

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°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

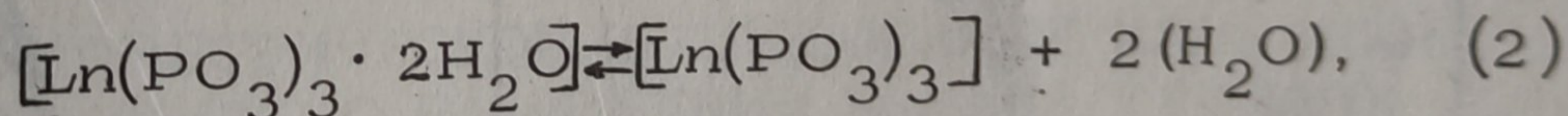
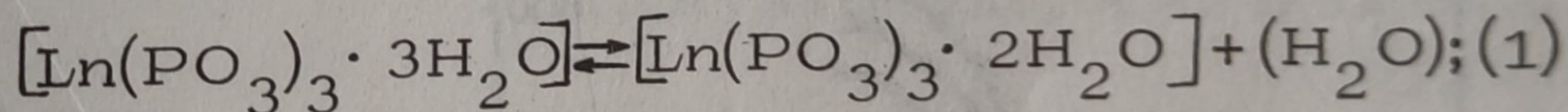
Табл. 1. Термодинамические характеристики процессов дегидратации

Фосфат Ln	Процесс	$\lg K = A - \frac{B}{T}$		ΔH_{298}° , ккал·моль ⁻¹	ΔS_{298}° э.е. (H ₂ 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(PO₃)₃·3H₂O.

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(PO₃)₃·3H₂O, Nd(PO₃)₃·3H₂O и Yb(PO₃)₃·3H₂O.

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(PO₃)₃·3H₂O (рис. 1) удаление воды происходит по экспоненциальным зависимостям P = f(T), соответствующим отдельным стадиям дегидратации при 160–220°C (удаление 1,0 моль H₂O) и при 200–260°C (удаление еще 2,0 моль H₂O).

Термическая дегидратация $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{PO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ также проходит в две стадии и сопровождается образованием кристаллической структуры соли при удалении 1,0 моль H_2O . 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-

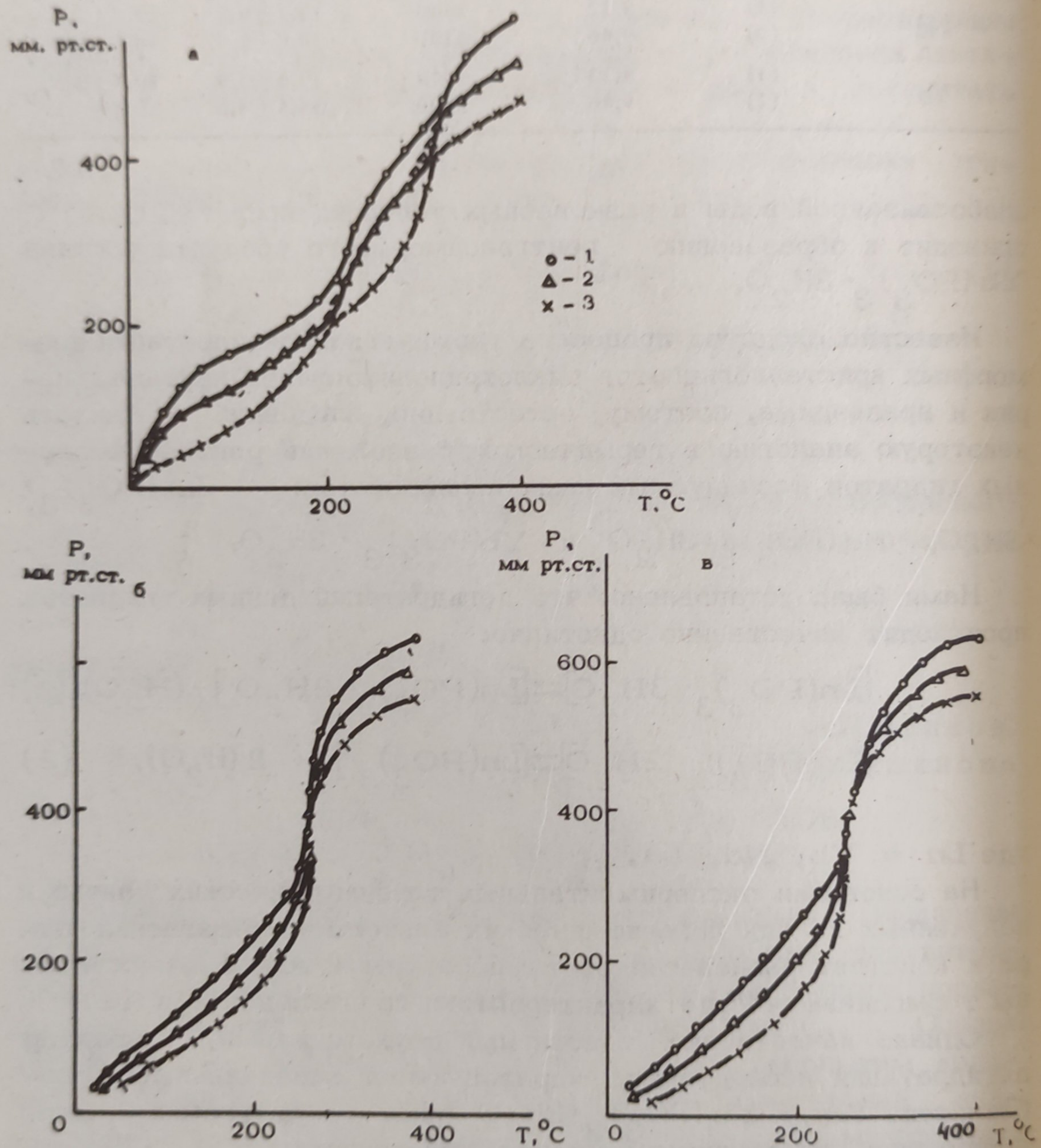


Рис. 1. Зависимости давления пара от температуры над гидратами: $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (а); $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б); $\text{La}(\text{PO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в) соответствуют увеличению соотношения m/v , где m — навеска соли, 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 H_2O 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 ($10-30^\circ\text{C}$). 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.