

КОМПЛЕКСНЫЕ ФОСФАТ-ФТОРИДЫ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

В.В.Печковский, Н.И.Гаврилюк, Р.Я.Мельникова (г. Минск)

Исследовано взаимодействие ионов фтора в фосфорнокислых растворах с катионами алюминия, железа и магния с целью получения нерастворимых фторсодержащих соединений. Индивидуальность выделенных веществ устанавливали на основе данных химического, рентгенофазового и ТГ анализов, а также ИКС и бумажной хроматографии.

При исследовании фосфорнокислых растворов, содержащих катион алюминия, были выделены соединения, имеющие следующий брутто-состав $Al_4(NH_4)_2HF_3(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ (I), $AlNH_4N(F,OH)PO_4$ (II) и $AlHPO_4F \cdot nH_2O$ (III) ($n=2+3$). Соединения I и II образуются при соотношении компонентов в растворе $H_3PO_4:Al(OH)_3:NH_4F$, равном 3:I:I и I:I:I, соответственно. Их кристаллизацию осуществляли в гидротермальных условиях при температуре $190+200^\circ C$. Соединение III получено при использовании $Al_2(SO_4)_3$ вместо $Al(OH)_3$. Характерным для I является то, что при его нагревании удаление воды, аммиака и фтора происходит одновременно в температурном интервале $200+470^\circ C$. Конечным продуктом термообработки является фосфат алюминия модификации тридимит. По данным ДТА температурный интервал основной потери массы для II составляет $150+500^\circ C$. При этом в качестве конечного продукта ($t \geq 800^\circ C$) образуется фосфат алюминия модификации кристобалит. Удаление кристаллизационной воды и фтора из $AlHPO_4F \cdot nH_2O$, согласно данным химического и ТГ анализов, осуществляется в температурном интервале $100+650^\circ C$ с образованием фосфата алюминия модификации тридимит.

Из фосфорнокислых растворов, содержащих ионы трехвалентного железа, были выделены фосфат-фториды железа, имеющие брутто-состав $FeNH_4N[F_x(OH)_{2-x}]PO_4 \cdot nH_2O$ (IV), где $x < 1$, а $n \leq 1$ и $Fe(NH_4, H)_x PO_4 F_x \cdot nH_2O$ (V), где $x = 0, 1+1$ и $n = 1+3$. Эти вещества рентгеноаморфны. Попытки кристаллизации их в гидротермальных условиях приводят к значительной потере фтора и получению кристаллических фосфатов железа. Согласно данным ДТА и химического анализа, основная масса фтора и воды из IV удаляется при $100+380^\circ C$, а полное обесфторивание происходит при нагревании до $600+650^\circ C$. Для V характерна потеря основной массы фтора ($\sim 85\%$) в узком температурном интервале ($300+350^\circ C$). При нагревании до $600^\circ C$ и выше в обоих случаях кристаллизуется $FePO_4$ кварцеладобной формы.

Из аналогичных по составу фосфорнокислых растворов, содержащих ионы магния, осаждения фосфат-фторидов не наблюдалось. Основной кристаллической твердой фазой в этом случае является MgF_2 .