

УДК 536.7

А.И. Волков, О.Н. Комшилова, В.Н. Яглов

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТОВ ОРТОФОСФАТОВ РЗЭ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ

Термическая устойчивость гидратов фосфатов РЗЭ изучена для ряда соединений. Однако сведения, имеющиеся в литературе, весьма ограничены и противоречивы [1–3].

Целью настоящей работы явилось термодинамическое изучение процессов термической дегидратации кристаллогидратов фосфатов состава $MePO_4 \cdot 1,5 H_2O$, которое представляет продолжение систематического исследования фосфатов РЗЭ тензиметрическим методом.

Изучение процесса дегидратации гидратов фосфатов РЗЭ проведено нами как в равновесных, так и в неравновесных условиях. На рис. 1 представлена типичная кривая ДТА для изоструктурных форм $MePO_4 \cdot 1,5 H_2O$, где $Me = Y$.

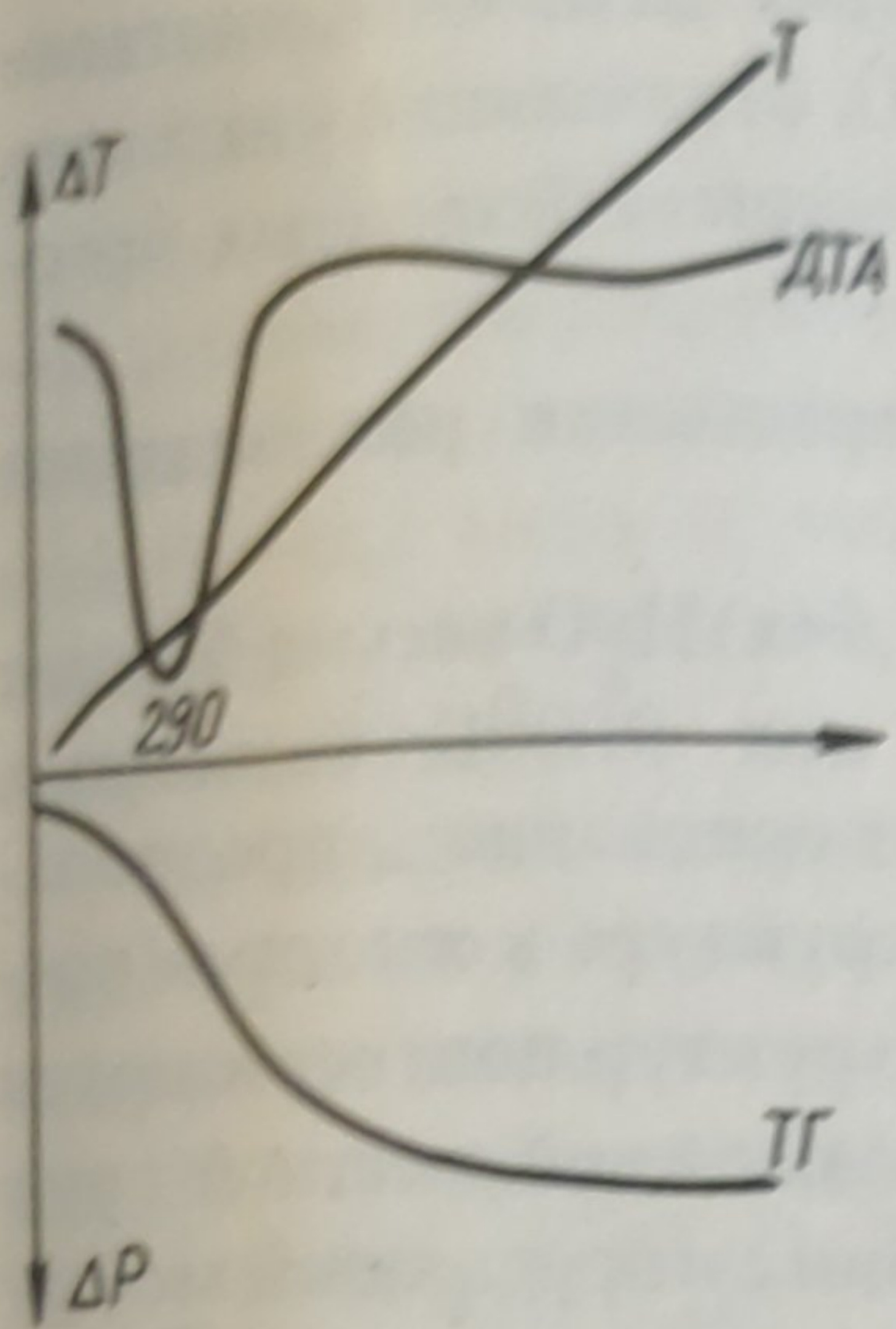


Рис. 1. Термогравиграмма тетрагональных форм $\text{MePO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$.

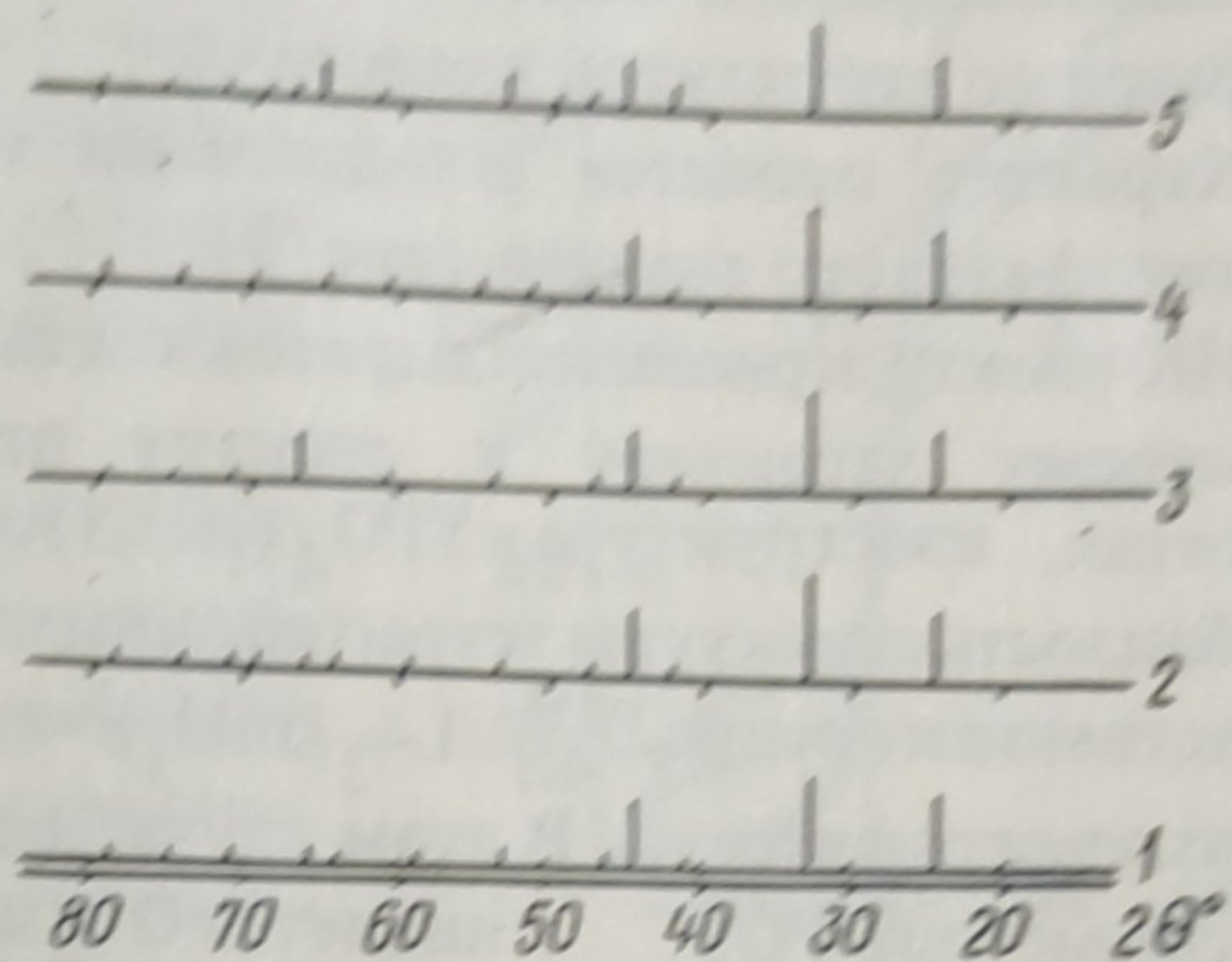
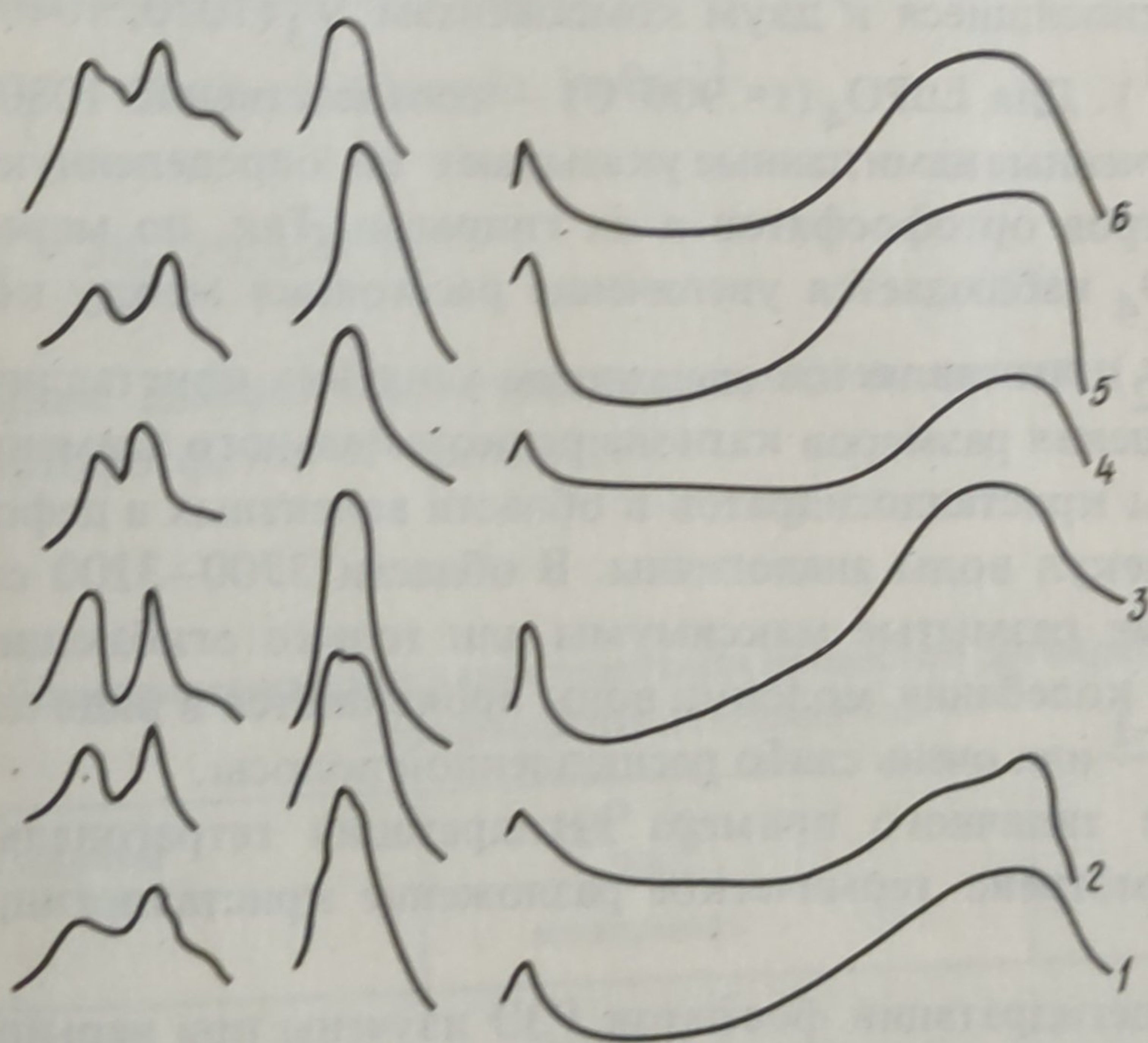


Рис. 2. Штрих-рентгенограммы гидратов ортофосфатов 4f-элементов (тетрагональная сингония): 1 – Ho; 2 – Er; 3 – Tm; 4 – Yb; 5 – Lu.



400 600 800 900 1300 1600 2000 2400 2800 3200 3600 νcm^{-1}

Рис. 3. ИК-спектры гидратов ортофосфатов 4f-элементов: 1 – Y; 2 – Ho; 3 – Er; 4 – Tm; 5 – Yb; 6 – Lu.

Ho—Lu. На термограммах данной структурной группы отмечен единственный эндозэффект в температурной области 270–300°C, отвечающий удалению кристаллогидратной воды с одновременным образованием безводных ортофосфатов со структурой ксенотима.

Характер процесса дегидратации также подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 2).

ИК-спектр кристаллогидратов состава $MePO_4(1,5+x)H_2O$ весьма близок по своему характеру к спектру прокаленных при 900°C безводных фосфатов, изоструктурах YPO_4 (рис. 3), что также дает основание предполагать близость структуры тетрагональных гидратов к структуре ксенотима (пространственная группа $D_{4h}^{19} - L4_1/amd_1 z=4$). Близость структур подтверждается и рентгенографически. В этом случае единственно возможной местной группой симметрии PO_4^{3-} является D_{2h} и в соответствии с корреляцией между типами колебаний для изолированного иона симметрии T_d и иона PO_4^{3-} , находящегося в сайте симметрии D_{2h} , будет: $T_d - D_{2d}, A_1(\text{н.а.}) \rightarrow A_1(\text{н.а.}), E(\text{н.а.}) \rightarrow A_1(\text{н.а.}) + B_1(\text{н.а.}), F_2(a) \rightarrow B_2(a) + E(a)$, т.е. колебания $\nu_3(F_2)$ и $\nu_4(F_2)$ соответственно распадаются на два типа $-E$ и B_2 , активных в ИК-поглощении, а колебание $\nu_1(A_1)$ по-прежнему неактивно в ИК-поглощении. Действительно, в ИК-спектре $HoPO_4$ ($t=900^\circ C$) наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к двум компонентам: $\nu_3(1070, 1040 \text{ см}^{-1})$ и $\nu_4(650, 645 \text{ см}^{-1})$. Для $LuPO_4$ ($t=900^\circ C$) — соответственно 1080, 1020 и 655, 540 см^{-1} . Полученные нами данные указывают на определенную закономерность ИК-спектров ортофосфатов и их гидратов. Так, по мере перехода от $HoPO_4$ к $LuPO_4$ наблюдается увеличение расстояния между компонентами $\nu_3(PO_4)^{3-}(F_2)$, что является следствием усиления кристаллического поля по мере уменьшения размеров катиона редкоземельного элемента.

ИК-спектры кристаллогидратов в области валентных и деформационных колебаний молекул воды аналогичны. В области 3700–3200 см^{-1} наблюдаются широкие размытые максимумы или только огибающие полюс. Деформационные колебания молекул воды проявляются в виде одиночной при 1630–1620 см^{-1} или очень слабо расщепленной полосы.

В качестве типичного примера дегидратации тетрагональных водных фосфатов рассмотрено термическое разложение кристаллогидрата фосфата эрбия (рис. 4).

Процессы дегидратации фосфатов РЗЭ изучены при варьировании отношения m/v , кривые 1,2,3... соответствуют увеличению данного отношения.

По результатам тензиметрического исследования дегидратации кристаллогидратов ортофосфатов РЗЭ тетрагональной сингонии ($MePO_4 \cdot 1,5 H_2O$) установлено, что процесс протекает в одну стадию по экспоненциальной зависимости $P=f(T)$ с одновременным выделением 1,5 моль гидратной воды в интервале температур 150–250°C (участок III). Этому предшествует про-

цесс удаления адсорбированной воды в газовую фазу (участок I) и ее тепловое расширение (участок II). Установлено, что суммарное количество адсорбированной воды может достигать по отношению к кристаллогидратной 0,1–0,3 моль в зависимости от условий эвакуации мембранной камеры и методики получения гидрата.

Из анализа полученных тензиметрических кривых становится понятной трудность получения тетрагональных форм ортофосфатов РЗЭ с определенной степенью гидратности — $\text{MePO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Поэтому тетрагональным модификациям ортофосфатов нами приписывается формула $\text{MePO}_4 \cdot (1,5+x)\text{H}_2\text{O}$, где под x понимается переменное количество слабосвязанной воды.

На основании экспериментальных данных и полученных из них экспериментальных зависимостей давления пара от температуры рассчитаны термодинамические характеристики процессов дегидратации (табл. 1):

$$\Delta H_T^0 = 19,18 \pm 1,13 \text{ ккал. моль}^{-1};$$

$$\Delta S_T^0 = 38,75 \pm 1,85 \text{ э.е.}$$

Полученные данные подтверждают особое положение молекул воды в структуре ортофосфатов 4f-элементов.

Табл. 1. Термодинамические характеристики процессов дегидратации гидратов ортофосфатов 4f-элементов

Гидраты	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	ΔS_{298}^0 , кал/моль·град
$\text{HoPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$17,0 \pm 1,0$	$38,3 \pm 1,6$
$\text{ErPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$19,1 \pm 1,1$	$38,8 \pm 1,8$
$\text{TmPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$20,7 \pm 1,2$	$44,2 \pm 2,0$
$\text{YbPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$18,1 \pm 1,3$	$38,8 \pm 2,2$
$\text{LuPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$16,8 \pm 1,6$	$38,4 \pm 2,7$

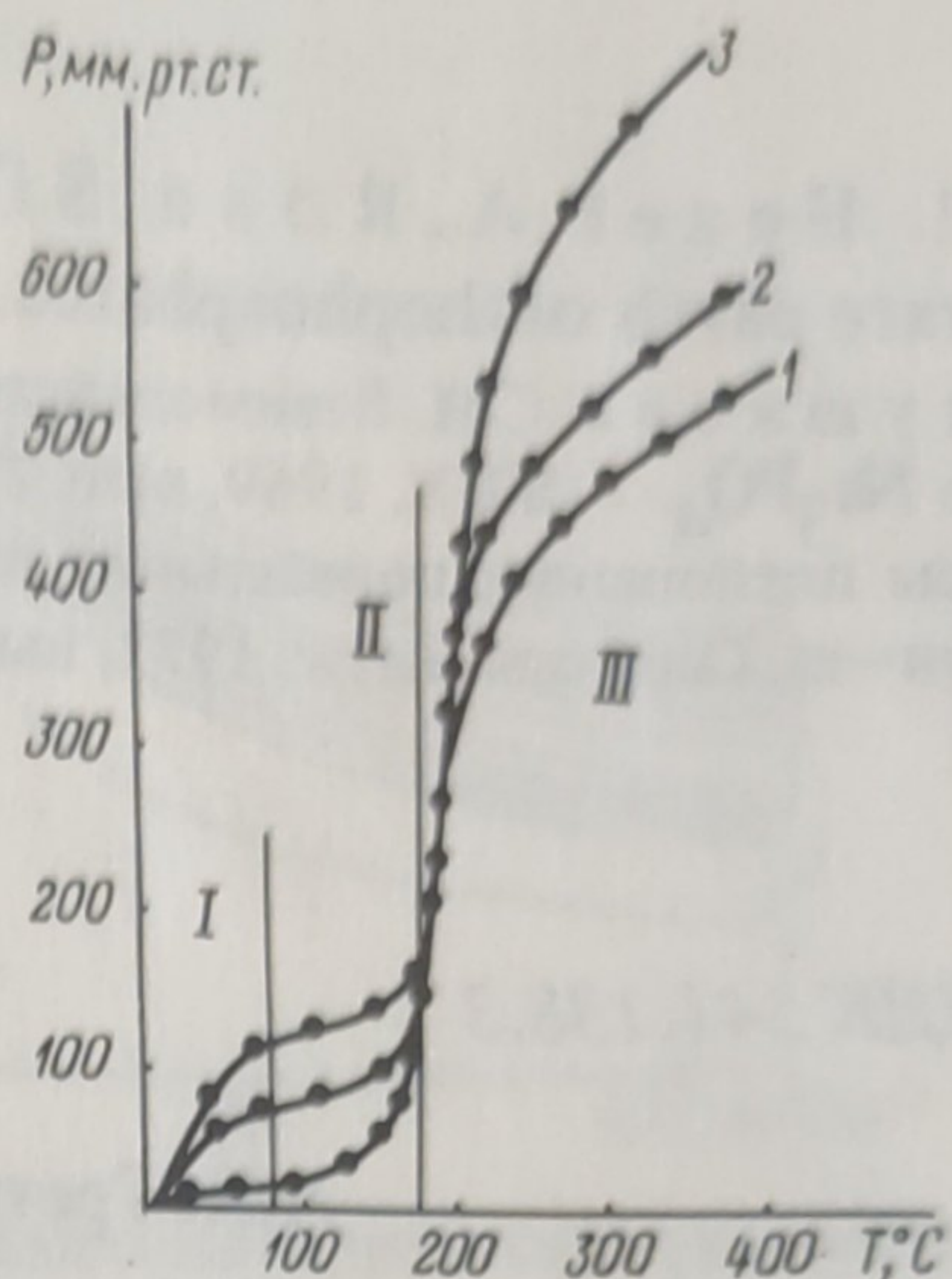


Рис. 4. Зависимость давления пара от температуры над гидратом $\text{ErPO}_4 \cdot (1,5+x)\text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hezel A., Ross S.D. X-Ray powder data and cell dimensions of some rare earth orthophosphates. — J. Inorgl Nucl. Chem. 1967, v. 29, p. 2085.
2. Петушкова С.М. Взаимодействие хлоридов и нитратов празеодима, самария и иттербия с Na_3PO_4 . — ЖНХ, 1969, вып. 14, № 5, с. 1155.
3. Мустаев А.К. Инфракрасные спектры поглощения нормальных ортофосфатов редкоземельных элементов: Тр. Киргизск. ун-та. Сер. хим. наук, 1972, вып. 2, с. 93.