

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРАТОВ
ОРТОФОСФАТОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВСообщение II. Влияние кинетических факторов
на механизм термической дегидратации гидратов

Принципиальная возможность осуществления процессов, предсказанных термодинамическим расчетом, не всегда реализуется вследствие влияния различных кинетических факторов. В общем случае не существует однозначной зависимости между кинетическими и термодинамическими факторами различных процессов; термодинамические характеристики могут быть использованы для количественной оценки лишь одной стороны явления, а именно — меры его движущих сил [1]. Кинетические факторы определяют скорость реакции, выход продуктов реакции и в конечном счете — возможность практического осуществления процессов.

К существенным кинетическим факторам относятся степень дисперсности исходного кристаллогидрата, его масса, скорость реакции термического разложения и т.д. Поэтому при термодинамической оценке процесса дегидратации следует учесть или ограничить влияние кинетических факторов, чтобы получить информацию о характере реакций на основе термодинамического анализа.

Кроме того, скорость таких реакций часто предопределяется диффузионными процессами, связанными с транспортом компонентов, участвующих в реакции, т.е. с представлением о развитии реакционной зоны. Для реакций дегидратации кристаллогидратов ортофосфатов 3d-элементов скорость установления равновесного давления пара воды при их дегидратации в основном приблизительно одинакова (и составляет в среднем 70 — 80 ч). Это свидетельство того, что указанные молекулы воды в кристаллогидратах, очевидно, энергетически равноценны.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на процесс термической дегидратации кристаллогидратов. На скорость процесса

существенное влияние оказывает температура. При повышении температуры время установления равновесия несколько уменьшается (например, можно сравнить рис. 1, а и б), что особенно заметно на начальной стадии дегидратации кристаллогидратов фосфатов. Это связано с возрастанием подвижности молекулы воды и "расшатыванием" кристаллической решетки исходного гидрата [2].

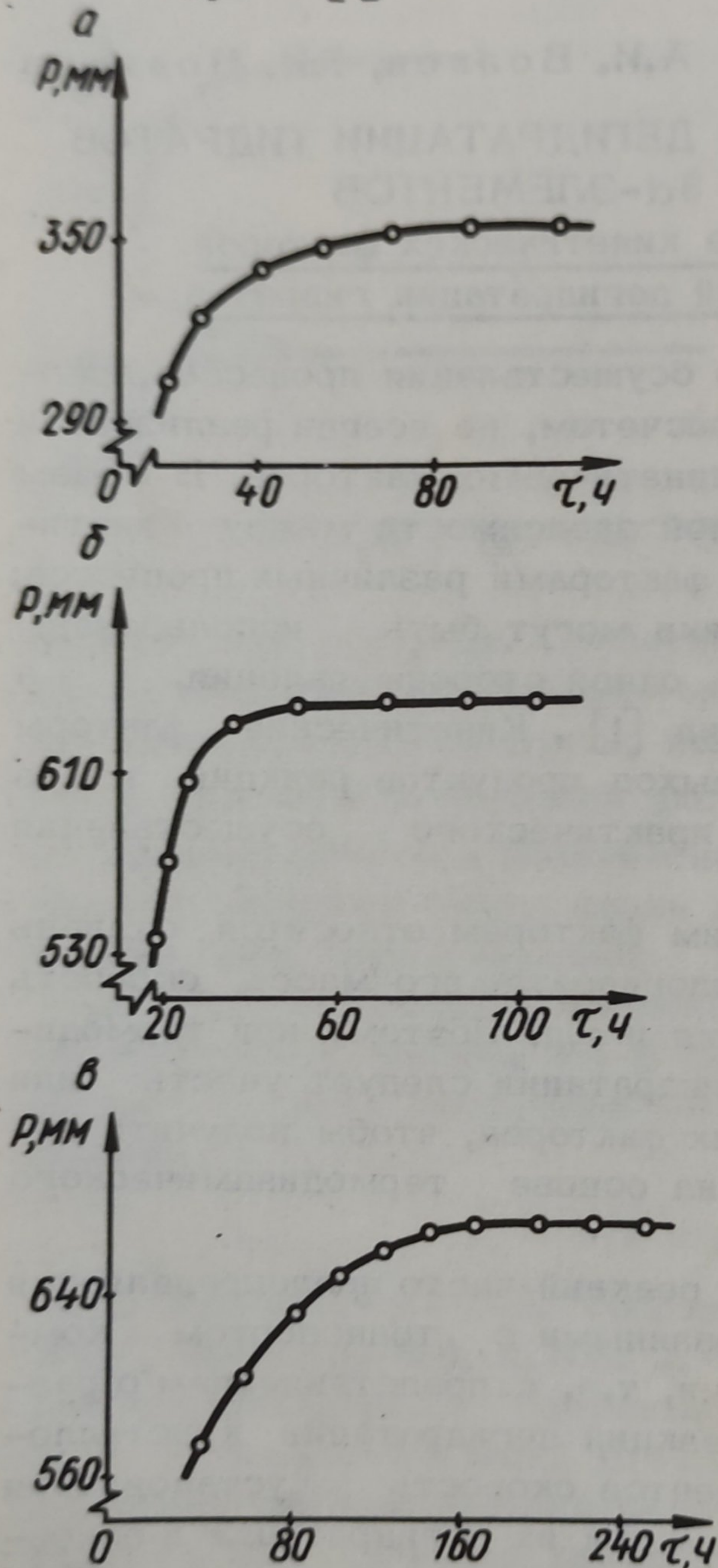


Рис. 1. Установление равновесного давления пара воды при дегидратации:

а - для $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

$T = 178^\circ\text{C}$, $\frac{m}{V} = 2,7 \text{ мг/см}^3$

(m - навеска гидрата,

V - объем мембранной ка-

меры); б - для $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot$

$\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $T = 226^\circ\text{C}$,

$\frac{m}{V} = 2,7 \text{ мг/см}^3$; в - для

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $T =$

$= 207^\circ\text{C}$, $\frac{m}{V} = 2,5 \text{ мг/см}^3$.

Удаление последних молекул воды осуществляется, как правило, за время, во много раз превышающее время установления равновесия на начальной стадии дегидратации. Например, при дегидратации $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равновесное давление дости-

гается соответственно лишь спустя 100 – 120 ч при температуре 168°С, что связано прежде всего с изменениями структуры самой соли, которые она претерпевает при дегидратации.

Сравнительно большая скорость дегидратации на первой ступени по сравнению со второй (см. сообщение I) обусловлено, очевидно, структурными особенностями $\alpha\text{-VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где молекулы воды связывают в два последовательных ряда бесконечные слои остов VOPO_4 . Дегидратация молекул на второй стадии сопровождается сцеплением слоев между собой, образующих безводную модификацию VOPO_4 , что сопровождается более существенными изменениями параметров кристаллической решетки и требует, естественно, более длительного времени установления равновесного давления паров воды над кристаллогидратом.

При термическом разложении кристаллогидратов происходит удаление газообразного продукта (паров воды) из реакционной зоны, что должно приводить к уменьшению скорости термического разложения. Это явление, известное в литературе [8] под названием "импеданса", играет существенную роль в случае обратимых реакций термического разложения, когда скорость процесса дегидратации определяется скоростью процесса диффузии через слой продукта выделяющихся при разложении паров воды, а не скоростью химических реакций на границе раздела исходный гидрат – продукт дегидратации. Возможно, и диффузия выделяющихся паров воды при дегидратации кристаллогидратов, представляющая сложный процесс, который состоит из отдельных хемосорбционных и десорбционных стадий взаимодействия паров со слоем продукта, оказывает существенное влияние на скорость реакции дегидратации.

Состояние образующихся продуктов дегидратации кристаллогидрата также играет большую роль. При образовании аморфного продукта диффузионное сопротивление его слоя может достигать больших величин вследствие малых размеров капиллярных пор, через которые нужно пройти парам воды при удалении из зоны реакции. Так, равновесное давление при дегидратации $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, в) достигается лишь спустя 150 – 160 ч.

В известной мере состояние дегидратированного продукта зависит и от внешнего давления. Значительное давление выделившихся паров воды препятствует дальнейшему их выделению из реакционной зоны. Это находит выражение в уменьшении

скорости термического разложения, особенно в равновесных условиях. Как предполагается [3], увеличение давления паров воды в газовой фазе понижает поверхностную энергию аморфной фазы за счет адсорбции и облегчает образование зародышей кристаллизации. Остаточная же вода промежуточных гидратов стабилизирует разупорядоченное состояние (избыточная энергия разупорядоченной фазы для различных веществ колеблется в пределах 3 - 7 ккал/моль [8]).

Переход промежуточных гидратов или "безводных" конечных продуктов из аморфного состояния в кристаллическое приводит к увеличению размера пор в слое и, как следствие, - к более легкому удалению освободившихся паров воды из зоны реакции. Так, при частичной потере воды гексагидратом ортофосфата хрома образуется рентгеноаморфный продукт. Его дегидратация заканчивается при температуре около 1000°C , при которой отмечается экзотермический эффект, соответствующий кристаллизации безводного фосфата хрома [4]. При кристаллизации продукта изменяются и его термодинамические характеристики. Уменьшается способность адсорбировать водяные пары, а отсюда - чрезмерное удлинение процесса гидратации солей. Когда же и исходный гидрат, и продукт его дегидратации находятся в кристаллическом состоянии (что имеет место в большинстве экспериментальных случаев дегидратации кристаллогидратов 3d-элементов), время установления равновесного состояния в системе зависит от проницаемости паров воды че-

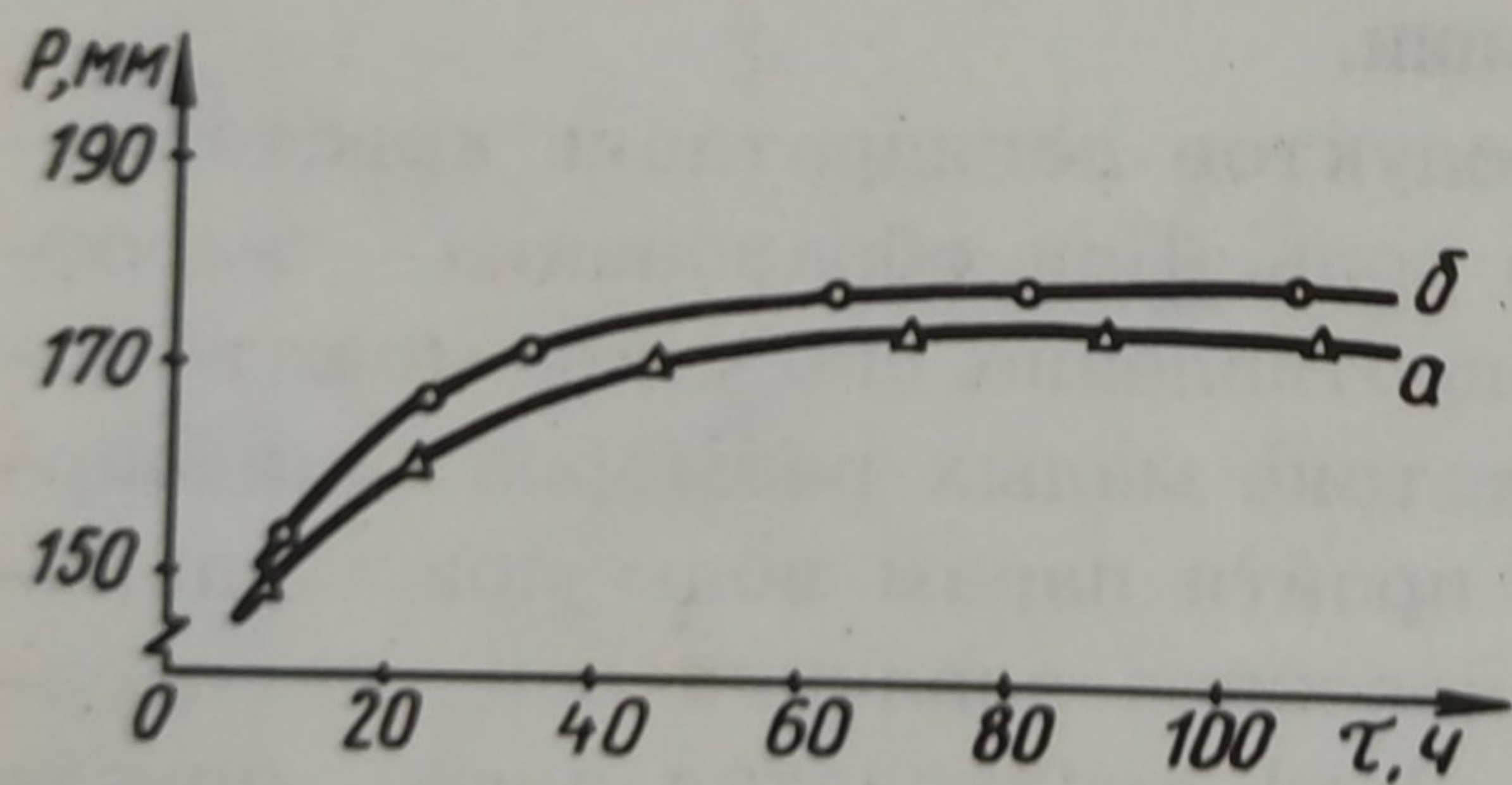


Рис. 2. Установление равновесного давления пара воды при дегидратации различных кристаллических модификаций $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
 а - штрэнгит, $T = 180^{\circ}\text{C}$;
 б - фосфосидерит, $T = 185^{\circ}\text{C}$;
 $\frac{m}{V} = 0,4 \text{ мг/см}^3$.

рез их слой, которая определяется соотношениями между параметрами кристаллических решеток исходного гидрата и образующего продукта дегидратации. В случае, если кристаллические решетки исходных гидратов, например модификации дигидратов фосфата железа - фосфосидерит и штрэнгит, - несущест-

венно отличаются друг от друга [5], то и кинетическое изучение процесса их дегидратации (рис. 2) характеризуется близкими значениями времени установления равновесного состояния.

Как показано в работе [9], проницаемость продуктов реакции следующим образом зависит от соотношения параметров решетки исходного вещества и продукта его реакции. Если молекулярный объем продукта реакции меньше, чем исходного вещества, слой продукта не сможет полностью покрыть поверхность исходного вещества и диффузионное сопротивление слоя продукта не будет играть существенной роли.

При реакциях дегидратации кристаллогидратов исходный молекулярный объем почти всегда больше молекулярного объема образующегося продукта. Поэтому соотношение между параметрами их решеток не должно оказывать доминирующего влияния на скорость реакции дегидратации.

При этом следует принимать во внимание возможность каталитического воздействия, оказываемого твердым продуктом реакции на скорость реакции дегидратации. Катализ твердого продукта реакции может проявляться всегда [6] при наличии границы раздела между исходным гидратом и продуктом его дегидратации независимо от состояния продукта. В случае отсутствия такой границы между ними каталитическое действие не будет проявляться, например при образовании твердого раствора продукта дегидратации в исходном веществе. Распад твердого раствора в случае кристаллогидрата фосфата меди приводит к появлению границы раздела фаз между компонентами раствора, скорость дегидратации возрастает вследствие каталитического действия кристаллического продукта [2].

При переходе от аморфного к кристаллическому состоянию каталитическое действие будет также сопровождаться увеличением скорости реакции. Образование рентгеноаморфного продукта, твердых растворов при дегидратации кристаллогидратов является довольно распространенным. Так, наличие водяных паров в системе ускоряет дегидратацию ряда кристаллогидратов солей [10]. Причем каталитическое действие должно отразиться на изменении константы скорости. Однако оно не будет изменять характер кривой изменения давления (ΔP) - время (τ).

Термическая дегидратация кристаллогидратов осложняется целым рядом других явлений [3], например вероятностью "внутрикристаллического" гидролиза солей [7], которая может

быть основана на сильном влиянии аниона PO_4^{-3} , обладающего ярко выраженными протонно-акцепторными свойствами и т.п.

Привлечение представления об изменении состояния воды в кристаллогидрате под влиянием катиона позволяет также качественно объяснить природу наблюдаемого экспериментального эффекта. Трудно определить химизм процесса дегидратации для гидратов, в которых вода входит в координационную сферу катиона, как у $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{PO}_4$. При его разложении направление изменения структуры координационного полиэдра металла неизвестно. Перестройка же структуры приводит к изменению первичного состояния воды в гидрате, а непрерывный характер ее удаления в широкой области температур, согласно тензиметрическим исследованиям, свидетельствует о трудности образования устойчивых промежуточных гидратов определенного состава.

Л и т е р а т у р а

1. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов, М., 1965.
2. Маринова Л.А. Канд.дис. Минск, 1972.
3. Макарун В.Н., Шегров Л.Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации. - "Успехи химии", 1972, 41, №11, с. 1937.
4. Лавров А.В. и др. - "Неорган. материалы", 1970, 6, №3, с. 503.
5. Ещенко Л.С. и др. О кристаллогидратах трехзамещенного ортофосфата железа (III). - ЖНХ, 1973, 18, №4, с. 909.
6. Болдырев В.В. Докт.дис. Томск, 1961.
7. Шегров Л.Н. Докт.дис. Л., 1972.
8. Topley B., Smith M. Kinetics of Salt-hydrate Dissociation: $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. - J.Chem.Soc., 1935, N 3, p.321.
9. Trombe M.F. Sur quelques aspects des reactions entre une phase solide et une phase liquids ou gazeuse. - "Bull.Soc.chim.Fr.," 1949, p.213.
10. Wheeler R.C., Frost G.B. A comparative study of the dehydration kinetics of several hydrated salts. - Canad. J. Chem., 1955, 33, N 3, p. 546.