

А.И. Волков, О.Н. Комшилова

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАТОВ ОРТОФОСФАТОВ РЗЭ
ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

Последние десятилетия наблюдается все возрастающий интерес к изучению свойств и строения фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ), что связано с множеством аспектов их применения в различных областях науки и техники.

Ортофосфаты РЗЭ, образующие как гидратированные, так и безводные формы, представляют интересный в кристаллическом отношении класс соединений. Установлено, что безводные соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии со структурой монацита и тетрагональной, имеющей структуру ксенотима. Параметры решеток и объемы элементарных ячеек фосфатов приведены в работах [8,9]. Граница между безводными фосфатами (MePO_4), кристаллизующимися в этих структурных типах, лежит на тербии.

Известно, что безводные фосфаты РЗЭ устойчивы к действию высоких температур. Так, монацит не плавится при нагревании до 1950°C , а ксенотим не разлагается при 1800°C [10].

Гидратированные соединения ортофосфатов РЗЭ кристаллизуются в гексагональной и тетрагональной сингонии в зависимости от степени гидратации. Гексагональную структуру имеют гидраты фосфатов La, Ce–Dy, а тетрагональную – элементы Tb (Dy)–Lu.

Гидратированные фосфаты La, Ce, Pr и Nd изоструктурны и имеют гексагональную структуру с пространственной группой $D_3^4 - P_3$, 21. Причем в элементарной ячейке содержатся три формульные единицы состава MePO_4 ($z=3$). Редкоземельный элемент координируется с восемью атомами кислорода: четыре на расстоянии 2,34 и четыре – на 2,66 Å. В этой же структуре кристаллизуются и гидраты фосфатов Eu, Gd, Tb и Dy [10].

Термическая устойчивость гидратов ортофосфатов РЗЭ изучена для ряда соединений [8,10]. Однако в связи с присутствием в структуре фосфатов

воды цеолитного характера внутри гексагональных каналов [8], а также с различными условиями синтеза до сих пор нет единого формульного состава гидратов. Имеющиеся же литературные данные по изучаемым гидратам фосфатов РЗЭ противоречивы [1,8].

Вот почему целью нашего исследования и явились изыскание методов синтеза и проведение изучения свойств фосфатов РЗЭ гексагональной структуры.

Используемые ранее методы получения фосфатов РЗЭ [4] не отвечали высоким требованиям, предъявляемым к чистоте реактивов, применяемых в технике. Известно, например, что лазерное стекло на основе фосфатов редкоземельных элементов в десятки раз лучше борных стекол в том случае, если используемые фосфаты не содержат примесей основных и кислых солей.

В связи с вышесказанным нами была использована методика получения ортофосфатов РЗЭ непрерывным способом, заключающимся в одновременном сливании в определенный объем раствора с заданным рН при непрерывном перемешивании раствора, содержащего осаждаемый ион, и равного объема эквимолекулярного раствора осадителя, т.е. при автоматическом поддержании основных параметров процесса. В отличие от периодического данный способ позволяет сохранить постоянство прежде всего таких физико-химических условий процесса, как рН среды и стехиометрическое соотношение реагирующих ионов, что особенно важно при синтезе ортофосфатов. Непрерывный способ синтеза уже с успехом применялся нами при синтезе, например, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ [2].

Исходными продуктами для синтеза ортофосфатов РЗЭ служили H_3PO_4 марки "о.с.ч." (или растворы NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и K_3PO_4 , приготовленные растворением перекристаллизованных препаратов этих солей марки "ч.д.а" в воде) и окислы металлов высокой чистоты. Окислы РЗЭ растворяли в соляной кислоте и для достижения стехиометрии соли растворы титровали потенциометрическим методом.

Осаждение проводили непрерывным способом путем одновременного сливания исходных 0,1N растворов хлоридов металла и H_3PO_4 (или раствора фосфата) в 2–3 л воды при непрерывном перемешивании. При осаждении выдерживались время и скорость сливания растворов (1 – 5 мл/мин). Температура растворов поддерживалась постоянной с помощью водяного и воздушного термостатов как во время сливания растворов, так и при выдерживании осадков в маточных растворах. рН строго поддерживали добавлением до требуемых значений H_3PO_4 (фосфатов) или минимального количества HCl . Осаждение гидратов проводилось при соотношении $PO_4^{3-} : Me^{3+} = 1 - 1,3$. Осадки отделяли декантацией, промывали дистиллированной водой до исчезновения сопутствующих ионов (обычно 5–7 раз) и окончательно ацетонном. Затем препараты помещали в эксикатор и выдерживали в течение 1 месяца над концентрированной серной кислотой.

В пределах отношения между реагирующими компонентами $n=1-1,3$ проведен синтез фосфатов непрерывным способом при исходной концентрации растворов хлоридов РЗЭ 0,1 г-экв/л. При высоких концентрациях образуются более мелкодисперсные кристаллы. Так, из 1,0 N исходного раствора NdCl_3 получены мелкодисперсные кристаллы $\text{NdPO}_4 \cdot (0,5+x)\text{H}_2\text{O}$ с размером отдельных частиц, составляющим доли микрона.

Зависимость состава фосфатов от условий их получения обуславливает трудность синтеза фосфатов в виде индивидуальных соединений. Для систем с фосфорной кислотой это находит свое отражение в возникновении различных, весьма устойчивых метастабильных фаз. Трудности получения средних ортофосфатов стехиометрического состава на основании термодинамических данных связаны с невыгодностью существования сильного отрицательного аниона PO_4^{3-} , имеющего тенденцию снижения заряда за счет образования кислых или двойных солей.

Определенную роль в связи с существованием метастабильных фаз играет время выдерживания осадка в маточном растворе. Надо полагать, что расхождение в составе синтезируемых ортофосфатов РЗЭ обусловлено длительностью установления истинного равновесия, которого многие исследователи за время опыта не успевали достичь.

Равновесное состояние в системе $\text{Me}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ (где Me — редкоземельный элемент) устанавливается крайне медленно. В зависимости от вида редкоземельного элемента физико-химическое равновесие это устанавливается в течение десятков недель, а то и месяцев. Обычно образующиеся при синтезе гидраты получают в виде мелкокристаллических порошков, чаще рентгеноаморфных образцов, в которых размер отдельных частиц составляет лишь доли микрона. Постепенно рентгеноаморфный фосфат при комнатной температуре и рН 2–3 переходит в кристаллический.

В большинстве работ, в которых описано получение ортофосфатов РЗЭ, в растворе образуются рентгеноаморфные гидраты [1], что, как нами установлено, является следствием прежде всего высоких значений рН, при которых синтезированы препараты. Осаждение фосфатов в рентгеноаморфном виде происходит при $\text{pH} > 4,5$. Оптимальной областью синтеза гексагональных форм кристаллогидратов является рН 2–3. Рентгеноаморфные фосфаты при $\text{pH} > 3$ могут кристаллизоваться только при длительном выдерживании в маточном растворе. Так, фосфат празеодима кристаллизуется при $\text{pH} = 4$ в течение 2–3 месяцев. С повышением величины водородного показателя скорость перехода рентгеноаморфного гидрата в кристаллический значительно уменьшается и для фосфата неодима составляет при $\text{pH} = 5$ около двух лет.

Весьма существенным процессом при температурах выше 60°C является дегидратация гидратных форм фосфатов. Заметим, что степень частичной дегидратации образцов увеличивается также и с понижением рН маточного раствора.

Изучение процесса дегидратации гидратов РЗЭ проведено нами как в равновесных, так и в неравновесных условиях. На рис. 1 представлена типичная для изоструктурных форм $MePO_4 \cdot (0,5 + x)H_2O$ кривая ДТА, где $Me=La, Ce-Dy$. На термограммах данной структурной подгруппы, кристаллизующейся в гексагональной системе, отмечены два эндоэффекта. Согласно кривым ТГА, первому эндоэффекту ($120-160^\circ C$) отвечает выделение от 0,3 до 1,3 моль воды в газовую фазу. Эта слабосвязанная кристаллогидратная вода легко дегидратируется при обычных условиях на воздухе, что позволяет отнести ее к цеолитному типу. Последнее подтверждено также исследованиями [3].

Второй глубокий эндоэффект ($260-300^\circ C$) отвечает удалению 0,5 моль кристаллогидратной воды. Образующиеся при дегидратации безводные ортофосфаты РЗЭ сохраняют гексагональную структуру до $500-800^\circ C$, при которой они постепенно переходят в форму монацита. Поскольку этот процесс требует значительной энергии [1,5], скорость его мала, на большинстве полученных термограмм нет эндоэффектов в интервале данных температур или присутствует размытый широкий эндоэффект. В случае же дегидратации образцов рентгеноаморфных гидратов в указанном температурном интервале нами был отмечен эндоэффект, связанный с кристаллизацией безводной соли. Этим объясняются и противоречия [6,7] в термических эффектах на кривых ДТА, обнаруженных авторами при изучении различных гидратных образцов при температурах выше $400^\circ C$.

В качестве типичных примеров дегидратации гексагональных модификаций на рис. 2 рассмотрено термическое разложение кристаллогидрата ортофосфата самария.

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

На приведенных кривых зависимости давления насыщенного пара воды над солью от температуры у гексагональных форм кристаллогидратов можно условно выделить следующие участки: а — удаление адсорбированной воды; б — первая ступень дегидратации; в — вторая ступень дегидратации и г — тепловое расширение пара выделившейся воды. Между участками а и б отсутствуют линии газового расширения паров выделившейся адсорбированной воды и вслед за удалением адсорбированной влаги удаляется слабосвязанная вода.

I стадия дегидратации, при которой удаляются различные количества H_2O , характеризуется линейной зависимостью $P=f(T)$. Количество ее изменяется в зависимости от условий синтеза и способа хранения полученных фосфатов и достигает 0,5 моль H_2O . Очевидно, эта вода располагается внутри гексагональных каналов и не стабилизирует структуру кристаллогидрата. Поэтому ее общее количество обозначили в качестве переменного x . Вслед за выделением воды на этой стадии реакции дегидратации протекает удаление

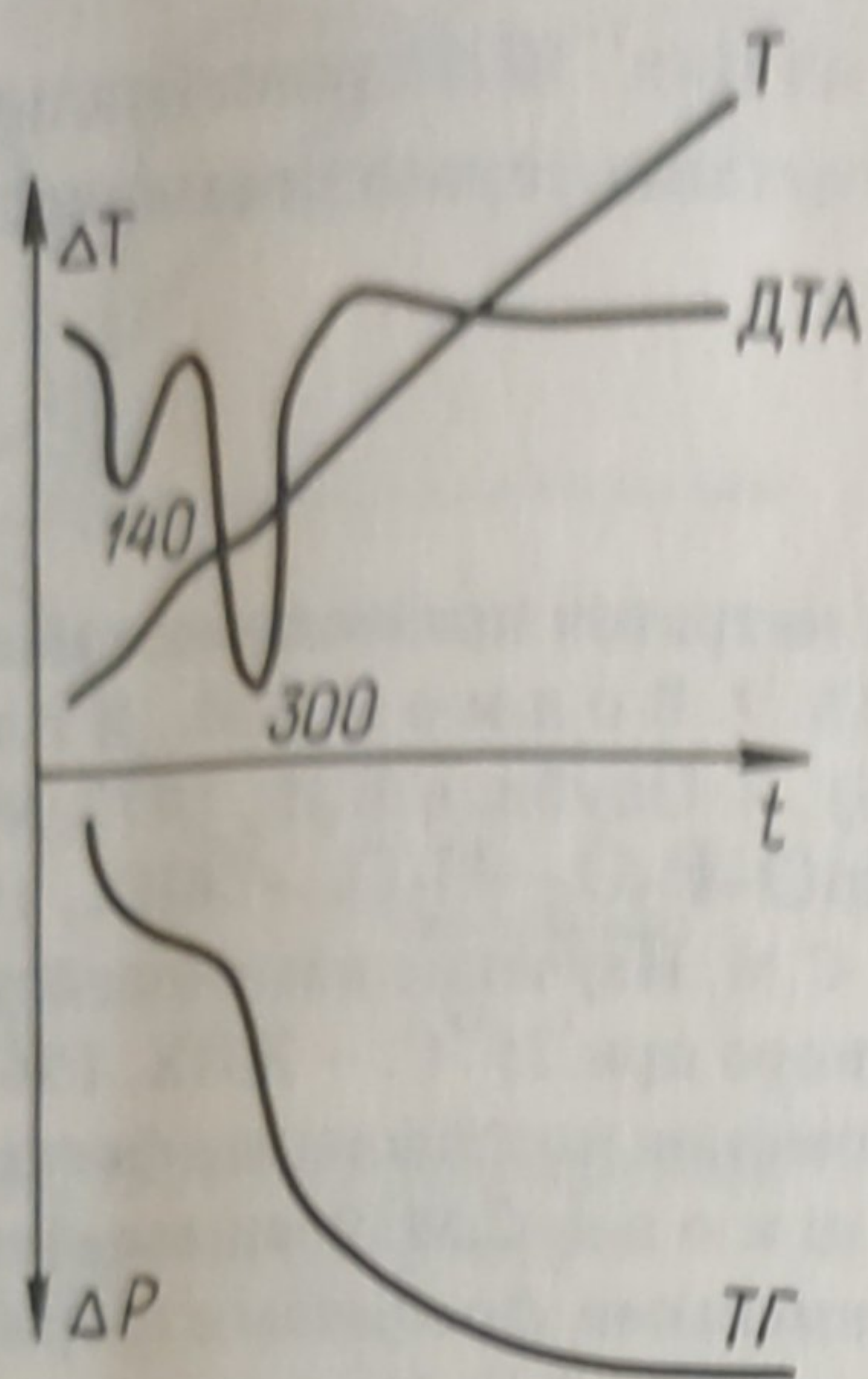


Рис. 1. Термогравиграмма гексагональных форм $\text{MePO}_4 \cdot (0,5+x) \text{H}_2\text{O}$

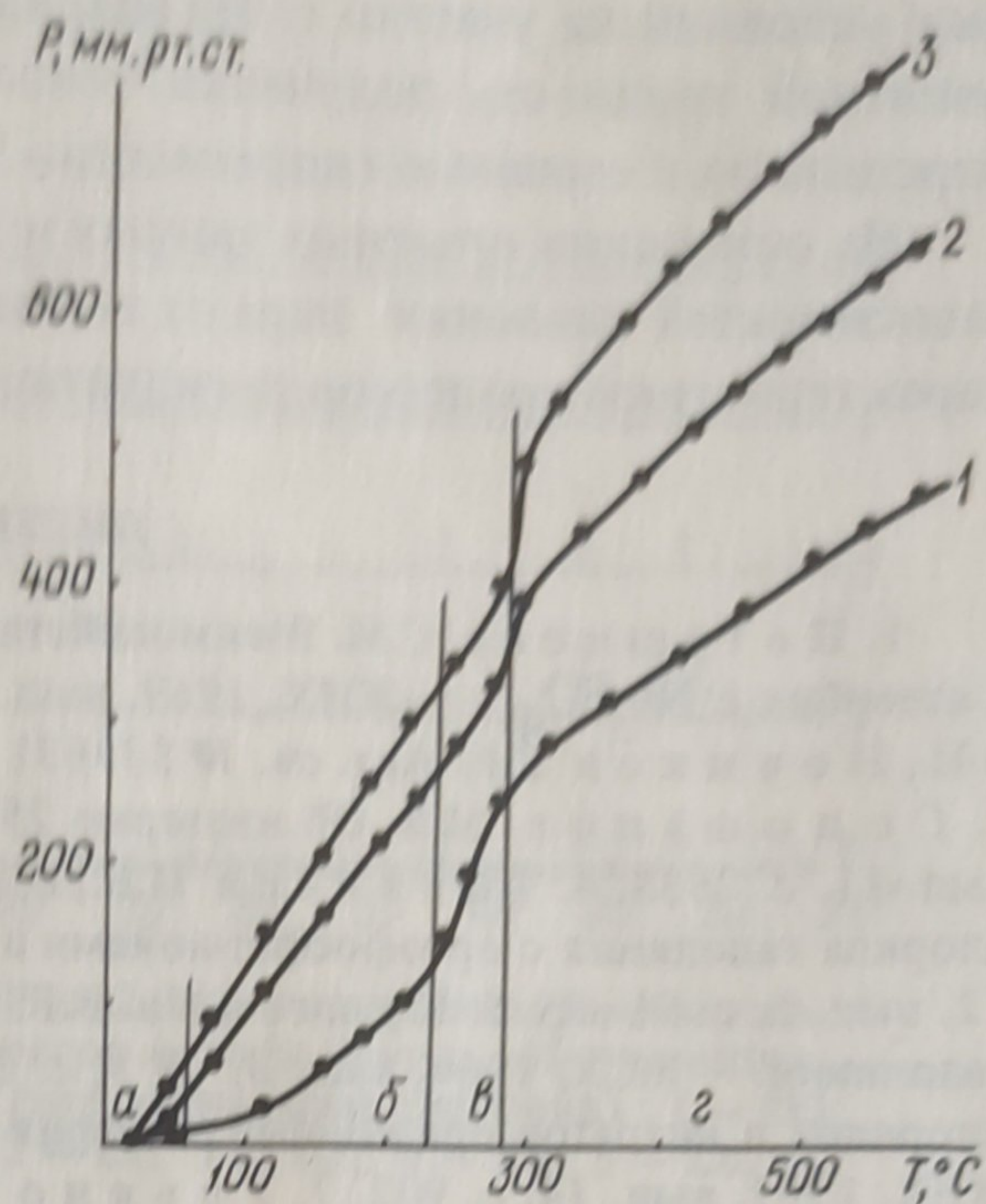


Рис. 2. Зависимость давления пара от температуры над гидратом $\text{MePO}_4 \cdot (0,5+x) \text{H}_2\text{O}$.

0,5 моль H_2O по экспоненциальной зависимости давления насыщенного пара от температуры (II стадия). Очевидно, присутствие этой кристаллогидратной воды связано со стабилизацией гексагональной структуры, так как ее полное удаление сопровождается постепенным переходом в моноклинную модификацию. Указанное обстоятельство подтверждается рентгенографическими и ИК-спектрометрическими измерениями образцов, полученных в равновес-

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

Гидраты	ΔH°_{298} , ккал/моль	ΔS°_{298} , кал/моль-град
$\text{CePO}_4 \cdot (0,5+x) \text{H}_2\text{O}$	$16,9 \pm 1,8$	$38,1 \pm 2,4$
$\text{PrPO}_4 \cdot (0,5+x) \text{H}_2\text{O}$	$17,9 \pm 1,9$	$38,3 \pm 2,5$
$\text{NdPO}_4 \cdot (0,5+x) \text{H}_2\text{O}$	$19,5 \pm 1,9$	$38,1 \pm 2,4$
$\text{SmPO}_4 \cdot (0,5+x) \text{H}_2\text{O}$	$20,2 \pm 1,8$	$38,2 \pm 2,3$
$\text{EuPO}_4 \cdot (0,5+x) \text{H}_2\text{O}$	$19,5 \pm 1,8$	$39,7 \pm 2,5$
$\text{GdPO}_4 \cdot (0,5+x) \text{H}_2\text{O}$	$18,8 \pm 1,0$	$38,2 \pm 1,6$
$\text{TbPO}_4 \cdot (0,5+x) \text{H}_2\text{O}$	$20,1 \pm 1,1$	$37,9 \pm 2,1$
$\text{DyPO}_4 \cdot (0,5+x) \text{H}_2\text{O}$	$18,6 \pm 1,8$	$36,2 \pm 2,5$

ных условиях на участке г. Из анализа тензиметрических кривых становится понятной трудность получения гексагональных форм ортофосфатов РЗЭ с определенной степенью гидратности— $\text{MePO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Петушкова С.М. Взаимодействие хлоридов и нитратов празеодима, самария и иттербия с Na_3PO_4 . — ЖНХ, 1969, вып. 14, № 5, с. 1155.
2. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Авт. св. № 539831 (СССР) (1976). — Оpubл. в Б.И., 1977, № 47.
3. Голощاپов М.В. Об изотерме 25°C системы $\text{MnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. — ЖНХ, 1956, вып. 11, с. 2633.
4. Тананаев И.В., Петушкова С.М. Изучение взаимодействия хлорида гадолиния с ортофосфат-ионами в водном растворе при 25°C . — ЖНХ, 1967, т. 12, вып. 1, с. 81–85.
5. Кузнецов В.Г. Рентгенографическое исследование фосфатов гадолиния. — ЖСХ, 1964, вып. 5, № 3, с. 397.
6. Петушкова С.М. Взаимодействие хлоридов и нитратов празеодима, самария и иттербия с кислыми фосфатами натрия. — ЖНХ, 1969, вып. 14, с. 902.
7. Ульянов А.И., Казакова Т.И. Изучение системы $\text{CePO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C . — Изв. АН СССР, Сер. хим. 1963, № 7, с. 1157.
8. Hezel A., Ross S.D. X-Ray powder data and cell dimensions of some rare earth orthophosphates. — J. Inorg. Nucl. Chem. 1967, v. 29, p. 2085.
9. Donaldson I.D., Hezel A., Ross S.D. The hydrated phosphate of dysprosium and holmium. — I. Inorgan. Nucl. Chem. 1967, v. 29, p. 1239.
10. Hukuo K., Hikichi V., Ose N. Synthesis and Heat Effects of Hexagonal CePO_4 . — Yogyo — Kyokaishi, 1974, v. 82, p. 52.