

Академик Викт. И. СПИЦЫН, И. Е. МИХАЙЛЕНКО, Ю. В. ВОРОНИН

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРАТАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СУЛЬФАТОВ МАГНИЯ И НАТРИЯ

Для исследования превращений твердых веществ, сопровождающихся появлением фаз с измененным химическим составом, были выбраны кристаллогидраты  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Дегидратация взятых солей довольно точно исследована, однако, если для  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  установлена температура инкогруэнтного плавления при  $32,4^\circ\text{C}$ , то для кристаллогидратов сульфата магния в литературе существуют разноречивые результаты. Основными методами исследования были д.т.а и д.т.г.

В работах (<sup>1-3</sup>) ступени дегидратации определяли либо как целочисленную потерю молекул воды (<sup>1, 2</sup>), либо как дробную (<sup>3</sup>). Температуры превращений часто не совпадают, что объясняется неидентичностью условий эксперимента.

Процесс дегидратации (<sup>4</sup>) характеризуется двумя периодами. Первый период определяется однокомпонентностью газовой фазы — пары  $\text{H}_2\text{O}$  в порах образца во всем объеме. Во втором периоде уменьшается скорость дегидратации и линейная скорость движения паров  $\text{H}_2\text{O}$  из устьев пор, а газы из окружающей среды диффундируют внутрь образца, понижается парциальное давление паров  $\text{H}_2\text{O}$  в порах, что содействует протеканию процесса. Следовательно, важным моментом является диффузия одного из компонентов системы в слое исходной или новой фазы. Для кристаллогидратов сульфата магния характерно, что кристаллическая решетка дегидратированных продуктов неидентична (<sup>5</sup>) исходным образцам. Зародыши новой фазы появляются под каталитическим влиянием паров воды и растут на поверхности раздела двух фаз. В случае нарушенной кристаллической поверхности скорость образования зародышей новой фазы резко падает.

Под действием ионизирующего излучения на ионные кристаллы, всегда отмечается (<sup>6</sup>) повышение реакционной способности твердых тел. Накопление дефектов может вызвать увеличение свободной энергии по сравнению с равновесным стабильным состоянием. В реакции дегидратации кристаллогидратов происходит разрыв ион-дипольной связи между молекулами воды и центральным ионом металла. Для  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  установлено (<sup>7</sup>), что реакционная зона продвигается внутрь кристалла плоским фронтом, следовательно наличие макродефектов в кристалле влияет на термическое разложение только в начальный момент. Определяющим для скорости реакции дегидратации является габитус кристаллов, поскольку исследуемый процесс обратимый, идущий на внешней поверхности кристаллов. Для кристаллов характерна анизотропия скорости протекания реакции термического разложения. Кроме того, изменение габитуса влечет за собой изменение соотношения между относительной площадью, занимаемой различными гранями, поверхностью и объемом, изменение роли атомов, молекул или ионов, приходящихся на ребра кристаллов по сравнению с поверхностью. На габитус кристаллов оказывает воздействие ионизирующее излучение (<sup>8</sup>).

Кристаллогидраты  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  выращивались в идентичных условиях, из насыщенного

водного раствора. Кристаллы одного размера поступали на д.т.а и д.т.г. Отбор кристаллов с одинаковым габитусом не проводился, поскольку для  $MgSO_4 \cdot 10H_2O$  это может иметь значение только для первого превращения. Рис. 1 иллюстрирует понижение температуры и теплоты превращения для  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . Теплота дегидратации уменьшается на 10—12% для радиоактивного препарата при одинаковой скорости нагревания для обоих препаратов  $6 \pm 0,3$  град/мин.

Для нерадиоактивного кристаллогидрата  $MgSO_4 \cdot$

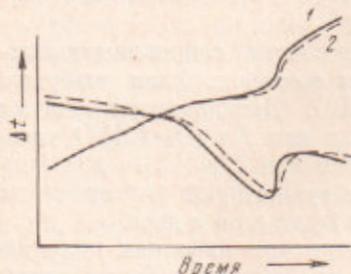


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы нерадиоактивного (1) и радиоактивного (2) с удельной активностью 100 мс/г по  $S^{35}$  кристаллогидратов сульфата натрия

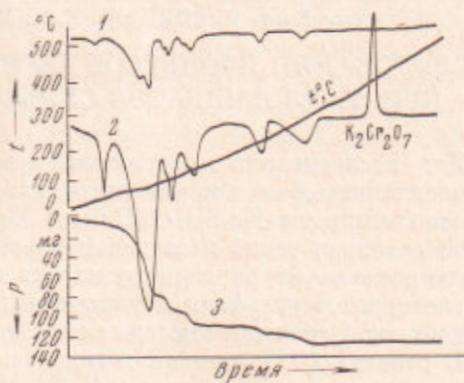


Рис. 2

Рис. 2. Дегидратация  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (запись произведена на дериватографе): 1 — данные д.т.г., 2 — д.т.а., 3 — потеря веса

$\cdot 7H_2O$  в зависимости от условий обезвоживания фиксируется неодинаковое количество эндотермических пиков. На рис. 2 и 3 и в табл. 1 представлены данные по дегидратации  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , определенные на дериватографе при  $V = 1$  град/мин (метод I); на установке для автоматической регистрации и непрерывного взвешивания вещества при  $V = 6$  град/мин (метод II); на пирометре Курнакова ФПК = 59 при  $R_{np} = 4500$  ом,  $R_{диф} = 200$  ом,  $V = 6$  град/мин (метод III); на НТР-64 при  $R_{np} = 370$  ом,  $R_{диф} = 20$  ом,  $V = 6$  град/мин (метод IV). Из этих данных видно, что сравнивать температуры и теплоты разложения кристаллогидратов можно только при проведении процесса обезвоживания в строго

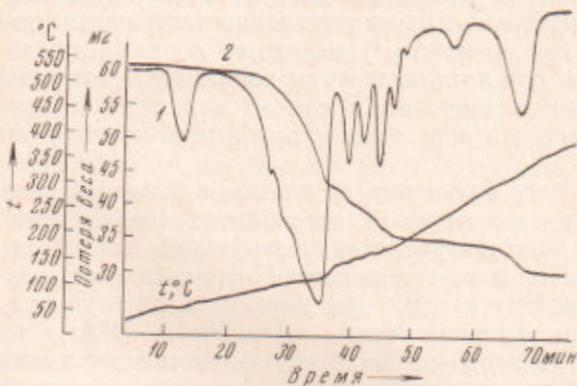
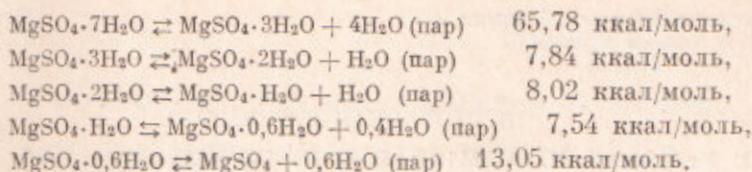


Рис. 3. Дегидратация  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (запись произведена на установке непрерывного взвешивания и автоматической регистрации изменения веса вещества): 1 — данные д.т.а., 2 — потеря веса

одинаковых условиях. Параллельные опыты показывали разницу не больше  $\pm 2^\circ$ . Равновесие на каждой из стадий обезвоживания является моновариантным.

Тепловой эффект реакции дегидратации удалось подсчитать при использовании дериватографа, когда был применен метод совмещенного эталона. В качестве эталона применялся бихромат калия, температура и теплота плавления которого равна  $389^\circ$  и 8,5 ккал/моль соответственно. В эксперименте использовалось 0,47 г  $K_2Cr_2O_7$ , что соответствует поглоще-

нию 0,013 ккал тепла при плавлении. Последовательность обезвоживания и тепловые эффекты реакции дегидратации  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  были следующие:



Рентгено- и нейтронографически показано, что в кристаллогидратах  $MgSO_4 \cdot nH_2O$ , где  $n = 1 \div 7$ , обязательно все атомы водорода принимают участие в водородных связях.

Ориентация молекул воды определяется геометрией водородных связей и электростатическими силами, действующими между  $H_2O$  и катионом. Установлено, что существуют различные длины связей  $Mg-O$  в одной кристаллической структуре, обусловленные наличием водородных связей  $Me-O \dots N$ . Таким образом, определяющим при распаде кристаллогидратов служит

Т а б л и ц а 1

Данные д. т. а. и д. т. г. по дегидратации  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

Метод I			Метод II		Метод III	Метод IV
т-ра превращения, °C	потери воды, мол.	теплота реакции, ккал	т-ра превращения, °C	потери воды, мол.	т-ра превращения, °C	т-ра превращения, °C
60	—	0,0061	55	—	60	54
						79,5
						99,0
						102,0
110	4	0,064	110	4	115	111,0
135	1	0,0075	148,5	0,4		145,5
			154,0	0,6		159,0
160	1	0,0076	165,0	0,6	162	164,0
			176,0	0,4	179	179,0
			192,5	—		198,0
250	0,4	0,0071	253,0	0,4	255	260,0
330	0,6	0,012	330,0	0,6	346	342,0

неп-дипольное взаимодействие водородной связи, а также возможность перестройки кристаллической решетки как исходного вещества, так и продукта реакции. Следствием сказанного является анизотропия дегидратации. При исследовании воздействия радиоактивного излучения на процесс дегидратации использовали  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  с удельными активностями 100 и 50 мС/г. На основании сравнения величин площадей эндотермических пиков ( $S$ ) определено различие в теплотах превращения различных стадий процесса обезвоживания нерадиоактивных и радиоактивных (удельная активность 51 и 102 мС/г для серии I и II соответственно) кристаллогидратов сульфата магния\*:

С е р и я I

$S^0$ , усл. ед.	34	21	242	13	18	22	100
$S^x$ , усл. ед.	32	12	158	13	18	22	91
$\Delta S$ , %	-5,9	-35,6	-25,9	0	0	0	-9

С е р и я II

$S^0$ , усл. ед.	175	18	1790	170	420	140	775
$S^x$ , усл. ед.	124	6	880	154	275	110	438
$\Delta S$ , %	-29,1	-66,6	-50,8	-9,5	-34,5	-21,4	-43,0

Как видно из приведенных результатов, тепловой эффект химической реакции уменьшается под воздействием радиоактивного излучения: чем

\*  $\Delta S$  — рассчитывалась по формуле  $[(S^x - S^0) / S^0] \cdot 100$ .

выше мощность дозы радиоактивного излучения, тем больше разность между теплотами превращения нерадиоактивного и радиоактивного образцов.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
17 IX 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Frichart, M. A. Michel, C. R., 246, 1222 (1958). <sup>2</sup> J. Kamecki, S. Palej, Roczn. Chem., 29, 691 (1955). <sup>3</sup> K. Kohler, P. Zaske, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 331, 1 (1964). <sup>4</sup> А. В. Шлыков, Тр. Совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, 1962, стр. 353. <sup>5</sup> M. F. C. Lodd, W. H. Lee, J. Phys. Chem., 69, 1840 (1965). <sup>6</sup> В. А. Гордеева, Г. М. Жаброва и др. Кинетика и катализ, 7, 62 (1966). <sup>7</sup> В. В. Болдырев, Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ, Томск, 1963. <sup>8</sup> В. А. Мокневский, Сборн. Кристаллография, в. 3, 4, 1955.