

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ГИДРАТА ХЛОРИДА ЛАНТАНА

Фомина Т.Г.

Научный руководитель – Поляченко О.Г., д.х.н., профессор
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

Термическая устойчивость гидратов хлоридов редкоземельных элементов (РЗЭ) и их термодинамические свойства представляют значительный научный и практический интерес в связи с принципиальной возможностью получения безводных хлоридов этих элементов путем обезвоживания их гидратов. Такой способ, если бы его удалось реализовать в промышленных масштабах, позволил бы значительно снизить стоимость редкоземельных металлов, получаемых восстановлением их безводных хлоридов. Основное препятствие на пути практической реализации этого способа – наблюдающийся сильный гидролиз хлоридов РЗЭ при переходе от гидратов к безводным хлоридам. Теоретический расчет процессов дегидратации и гидролиза хлоридов РЗЭ невозможен из-за отсутствия в справочниках информации о стандартных термодинамических характеристиках гидратов этих хлоридов. Так, в фундаментальном справочном издании [1] имеется единственное для всех РЗЭ значение $\Delta_f H^\circ_{298}$ моногидрата $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, равное – 1296,6 кДж/моль. Однако эта величина явно ошибочна, т.к. простой расчет показывает, что она приводит к экзотермическому разложению этого моногидрата с образованием газообразной воды, что невозможно.

В связи с этим нами проводятся исследования процессов перехода от гидратов к безводному хлориду лантана, для которого гидролиз должен проявляться в наименьшей степени среди всех 15 членов семейства РЗЭ. Ранее [2] нами было проведено дериватографическое исследование процессов термического разложения высшего гидрата $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с использованием двух дериватографов: классического прибора системы Паулик–Паулик–Эрдей с электромеханической регистрацией результатов и с использованием специальных стеклянных ампул с тонким капиллярным отверстием и современного компьютеризированного прибора NETZSCH STA 409 EP. В результате обработки дериватограмм нами получена температура разложения промежуточного гидрата при давлении паров воды 1 атм, равная 171 °С. Хотя эта величина является приближенной, т.к. найдена при разложении спекшегося гидрата, мы смогли использовать ее для оценки температурной зависимости давления разложения этого гидрата: $\ln P/P^\circ = 23,536 - 8080/T - 0,878 \ln T$, и получили его приближенные термодинамические характеристики. На основании этих результатов были выбраны условия проведения контролируемой изотермической сушки высшего гидрата $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в результате чего нам удалось впервые синтезировать порошкообразный промежуточный гидрат. Он может быть использован для получения более точных данных о его термической устойчивости.

[1] Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Отв. ред. В. П. Глушко и др. – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965 – 1982. – Вып. 1–10.

[2] Фомина Т.Г., Войтенко С.И., Иорбалиди А.А. // Техника и технология пищевых производств: VIII Международн. научно-техн. конф. студентов и аспирантов, Могилев, 26–27 апреля 2012, Могилев. Тезисы докладов. Часть 2. Могилев: УО «МГУП», 2012. – 242 с. – С. 11