

Л. А. МАРИНОВА, В. Н. ЯГЛОВ, Г. И. НОВИКОВ

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТА $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком АН БССР Н. Ф. Ермоленко)

В работах (1-3) термическое обезвоживание  $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  изучалось методами ДТА, рентгенографии, инфракрасной спектроскопии и бумажной хроматографии. В соответствии с проведенными исследованиями процесс дегидратации состоит из нескольких стадий, на которых удаляется последовательно 1,9, 0,4 и 0,1 молей кристаллизационной воды в интервале температур от 100 до 770 °С и в качестве конечного продукта образуется пирофосфат никеля и небольшое количество орто- и триполифосфата.

Представляет интерес также изучение дегидратации  $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ \*) в статических равновесных условиях. Исследования проводились тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром (4) в интервале температур 20—900 °С. Из экспериментальных данных по давлению пара воды над кристаллогидратом определено количество и последовательность выделения молекул воды в газовую фазу, рассчитан брутто-состав продуктов дегидратации, вычислены термодинамические характеристики отдельных стадий процесса. При нагревании кристаллогидрат находился в запаянной мембранной камере, из которой был предварительно откачан воздух до давления  $10^{-2}$  мм рт. ст. Для идентификации твердой фазы использовался метод рентгеноструктурного анализа. Расчет количества молей выделившейся воды производился по уравнению Менделеева — Клапейрона.

На рис. 1 приведена серия кривых, выражающих зависимость равновесного давления пара воды над кристаллогидратом  $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  от температуры для опытов с разным соотношением  $m/v$  ( $m$  — навеска гидрата,  $v$  — объем мембранной камеры).

Для определения количества адсорбционной воды были проведены опыты, в которых мембранная камера охлаждалась жидким азотом в процессе эвакуации воздуха (кривые 1, 2). Адсорбционная вода удаляется до 50—70 °С.

В интервале температур 60—265 °С до перегиба на кривых 1—5 в газовую фазу выделяется две молекулы кристаллизационной воды. Состав продукта дегидратации соответствует брутто-формуле  $\text{NiHPO}_4$ , рассчитанной из экспериментальных данных. Еще половина моля воды переходит в газовую фазу в интервале температур 265—550 °С. Брутто-

\*) Образец синтезирован Е. Д. Дзюба по методике (5).

состав твердой фазы при  $T = 550^\circ\text{C}$  выражается формулой пирофосфата никеля  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

В интервалах температур  $550\text{--}700$  и  $750\text{--}800^\circ\text{C}$  на кривых наблюдаются прогибы, соответствующие уменьшению давления пара воды над продуктом дегидратации. Уменьшение давления пара в первом случае можно объяснить перестройкой кристаллической решетки при полиморфном превращении  $\alpha\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \alpha'\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , которое, согласно литературным данным (6), имеет место при  $575^\circ\text{C}$ . Уменьшение давления во втором случае, очевидно, вызвано паровым гидролизом образовавшегося фосфата.

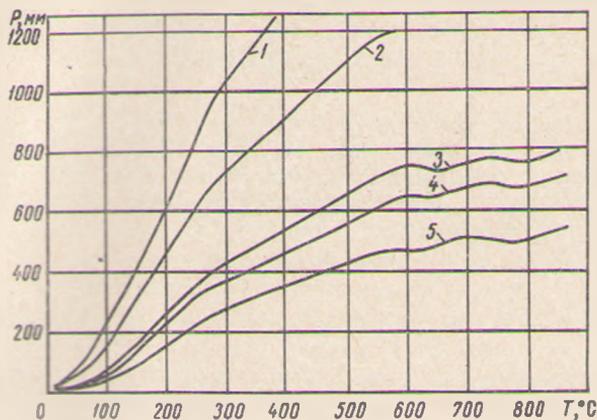


Рис. 1. Зависимость равновесного давления пара воды над кристаллогидратом  $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  от температуры

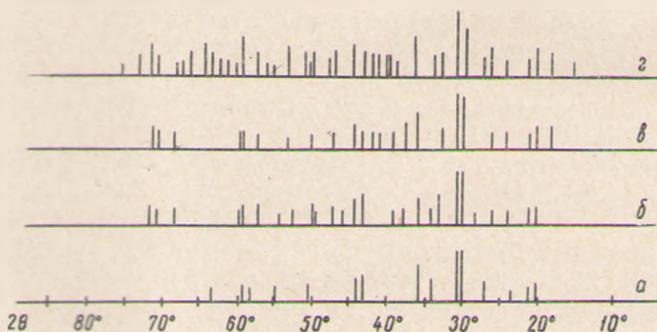


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов дегидратации  $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : а —  $T = 400^\circ\text{C}$ ; б —  $600^\circ\text{C}$ ; в —  $680^\circ\text{C}$ ; г —  $800^\circ\text{C}$

На рис. 2 приведены рентгенограммы продуктов дегидратации  $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Исходный кристаллогидрат и продукты его дегидратации в области температур  $60\text{--}400^\circ\text{C}$  рентгеноаморфны. Кристаллизация наступает при  $400^\circ\text{C}$  (рис. 2, а), и полученная структура сохраняется до  $600^\circ\text{C}$  (рис. 2, б).

Рентгенограмма продукта, полученного при  $T = 680^\circ$ , несколько отличается от предыдущих небольшим смещением некоторых линий и появлением нескольких новых слабых полос (рис. 2, в). Рентгенограмма продукта дегидратации при  $800^\circ\text{C}$  состоит из большого числа ярко выраженных интенсивных полос (рис. 2, г).

На основании данных по давлению пара с использованием термодинамической модели твердого раствора рассчитаны термодинамические характеристики двух стадий процесса дегидратации из расчета на 1 моль  $H_2O$ .

$T, ^\circ C$	$\Delta H_T^0, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S_T^0, \text{ э. е.}$
60—265	9,2	18,9
265—550	22,9	28,1

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кипова

Поступило 18.II 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Н. Шегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 6, № 2, 276, 1970. <sup>2</sup> Л. Н. Шегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 4, 58, 1968. <sup>3</sup> M. Viltange, Mikrochim. acta, 1, 1, 1964. <sup>4</sup> Г. И. Новиков, Автореф. докт. дисс., Л., 1966. <sup>5</sup> Л. Н. Шегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, Бюлл. изобрет. № 22, 1969, авт. свид. СССР № 247260. <sup>6</sup> J. F. Sarger, Trans. Brit. Ceram. Soc., 65, 4, 191, 1966