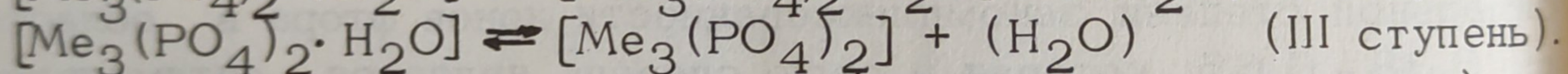
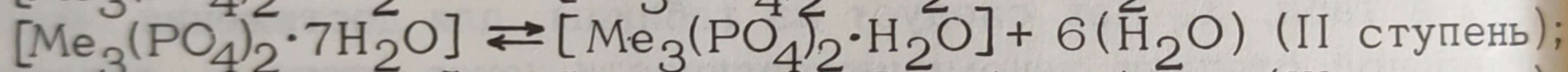
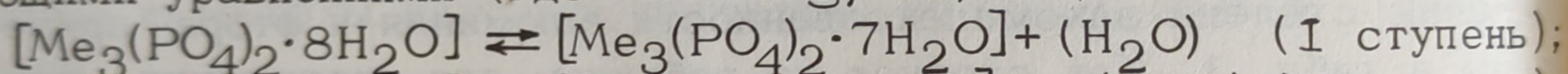


А.И.Волков, О.Н.Комшилова, Р.Я.Мельникова,
Е.Д.Дзюба, канд-ты хим. наук (БТИ)

ДЕГИДРАТАЦИЯ ОКТАГИДРАТОВ ОРТОФОСФАТОВ МАГНИЯ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Процессы термической дегидратации изоструктурных октагидратов фосфата магния, кобальта и никеля изучены нами с использованием тензиметрического метода с кварцевым мембранным нуль-манометром.

Установлены схемы их дегидратации, представленные следующими уравнениями (где Me - Mg, Co, Ni):



Первым ступеням дегидратации (удаляется 1 моль воды) отвечают линейные зависимости давления пара воды от температуры. Начало удаления воды приводит к образованию рентгеноаморфной фазы, состоящей, вероятно, из произвольно ориентированных напряженных полиэдров металлов, что характерно для дегидратации гидратов, содержащих сильно поляризующие катионы и анионы со значительной протоно-акцепторной способностью. Энергетические характеристики этого процесса близки к энтальпии процесса дегидратации адсорбированной воды (11 - 12 ккал/моль).

Вторые ступени характеризуются экспоненциальными участками на барограммах и выделением 6 моль воды. Исходя из логарифмических зависимостей констант равновесия от обратной

температуры рассчитаны термодинамические характеристики процессов дегидратации гидратов в расчете на моль воды. Так, для гидрата фосфата магния:

$\lg P_{\text{мм}} = 9,76 - \frac{3190}{T}$, соответственно, $\Delta H_{298}^{\circ} = 14,8 \pm 0,5$ ккал·моль⁻¹ и $\Delta S_{298}^{\circ} = 31,9 \pm 0,8$ э. е.; для II ступени дегидратации фосфата кобальта:

$\lg P_{\text{мм}} = 9,81 - \frac{3390}{T}$, $\Delta H_{298}^{\circ} = 15,7 \pm 1,8$ ккал·моль⁻¹ и $\Delta S_{298}^{\circ} = 32,1 \pm 2,6$ э. е.

и для удаления воды из гидрата фосфата никеля:

$\lg P_{\text{мм}} = 9,82 - \frac{3440}{T}$, $\Delta H_{298}^{\circ} = 15,9 \pm 1,3$ ккал·моль⁻¹ и $\Delta S_{298}^{\circ} = 32,2 \pm 1,9$ э. е.

Следует отметить увеличение прочности связи молекул воды в ряду Mg, Co, Ni и возрастание температуры удаления ее основного количества, что можно объяснить усилением в этом ряду поляризационных свойств катиона. Причем структура $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ сильно искажена, поэтому процессы термического разложения этой соли начинаются при более низких температурах, чем для $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Удаление остаточной воды в количестве 1 моль происходит при высоких температурах и в отличие от I и II ступеней дегидратации протекает необратимо.

Полученные экспериментальные данные отличаются от ранее опубликованных, очевидно, в связи с тем, что фиксируемые в работах [1, 2] фазы не являются равновесными. Установлено, что частично дегидратированные изучаемые гидраты могут находиться в различных степенях метастабильности, которые определяются степенью упорядоченности, наличием примесей и напряжениями в кристаллической решетке.

Л и т е р а т у р а

1. Яглов В.Н., Маринова Л.А., Новиков Г.И. Термодинамические особенности процессов дегидратации кристаллогидратов фосфатов кобальта и никеля. - Доклады АН БССР, 1974, 18, № 7, с. 624.
2. Новиков Г.И., Маринова Л.А., Яглов В.Н. Термодинамическое изучение процесса дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. - ЖФХ, 1971, 45, № 2, с. 479.