

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

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ ФОСФОСИДЕРИТА И ШТРЕНГИТА

В технологии и препаративной химии наряду с кристаллогидратами широко применяются и продукты их полной или частичной дегидратации. Поэтому актуальным является изучение последовательности и химизма процесса получения безводных фосфатов из их гидратов.

В настоящей работе приведены результаты исследования физико-химических превращений, происходящих при дегидратации кристаллических модификаций трехзамещенного фосфата железа — фосфосидерита и штрэнгита.

Исследование процесса обезвоживания гидратов трехзамещенного фосфата железа проведено в ряде работ [1–5]. Показано [1], что обезвоживание аморфного  $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  и кристаллического  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , являющегося смесью фосфосидерита и штрэнгита, сопровождается поликонденсацией ортофосфатного аниона. Что касается процессов дегидратации индивидуальных фосфосидерита и штрэнгита, то в литературе [2–5] имеются данные об образовании только безводного ортофосфата железа и его фазовых превращениях, протекающих при нагревании.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили фосфосидерит I, полученный из  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaOH}$ , фосфосидерит II, полученный из  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , и штрэнгит. Условия синтеза фосфосидеритов I, II и штрэнгита, а также некоторые физико-химические исследования этих соединений описаны в работе [6].

Термическая дегидратация синтезированных кристаллогидратов и состав полученных продуктов изучали с помощью дериватографического, рентгенофазового и хроматографического методов исследования, как описано ранее [1]. Термический анализ в вакууме проводили на установке, описанной в работе [7]. Скорость нагревания образца в этом случае составляла 5–6 град/мин, вакуум —  $10^{-1}$  мм рт. ст.

Дифференциально-термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) кривые нагревания кристаллических модификаций трехзамещенного фосфата железа приведены на рис. 1. Кривые нагревания фосфосидеритов I и II при атмосферном давлении аналогичны (рис. 1, I).

Эндотермические эффекты на кривых ДТА в области 160–330°С (рис. 1.) связаны с дегидратацией трехзамещенных фосфатов Fe. На ТГ-кривых в интервале температур окончания эндотермического эффекта наблюдается перегиб, соответствующий удалению 95–98% гидратной воды от ее общего количества, находящегося в исходных кристаллогидратах. Оставшаяся вода (2–5%) удаляется при более высоких температурах, значение которых зависит от природы исходного трехзамещенного фосфата Fe.

Понижение давления над образцами снижает температуру начала дегидратации, вследствие чего эндотермические эффекты, связанные с потерей веса образцом, смещаются на кривых нагревания в область более низких температур (рис. 2).

Рентгенографический анализ продуктов дегидратации показал, что обезвоживание фосфосидеритов I, II и штрэнгита как при атмосферном давлении, так и в вакууме сопровождается глубокими структурными превращениями с образованием твердых фаз, структура которых зависит от предыстории исходных образцов.

Рентгенограммы кристаллических фаз, образующихся при термической обработке кристаллогидратов среднего фосфата железа, показаны на рис. 3.

Для фосфосидерита I, обезвоженного при атмосферном давлении и в вакууме, характерна рентгенограмма с определенными межплоскостными расстояниями (кристаллическая фаза I, рис. 3, 1).

При дегидратации фосфосидерита II и штрэнгита отмечено существование еще двух рентгенографически отличимых фаз (обозначенных в данной работе как кристаллическая фаза II и III, рис. 3, 2 и 3 соответственно), переходящих с повышением температуры дегидратации в тридимитоподобную фазу безводного фосфата железа (рис. 3, 4).

С увеличением температуры термической обработки кристаллическая фаза I образует продукт, рентгенограмма которого характеризуется как увеличением интенсивности пиков, так и появлением пика с дифракционным максимумом 3,45, относящегося к кварцеподобной фазе безводного фосфата железа (рис. 3, 5).

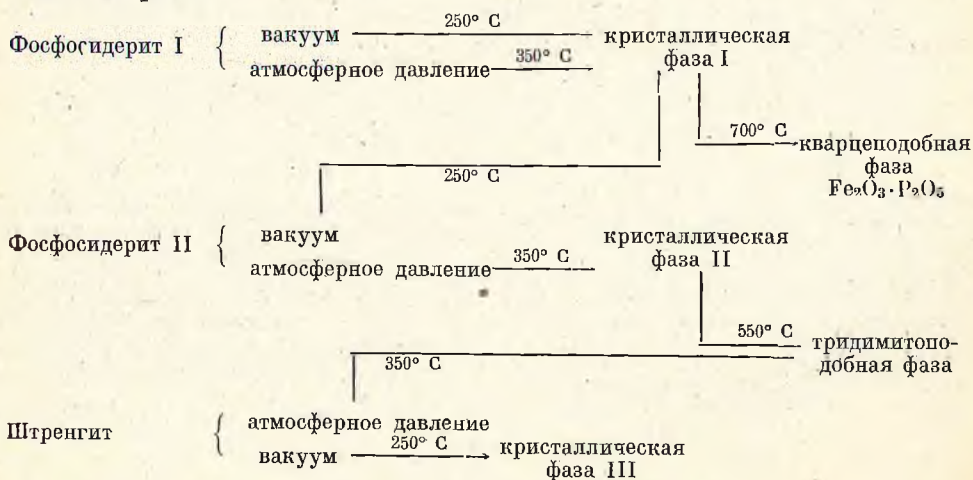
Конечным продуктом термической обработки исследуемых модификаций трехзамещенного фосфата железа является безводный фосфат железа, имеющий рентгенограмму кварца [8] (рис. 3, 6).

Однако процесс формирования этой фазы различен для случаев обработки фосфосидеритов I, II и штрэнгита при атмосферном давлении и в вакууме, что видно из кривых ДТА (рис. 1, 2).

Аналогичность рентгенограмм образцов, обожженных до и после эндотермического эффекта с минимумом 720°С, свидетельствует об обратимости полиморфного превращения кварцеподобной фазы, наблюдаемого при данной температуре [9].

Наличие экзотермического эффекта при 740°С на кривых нагревания штрэнгита и фосфосидерита I в вакууме (более мелкодисперсного по сравнению с фосфосидеритом II [6]) может быть, очевидно, вызвано укрупнением кристаллов продуктов дегидратации, так как при других фазовых превращениях наблюдалось бы различие в характере рентгенограмм, соответствующих продуктам, полученным при температурах начала и конца этого эффекта.

Ниже приводится схема фазовых превращений, протекающих при нагревании кристаллогидратов трехзамещенного фосфата железа в политермическом режиме



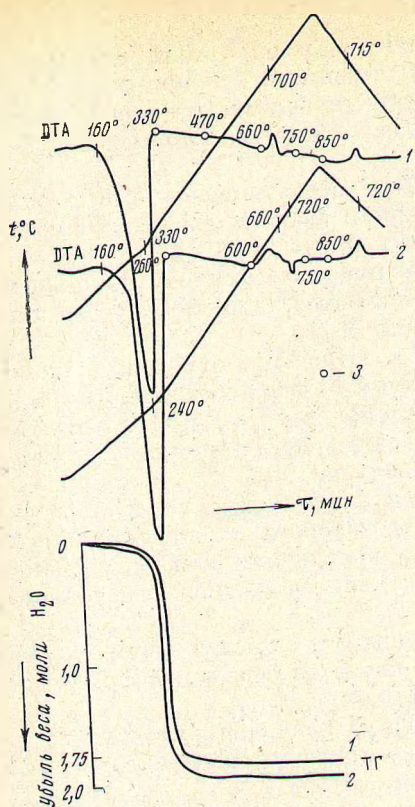


Рис. 1

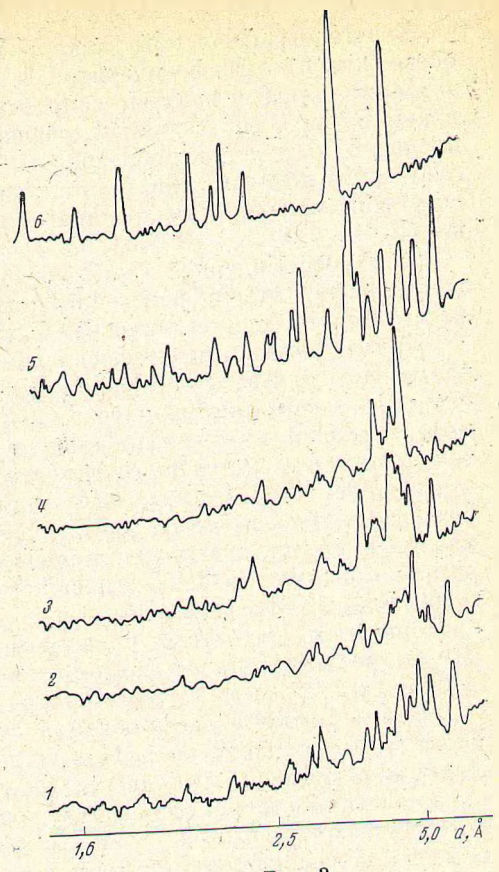


Рис. 3

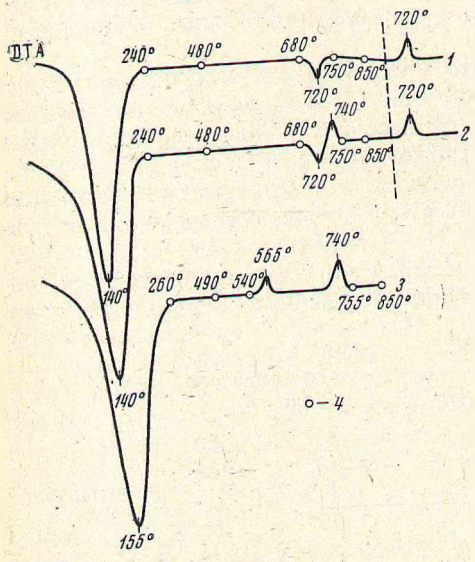


Рис. 2

Рис. 1. Дериватогаммы фосфосидерита I, II (1) и штрэнгита (2)  
3 — точки отбора проб для химического анализа

Рис. 2. Кривые нагрева и потери веса фосфосидерита II (1), фосфосидерита I (2) и штрэнгита (3) в вакууме  
4 — точки отбора проб для определения их состава

Рис. 3. Рентгенограммы продуктов термической дегидратации модификаций трехзамещенного фосфата железа

Атмосферное давление: 1, 2 — фосфосидерит I, II при 350° С соответственно; 4 — фосфосидерит II при 650° С и штрэнгит при 350° С; 5 — фосфосидерит I при 700° С; 6 — фосфосидерит I, II, штрэнгит при 700° С. Вакуум: 3, 6 — штрэнгит при 250 и 700° С соответственно

Применение метода бумажной хроматографии для определения состава продуктов дегидратации показало, что особенностью процесса обезвоживания кристаллогидратов трехзамещенного фосфата железа является полимеризация ортофосфата с образованием пирофосфатных анионов и усложнение анионного состава с повышением температуры.

Следует подчеркнуть, что на глубину разрушения фосфатного аниона фосфосидеритов I, II и штрэнгита практически не оказывают влияния такие условия эксперимента, как проведение дегидратации в вакууме. Это свидетельствует о том, что известные представления об обычном гидролизе, происходящем при взаимодействии соли с выделяющимися парами воды в случае фосфатов, очевидно, неприменимы. Разрушение исходного фосфатного аниона обусловлено, согласно современным представлениям о состоянии воды в неорганических кристаллогидратах [10, 11], внутримолекулярными процессами очень сильного взаимодействия катиона и аниона с водой.

Отсюда возникает возможность при соответствующих условиях протолитической диссоциации координированных молекул воды, что обуславливает переход протона к аниону, при этом аквакомплекс фосфата железа может переходить в гидрооксокомплекс  $[Fe(OH_2)_2]PO_4 \rightarrow Fe(OH)_x(OH_2)_{2-x}HPO_4$ .

В результате частично нивелируется разница между кристаллизационной и конституционной водой, и такое соединение должно приобретать свойства кислой соли, что и является причиной появления конденсированной формы фосфата в продуктах обезвоживания среднего фосфата железа.

При наличии прочной связи Fe—OH в процессе удаления воды не исключено образование гидроокиси и окиси железа. Экспериментально это обнаруживается визуально только в случае дегидратации штрэнгита по изменению цвета образцов от серовато-белого (исходный штрэнгит) до грязно-желтого цвета при нагреве образцов в области температур 180—250°С и косвенно подтверждается присутствием в этой области температур аморфной фазы на электронно-микроскопических снимках продуктов нагревания штрэнгита.

Причиной различий в поведении моноклинной и орторомбической модификаций среднего фосфата железа при их нагревании, а также в составе и структуре промежуточных продуктов их обезвоживания (рис. 1—3) является, по всей вероятности, геометрическое положение и энергетическое состояние молекул воды, обусловленное пространственной структурой решетки исходных кристаллогидратов [6].

Такие экспериментальные данные, как усложнение анионного состава высокотемпературных продуктов обжига данных соединений, могут быть объяснены протеканием при повышенных температурах процесса конденсации, т. е. образования полимерных цепей, состоящих из фосфатных тетраэдров. Это предположение подтверждается специфичностью строения кристаллов  $FePO_4$ , а также  $AlPO_4$  и  $ВРO_4$  [12, 13], вследствие чего в литературе [14] они отнесены к сетчатым полимерам.

## ВЫВОДЫ

Исследованы физико-химические превращения, происходящие при обезвоживании кристаллических модификаций среднего фосфата железа. Предложена схема фазовых превращений, протекающих при термической обработке гидратов трехзамещенного фосфата железа при атмосферном давлении и в вакууме. Процесс дегидратации трехзамещенных фосфатов железа сопровождается поликонденсацией ортофосфатного аниона с образованием сложных по составу и строению продуктов обезвоживания.

## Литература

1. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Ещенко Л. С. Ж. неорган. химии, т. 17, 4 (1972).
2. Remy P., Boulle A. C. r. acad. Sci., t. 253, 2699 (1961).
3. Kleber W., Weiner K. L. Neues Jahrbuch Mineralogie, Bd 90, 253 (1958).
4. Arbidge E. L., Farmer V. C., Mitchell B. D., Mitchell W. A. J. Appl. Chem., v. 13, 17 (1963).
5. Котлова А. Г., Щепочкина Н. Н. Ж. неорган. химии, т. 17, 345 (1972).
6. Ещенко Л. С., Щегров Л. Н., Печковский В. В., Устимович А. Б. Ж. неорган. химии, т. 18, 909 (1973).
7. Макагун В. Н. Исследование термического разложения и диссоциации селенитов меди. Канд. дис. Минск, 1970.
8. ASMT. X-Ray Powder Data File. Philadelphia, 1967.
9. Берг Л. Г. Введение в термографию. «Наука», М., 1969.
10. Карякин А. В., Мурадова Г. А., Голишникова Л. Я. Колебательные спектры в неорганической химии. «Наука», М., 1971.
11. Макагун В. Н., Щегров Л. Н. Успехи химии, т. 41, 1937 (1972).
12. Strunz H. Z. Krist., Bd 103, 228 (1941).
13. Gaglioti V. Atti accad. Lincei, v. 22, 146 (1935).
14. Стоун Ф., Грэхем В. Неорганические полимеры. «Мир», М., 1965.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила  
25 апреля 1972 г.