

УДК 546.183

Л. Н. ЩЕГРОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. С. ЕЩЕНКО

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАТОВ АМОРФНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА

Методом ДТА, ТГ, хроматографии на бумаге и рентгенофазового анализа исследован процесс и продукты термической дегидратации аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (I) и кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). Удаление воды из гидратов трехзамещенных фосфатов железа приводит к частичной поликонденсации ортофосфатного аниона.

При дегидратации трехзамещенных фосфатов некоторых двух- и трехвалентных металлов образуются конденсированные фосфаты [1—6].

В данной работе исследован состав продуктов, образующихся в процессе термической дегидратации аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Согласно [7], $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагревании до $260\text{—}280^\circ\text{C}$ теряет одновременно две молекулы воды. Рентгенографически существование безводного ортофосфата железа обнаружено при температурах выше 600°C . В работах [8, 9] указывается, что безводный ортофосфат железа образуется после полного удаления гидратной воды из исходных кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ при $230\text{—}260^\circ\text{C}$. Изучая процесс дегидратации и регидратации аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, Т. Д. Маркина [9] установила существование трех форм безводного фосфата железа. Первая форма FePO_4 , полученного обезвоживанием $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $135\text{—}250^\circ\text{C}$, в процессе регидратации присоединяет воду и превращается в дигидрат ортофосфата железа; другая форма FePO_4 , полученного обезвоживанием $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $250\text{—}520^\circ\text{C}$, превращается в моногидрат ортофосфата железа. FePO_4 , полученный прокаливанием $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ выше 520°C , теряет способность регидратироваться, что объясняется автором [9] переходом его в неактивное состояние, сопровождающимся на термограмме экзоэффектом при 520°C . На возможность образования конденсированных анионов в процессе обезвоживания $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в литературе не указывается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трехзамещенные фосфаты железа — рентгеноаморфный $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллический $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — синтезировали по методике, приведенной нами ранее [10]. Соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ в синтезированных фосфатах равно $1 : (1,02 \pm 0,02)$. $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по рентгенографическим данным, является смесью двух модификаций: орторомбической (штрэнгит) и моноклинной (фосфосидерит).

Термический анализ $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили так же, как и в работах [2, 3]. В данном случае скорость нагрева образца составляла ~ 3 град/мин.

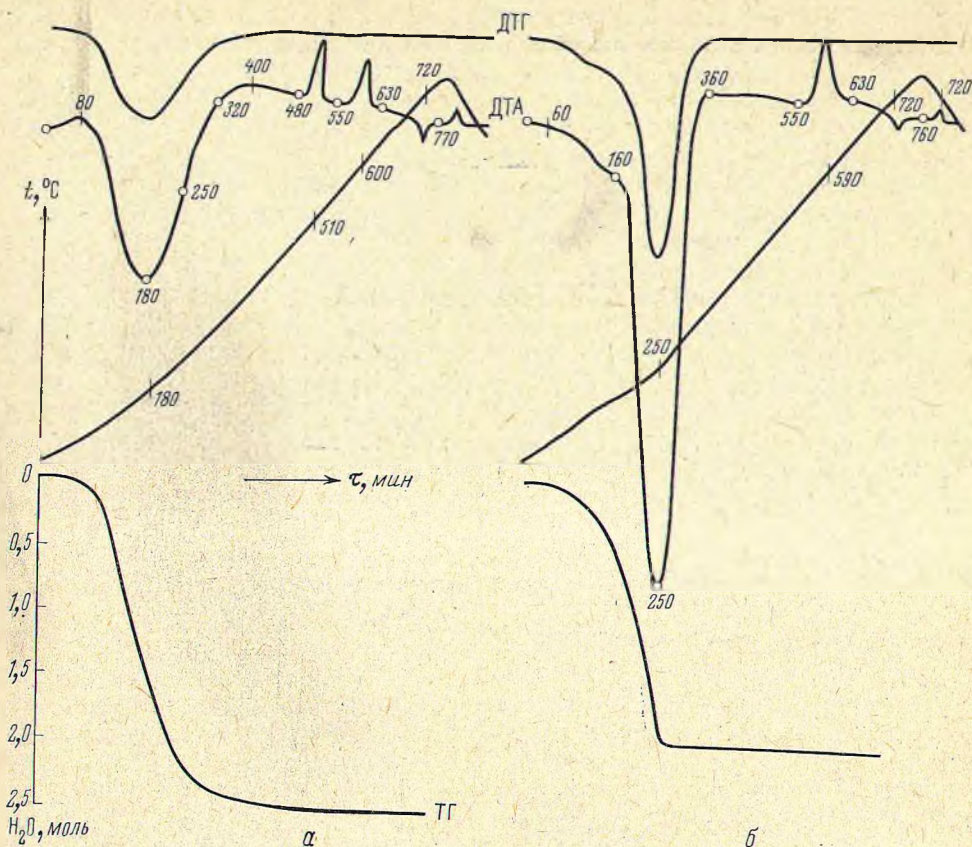


Рис. 1. Дериватограммы аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (а) и кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б).

ДТА — дифференциальная кривая температуры; ТГ и ДТГ — кривые потери веса в молях H_2O и ее производная, соответственно; ○ — места отбора проб для определения их состава

Для перевода анионов труднорастворимых продуктов дегидратации трехзамещенных фосфатов железа в раствор использовали обменную реакцию с Na_2S [11]. Применение H -катионита для перевода нерастворимых в воде продуктов дегидратации в растворимое состояние оказалось малоуспешным; обмен между ионами железа и водорода проходит крайне медленно и только частично, что не позволяет судить об анионном составе продуктов дегидратации. Продолжительность контакта образцов с раствором Na_2S составляла от 2 до 4 ч. Избыток сульфида натрия не превышал 5—10% от стехиометрического количества. Во всех случаях применяли 5%-ный раствор сульфида натрия.

Рентгенограммы исходных трехзамещенных фосфатов железа и продуктов их дегидратации были сняты на рентгеновской установке УРС-50 ИМ с использованием излучения железа.

Результаты дериватографического анализа для аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 1, а и б. На термограмме аморфного трехзамещенного фосфата железа наблюдаются широкий эндотермический эффект в области 80—400° С, два экзоэффекта с максимумами при 510, 600° С и обратимый эндоэффект при 720° С. В отличие от термограммы аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, термограмма кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характеризуется небольшим «размытым» эндотермическим эффектом в интервале 60—160° С (потеря массы — 0,3 моля H_2O) и накла-

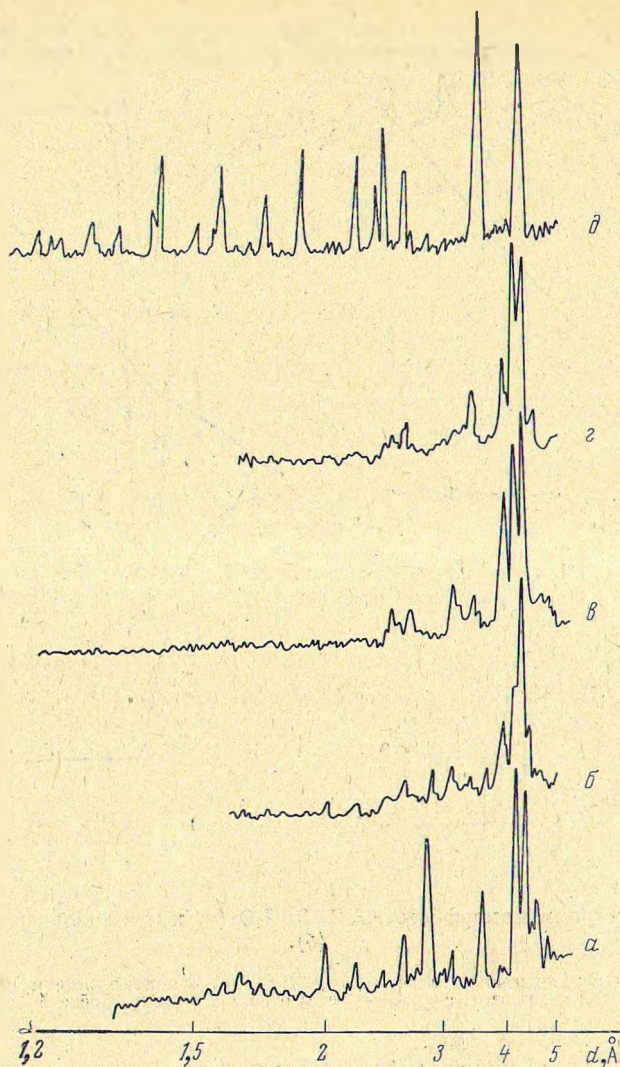


Рис. 2. Рентгенограммы $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и продуктов его дегидратации при температурах: 250 (б), 550 (в), 630° С (д) и продуктов нагревания $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ при температурах 550 (е), 630° С (д)

дывающимся на него глубоким эндотермическим эффектом с минимумом при 250° С (потеря массы — 1,8 моля) и одним экзоэффектом в области 550—630° С.

Эндоэффекты на обеих термограммах связаны с потерей воды. Общая потеря массы для аморфного фосфата равна 26% или 2,8 моля H_2O , для кристаллического — 20,4% или 2,1 моля H_2O . Избыток содержания воды по сравнению с количеством, входящим в состав $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, следует отнести за счет наличия адсорбированной влаги.

Рентгенографический метод анализа показал, что исходный $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и продукты его дегидратации до 480° С включительно — рентгеноаморфны. Экзоэффект при 510° С характеризуется первой стадией кристаллизации аморфной фазы, вследствие чего на рентгенограмме образца, нагретого до 550° С, появляется небольшое количество линий (рис. 2, д). Рентгенограмма $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, нагретого до 630° С, имеет большое число

иных интенсивных линий в результате последующей кристаллизации FePO_4 при 600°C (рис. 2, *д*). Повышение температуры до 760°C не изменяет положения, числа и интенсивности линий на рентгенограмме.

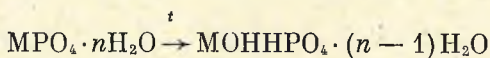
При рассмотрении рентгенограмм продуктов дегидратации $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует отметить, что одинаковые рентгенограммы имеют образцы $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нагретые до 360 и 550°C и до 630 и 760°C . Идентичны также рентгенограммы исходного $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и нагретого до 160°C . Аналогичность рентгенограмм образцов, обожженных при 630 и 760°C , свидетельствует об обратимости полиморфного превращения, наблюдающегося при 720°C .

Исследование состава продуктов дегидратации методом хроматографии на бумаге показало, что кроме аниона PO_4^{3-} в них присутствуют и более высококонденсированные анионы. Образование небольшого количества пиррофосфата железа при дегидратации $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ наблюдается уже при 180°C . Дальнейшее нагревание образцов до 320 — 360°C приводит к увеличению количества пиррофосфата и появлению триполифосфатного аниона. По данным метода бумажной хроматографии, продукты обжига $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 760 — 770°C содержат орто-, пиро-, триполи- и тетраполифосфатные анионы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [2, 12] отмечалось, что причиной образования конденсированных ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ при дегидратации трехзамещенных фосфатов никеля, кобальта является удаление из исходных кристаллогидратов молекул воды, прочно связанных с фосфатным анионом.

Аналогичное явление — появление ионов пиррофосфата при нагреве гидратов средних ортофосфатов таллия, индия и хрома — объясняется авторами [6] процессом гидролиза собственной кристаллизационной воды, протекающим при нагревании в твердой фазе:

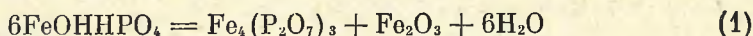


Однако, по данным [13], средний фосфат таллия уже в исходном состоянии имеет структуру $\text{TlOH} \cdot \text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Исследование положения полос связей OH в области валентных колебаний в ИК-спектрах исходных $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ показало наличие в них водородной связи типа $\text{Fe}^{3+} \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{OPO}_3$. Образование водородной связи между молекулами H_2O и анионом в кристаллогидрате является первой стадией протолитической диссоциации молекул воды [14]. Исходя из данных [15], молекула воды подвергается диссоциации на ион OH^- , присоединяющийся к катиону, и ион H^+ , связывающийся с анионом.

О том, что вода в твердых кристаллогидратах может находиться в частично диссоциированном на ионы состоянии и кристаллогидраты (акво-комплексы) представляют собой соединения с кислотными свойствами, указывалось ранее в работах [16, 17].

Подобно среднему ортофосфату таллия, исходные аморфный и кристаллический трехзамещенные фосфаты железа можно представить как $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4(2,5 - x)\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4(2 - y)\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Отщепление воды от FeOHHP_4 как за счет гидроксогрупп, входящих в состав соединения, так и за счет удаления конституционной воды из HPO_4^{2-} -групп может приводить к конденсации в пиррофосфат-группы с выделением окиси железа:



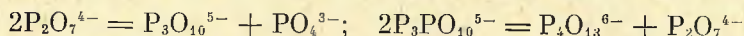
Экспериментально наличие пирофосфат-иона подтверждалось хроматографически. Образование окиси железа характеризовалось визуальной оценкой изменения цвета образцов от светло-желтого (исходный $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) или серовато-белого (исходный $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) до грязно-желтого цвета при температуре нагрева образцов до 250°C . Рентгенографически окись железа в виде ε -модификации Fe_2O_3 [18] обнаруживается на рентгенограмме $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нагретого до 250°C .

Свободные линии с дифракционными максимумами $\frac{d}{n} = 4,39; 3,93; 3,61; 3,33; 3,06; 2,83$ на указанной рентгенограмме отнести к орто- или пирофосфату железа, обнаруженным хроматографически, не удается, так как значения дифракционных максимумов не соответствуют известным для этих же соединений.

Рентгенограммы $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нагретого до 360 и 550°C (рис. 2, в), отличаются от рентгенограммы $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нагретого до 250°C , отсутствием дифракционных максимумов $\frac{d}{n} = 3,61; 2,83$ и появлением четкой линии с $\frac{d}{n} = 4,29$. Идентичную рентгенограмму, но с менее интенсивными пиками, имеет $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, нагретый до 550°C (рис. 2, г). Дифракционные максимумы на рентгенограмме $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ при 550°C следует отнести к продукту кристаллизации аморфной фазы, образующейся при дегидратации аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в процессе его непрерывного нагревания. Однако идентифицировать этот продукт по значениям дифракционных максимумов оказалось весьма затруднительно. Можно полагать, что в данном интервале температур кристаллизуется неизвестная X-фаза, представляющая собой не индивидуальное вещество, а имеющая сложную структуру, включающую орто- и конденсированные анионы. Такая же X-фаза образуется и при нагревании $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до температуры 360°C и существует до кристаллизации FePO_4 . После кристаллизации FePO_4 в области $550\text{--}630^\circ\text{C}$ структура X-фазы разрушается с выделением кристаллического безводного ортофосфата железа.

На рентгенограммах $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, нагретых до 630 и 760°C (рис. 2, д), присутствуют линии с дифракционными максимумами $\frac{d}{n} = 4,37; 3,43; 2,52; 2,41$ и др. Согласно данным [18], эти линии характерны для FePO_4 .

Однако хроматографически в продуктах нагревания трехзамещенных фосфатов железа после их полного обезвоживания обнаруживаются $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ -анионы. Появление триполи- и тетраполифосфатного анионов на хроматограммах продуктов дегидратации после их обезвоживания может быть вызвано либо, согласно [19], конденсацией полифосфатных анионов в более длинные цепи с отщеплением концевых групп:

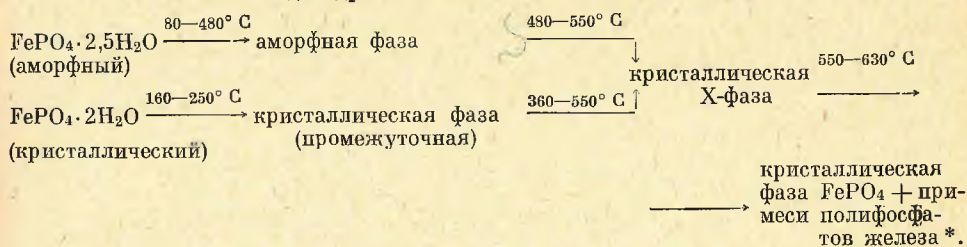


либо гидролизом высокомолекулярных продуктов обезвоживания, например метафосфата железа, при их переводе в раствор с помощью Na_2S .

Следует отметить, что образовавшаяся окись железа по реакции (1) с повышением температуры нагревания образцов может, по-видимому, вступать во взаимодействие с продуктами обезвоживания с образованием ортофосфатного соединения железа. Цвет образцов при этом в интервале $250\text{--}550^\circ\text{C}$ изменяется от грязно-желтого до светло-желтого. На рентгенограммах образцов, нагретых в данном интервале температур, линии, относящиеся к окиси железа, исчезают.

Исходя из результатов данной работы, процесс дегидратации трехзамещенных фосфатов железа можно изобразить следующей схемой:

Схема дегидратации $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



* Полифосфатные анионы обнаружены хроматографически.

Литература

1. M. Viltange. *Mikrochim acta*, 1, 1 (1964).
2. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко. Докл. АН СССР, 184, 391 (1969).
3. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко. Ж. прикл. химии, 42, 1451 (1969).
4. Л. Б. Хоросавин, В. М. Устьянцев, Г. А. Таксис, В. К. Богатикова, Э. П. Косолапова. Ж. неорган. материалы, 5, 1566 (1969).
5. Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Ж. А. Ежова, К. К. Палкина. Ж. неорган. химии, 6, 1645 (1970).
6. Л. В. Лавров, А. А. Медведев, Н. Н. Чудинова, И. В. Тананаев. Ж. неорган. материалы, 6, 503 (1970).
7. В. А. Лаздня, Э. А. Констант, А. Ю. Упите, У. А. Буртниекс, А. Я. Вайвад. Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим., № 2, 134 (1970).
8. М. Н. Набиев, М. А. Касимова. Узб. хим. журн., № 6, 9 (1963).
9. Т. Д. Маркина. Канд. дисс. Симферополь, 1954.
10. Л. С. Ещенко, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский. Ж. неорган. химии, 16, 3031 (1974).
11. E. Thilo, J. Grunze. *Z. anorgan. Chem.*, 290, 209 (1957).
12. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, С. С. Гусев. Ж. физ. химии, 44, 64 (1970).
13. R. C. L. Mooney-Slater. *Acta crystallogr.*, 14, 1140 (1961).
14. Н. Д. Соколов. Успехи физ. н., 57, 205 (1955).
15. А. Ф. Капустинский. Минеральное сырье, № 6, 863 (1930).
16. В. И. Семишин. Ж. неорган. химии, 8, 130 (1963).
17. В. И. Семишин. Ж. общ. химии, 16, 523 (1946).
18. ASTM X-Ray Powder Data File Philadelphia.
19. Г. В. Родичева, Э. Н. Дейчман. Ж. неорган. материалы, 4, 1554 (1968).

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
27 апреля 1971 г.