

УДК 536.7 + 542.936 + 661.635.5

В.Н.Яглов, А.И.Волков,
О.Н.Комшилова

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ ГИДРАТОВ ФОСФАТОВ РЗЭ

Процессы термического разложения гидратов могут быть представлены двумя типами кривых дегидратации, сопровожда –

ющимися изменением кристаллической структуры или протекающими без существенного изменения кристаллической решетки гидрата — по цеолитному типу (рис. 1).

В случае дегидратации по цеолитному типу (рис. 1, б) возможно вычислить парциальную энтропию молекулы воды в кристаллогидрате. Эта величина может быть получена вычитанием экспериментальной энтропии дегидратации из стандартной энтропии водяного пара (45, 1 э.е.).

Критерий, с помощью которого можно точно определить схему дегидратации (ступенчатой или цеолитной), может быть охарактеризован как "критерий энтропии".

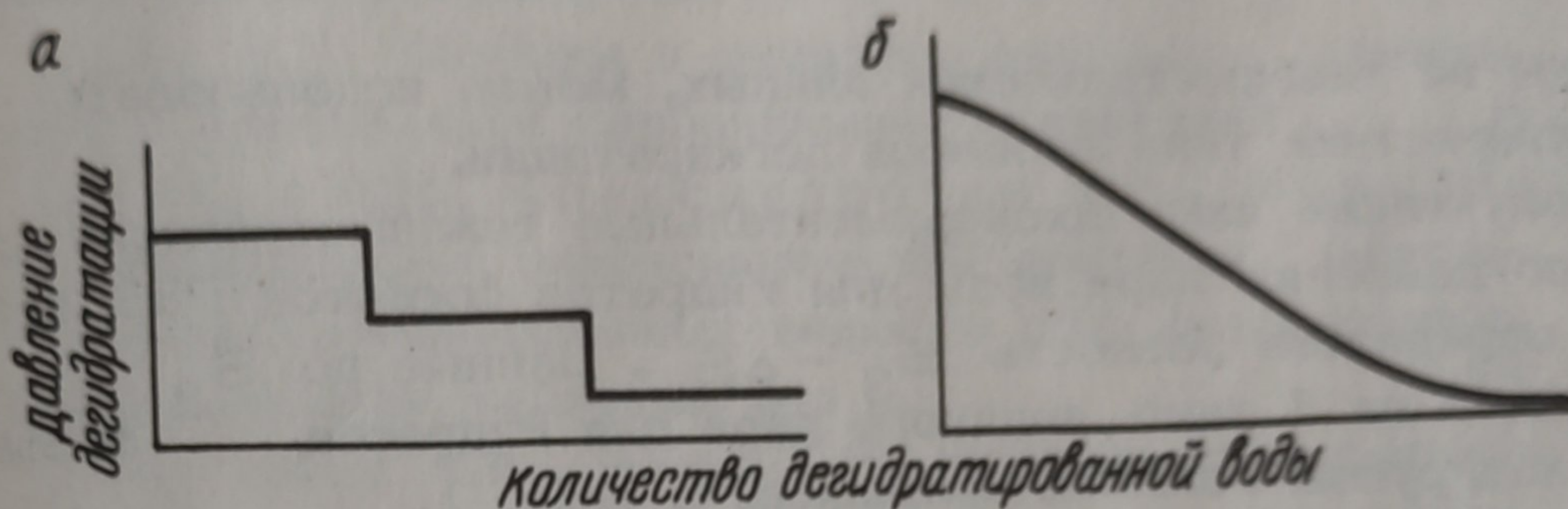
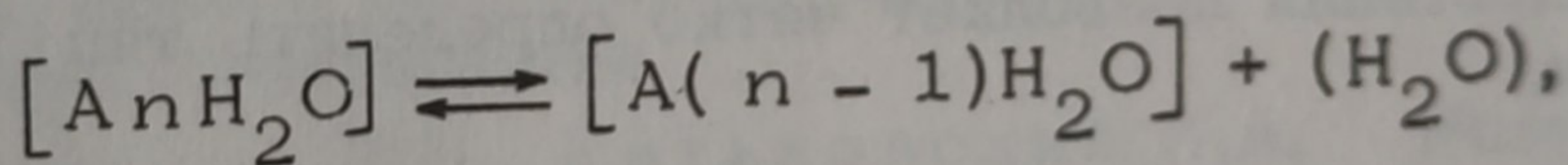


Рис. 1. Два типа изотерм дегидратации:
а — ступенчатая; б — непрерывная.

Смысл данного критерия можно пояснить на примере реакции



$$\Delta S = S_3 + S_2 - S_1,$$

где S_1, S_2, S_3 — энтропии исходного гидрата, промежуточной или безводной формы и водяного пара соответственно: $S_1 - S_2 = S_3 - \Delta S$.

Разность $S_1 - S_2$ можно получить из измерений теплоемкости, а ΔS — из тензиметрических данных.

Расчеты показывают, что между $S_1 - S_2$ и $S_3 - \Delta S$ могут наблюдаться различия в том случае, если процессы дегидратации протекают по цеолитной схеме, так как дифференциальные и интегральные энтропии для этого случая обычно не совпадают. Таким образом, если принять, что интегральная энтропия, относящаяся к молекуле воды внутри решетки гидрата, приблизительно постоянна (10, э.е.), величину ΔS , полу-

Таблица 1. Энтропия дегидратации гидратов

Гидраты	$S_1 - S_2$	$S_3 - \Delta S$
$\text{ErPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10	6,25
$\text{TmPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10	0,73
$\text{YbPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10	8,30
$\text{LuPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10	12,70

ченную из тензиметрических данных, можно использовать для характеристики типа процесса дегидратации.

Полученные нами экспериментальные тензиметрические данные по давлению пара воды для гидратов фосфатов РЗЭ позволили определить разность $S_3 - \Delta S$. Данные по $S_3 - \Delta S$ в расчете на 1 моль водяного пара для гидратов фосфатов РЗЭ подгруппы гольмия приведены в табл. 1.

Наибольшие различия в данных $S_1 - S_2$ и $S_3 - \Delta S$ наблюдаются для $\text{ErPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TmPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Тензиметрические барограммы подтверждают, что данные кристаллогидраты подвергаются дегидратации по цеолитному типу.

Таким образом, совместная характеристика структуры и кривых дегидратации позволяет четко определить тип процесса дегидратации.