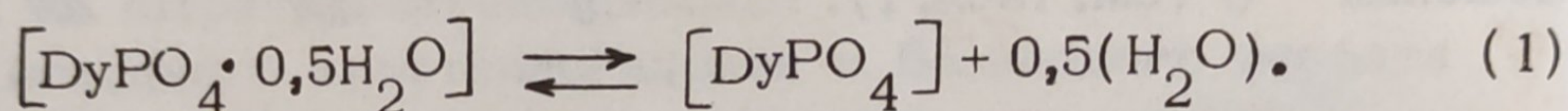
Номер кривой (рис.3)	$m$ , г	$V$ , мл	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ , моль (на 1 г-моль гидрата)	
			20 - 190°C	190 - 240°C
1	0,0396	9,07	0,37	0,53
2	0,0870	10,46	0,10	0,49
3	0,0657	9,29	0,39	0,53

Кривые 1 и 3 (см. рис. 3) получены в опытах, в которых образец охлаждался жидким азотом в процессе эвакуирования воздуха из мембранной камеры нуль-манометра, и, таким образом, адсорбированная вода полностью сохранялась в навеске гидрата. В опыте, которому соответствует кривая 2, гидрат фосфата диспрозия находился при комнатной температуре во время эвакуирования воздуха, и значительная часть адсорбированной воды удалялась из навески гидрата. Это позволило

получить дополнительную информацию о характере адсорбированной воды.

До температуры в среднем  $190^{\circ}\text{C}$  (в зависимости от соотношения  $m/v$  в каждом опыте) удаляется адсорбированная вода, общее количество которой составляет 0,4 моля. Характер этой адсорбированной воды, как видно из приведенных зависимостей, неодинаков. Большая часть адсорбированной воды выделяется до  $70^{\circ}\text{C}$ , и зависимость ее давления пара от температуры близка к экспоненте. Эта вода слабо связана с гидратом и удаляется при эвакуировании воздуха из мембранной камеры (см. рис. 3, табл. 1). Другая часть адсорбированной влаги, более прочно связанная с гидратом, выделяется вплоть до  $190^{\circ}\text{C}$ . Она остается в образце при эвакуировании воздуха, и зависимость ее давления пара от температуры линейна.

Выделение 0,5 моля гидратной воды из кристаллогидрата фосфата диспрозия происходит в довольно узком температурном интервале  $190 - 240^{\circ}\text{C}$ , и этому процессу соответствует экспоненциальная зависимость давления пара от температуры (см. рис. 3):



Для расчета термодинамических характеристик реакции дегидратации на основании экспериментальных данных было получено уравнение логарифмической зависимости давления пара от обратной температуры:

$$\lg P \text{ мм} = 10,48 - \frac{4000}{T}. \quad (2)$$

Исходя из этого уравнения, по известным формулам рассчитаны энтальпия и энтропия реакции (1):

$$\Delta H_T^{\circ} = 9,1 \pm 0,3 \text{ ккал}; \quad \Delta S_T^{\circ} = 17,4 \pm 0,5 \text{ э.е.}$$

Сопоставляя указанные величины со значениями термодинамических характеристик процессов дегидратации  $\text{GdPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{TbPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [2], можно отметить, что связь воды в кристаллогидратах фосфатов р.з.э. при переходе от гадолиния к диспрозию несколько упрочняется.

#### Л и т е р а т у р а

1. Маринова Л.А., Рудько П.К. Термодинамическое изучение фосфата празеодима. - В сб.: Химия и хим. технология,

в. 9. Минск, 1975. 2. Маринова Л.А., Рудько П.К., Новиков Г.И. Термодинамическое изучение кристаллогидрата фосфата гадолиния. - В сб.: Химия и хим. технология, в.10. Минск, 1976. 3. Тананаев И.В., Петушкова С.М. Изучение взаимодействия хлорида гадолиния с ортофосфат-ионами в водном растворе при 25°С. - ЖНХ, 1967, 12, в. 1. 4. Новиков Г. И., Суворов А.В. Мембранный нуль-манометр для измерения давления паров в широком интервале температур. - Заводск. лабор., 1959, 25, № 6, 750. 5. Кузнецов В.Г., Петушкова С.М., Тананаев И.В. Рентгенографическое исследование фосфатов гадолиния. - Ж.структ.хим., 1964, 5, № 3.