

ЕЩЕНКО Л. С., ПЕЧКОВСКИЙ В. В., СТАНОВАЯ Л. С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ОРТОФОСФАТА ГАЛЛИЯ

Согласно рентгеноструктурным исследованиям [1—4], ортофосфаты Al, Fe, Ga, In состава $MePO_4 \cdot 2H_2O$ изоструктурны. Известно, что указанные фосфаты могут существовать в виде двух кристаллических модификаций — орторомбической и моноклинной. Наиболее полно изучены условия синтеза и термическая дегидратация модификаций фосфатов Al и Fe [3—6]. Что касается фосфатов Ga и In, то в литературе имеется мало данных об их получении и процессе обезвоживания. Аморфные фосфаты Ga и In синтезированы в [2, 7]. В кристаллическом состоянии получены фосфат In орторомбического типа [2, 8] и фосфат Ga моноклинного типа [1]. Последний, согласно данным [1], при нагревании превращается в аморфный продукт, а затем кристаллизуется с образованием $GaPO_4$. Сведения относительно существования моноклинной модификации фосфата In и орторомбической модификации фосфата Ga в литературе ограничены.

Орторомбический ортофосфат Ga синтезировали взаимодействием окиси Ga с фосфорной кислотой в гидротермальных условиях. Полученный образец имел состав (%): 46,6 Ga_2O_3 ; 35,9 P_2O_5 ; 18,2 H_2O , что соответствует формуле $GaPO_4 \cdot 2H_2O$.

Рентгенограмма фосфата Ga (приведенная на рис. 1, кривая 1) отличается от рентгенограмм моноклинных ортофосфатов Al и Fe и идентична рентгенограммам орторомбических ортофосфатов. Как видно из таблицы, значения межплоскостных расстояний и интенсивностей пиков на рентгенограммах штрентина, варисцита (орторомбических кристаллов) и синтезированного фосфата Ga практически совпадают, хотя и имеются некоторые отклонения, обусловленные природой катиона. Следовательно, полученный трехзамещенный ортофосфат Ga относится к орторомбической сингонии.

Данное предположение подтверждает исследование ИК-спектров соединения. Как известно [3, 6, 8], ИК-спектры ортофосфатов Al и Fe моноклинной и орторомбической модификаций резко различаются в области валентных колебаний OH-групп. Для ортофосфатов орторомбического типа в области валентных колебаний OH имеется узкая, интенсивная полоса с максимумом при 3560 см^{-1} , отсутствующая в спектрах моноклинных средних фосфатов Al и Fe (рис. 2). Наличие этой полосы, характерной для колебаний связи $M \dots OH$, послужило основанием для предположения о протолитической диссоциации координированных молекул H_2O в структуре орторомбических фосфатов Fe, Al, In [1, 2, 6]. Согласно структурным и ИК-спектроскопическим исследованиям авторов [1, 2, 6], одна молекула воды в орторомбических фосфатах находится в диссоциированной форме, а другая, сильно возмущенная H-связью, — в молекулярной форме, вследствие чего их состав представлен как аквакомплекс типа $[M(OH) \cdot (H_2O)]MPO_4$. Имеются также данные о том, что орторомбические фосфаты Fe и In содержат оксониевую воду и отвечают формуле $MPO_4(OH)H_2O$ [8].

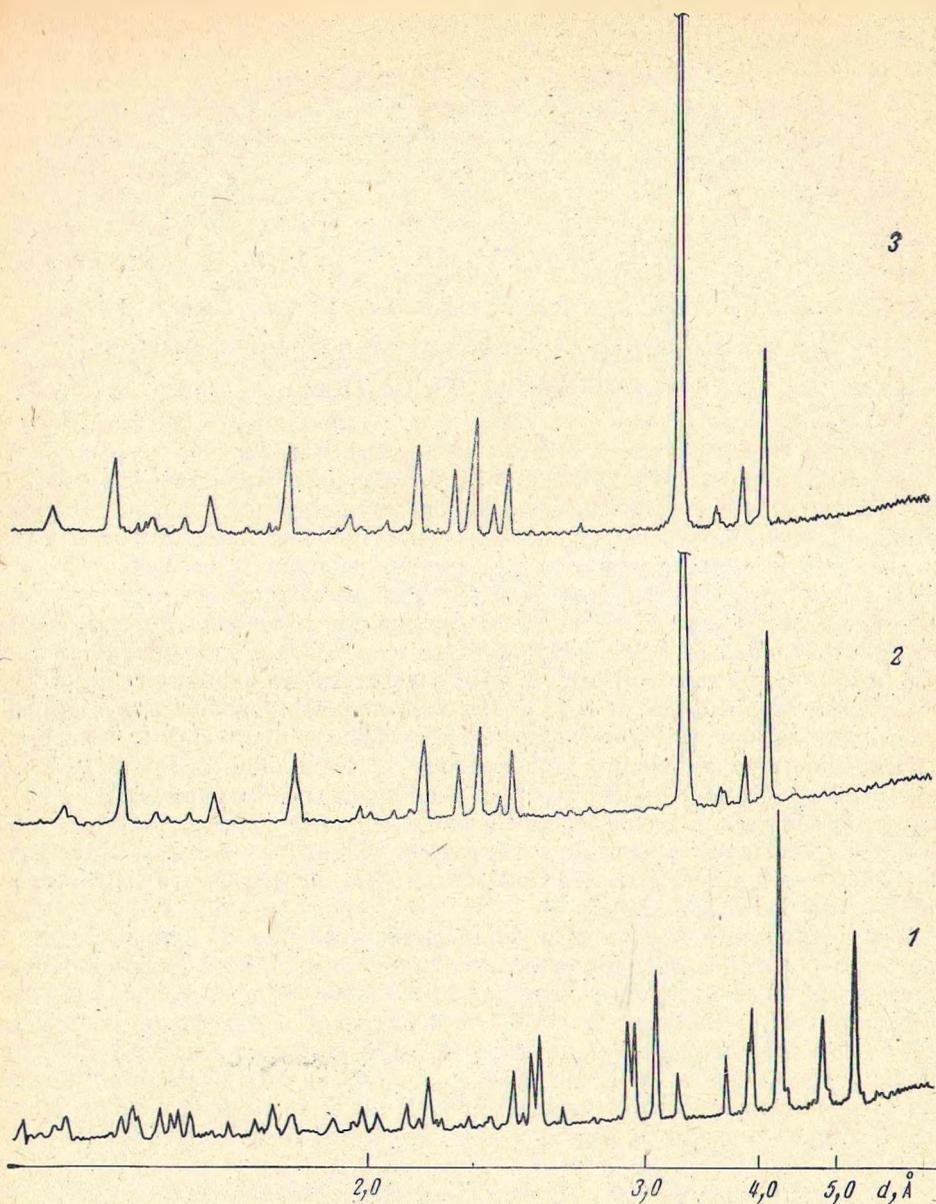


Рис. 1. Рентгенограммы образцов фосфата Ga исходного (1), прокаленного при 190 (2) и 900° С (3)

Вопрос о строении и функциональном составе соединений данного типа пока дискуссионный, однако наличие полосы валентных колебаний при 3560 см^{-1} авторы однозначно связывают с присутствием в структуре групп OH^- , существование которых обусловлено особым состоянием воды, молекулы которой весьма сильно искажены под влиянием поля катиона и водородной связи с фосфат-ионами.

ИК-спектр полученного фосфата Ga, приведенный на рис. 2 (кривая 3), аналогичен ИК-спектрам штрэнгита и варисцита. В спектре дигидрата фосфата Ga имеется узкая, интенсивная полоса валентных колебаний воды ν_{OH} с максимумом при 3560 см^{-1} , что указывает на однотипность его структуры со структурой штрэнгита и варисцита.

Термическое обезвоживание ортофосфата Ga, так же как штрэнгита и варисцита, происходит в одну стадию с отщеплением двух молей воды.

Дифференциально-термическая (ДТА) и термогравиметрическая (ТГ) кривые нагревания приведены на рис. 3. Характерно, что обезвоживание образца начинается уже при 90 и заканчивается при 180–190° С, что ниже на 120–140° С по сравнению со штрэнгитом и на 60–80° С по сравнению с варисцитом.

Рентгенографическое исследование показало, что продукты обезвоживания фосфата Ga имеют кристаллическое строение и идентичны между собой в широком интервале температур (рис. 1, кривые 2, 3). Согласно рис. 1, рентгенограммы трехзамещенного фосфата Ga, прогретого при 190 и

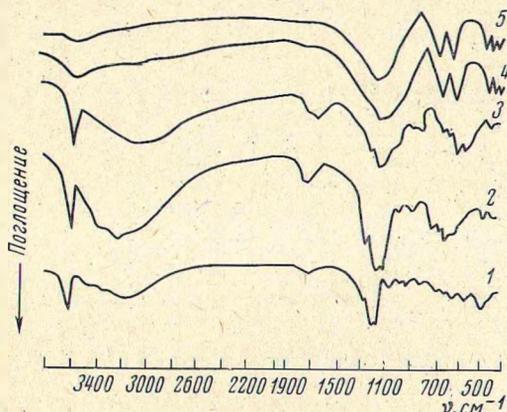


Рис. 2. ИК-спектры поглощения варисцита (1), штрэнгита (2), $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3), прокаленного при 190 (4) и 900° С (5)

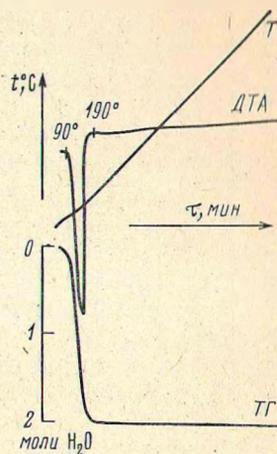


Рис. 3. Дериватограмма фосфата Ga

900° С, аналогичны. Значения межплоскостных расстояний на рентгенограммах образцов, термообработанных в области 190–900° С, соответствуют значениям межплоскостных расстояний, относящихся, согласно литературным данным, к кварцеподобной модификации безводного фосфата Fe, изоструктурного SiO_2 [6, 9].

Таким образом, единственной кристаллической фазой при термообработке $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ во всем исследованном интервале температур является кварцеподобная фаза безводного фосфата Ga. Следует отметить, что обезвоживание аморфного фосфата галлия $\text{GaPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полученного авторами [7], сопровождается образованием низкотемпературного кристобалита, переходящего при нагревании в берлинит.

Сравнение результатов рентгенографических исследований продуктов дегидратации штрэнгита, варисцита и фосфата Ga показывает, что, как и в случае фосфата Ga, конечной фазой термообработки штрэнгита является кварцеподобный FePO_4 , который, однако, образуется из промежуточной тридимитоподобной фазы FePO_4 [6]. В случае обезвоживания варисцита в широком интервале температур (180–1000° С) преимущественно образуется тридимитоподобная фаза AlPO_4 с примесью α -кварца.

Переход дигидрата фосфата Ga в кварцеподобную модификацию сопровождается исчезновением в спектрах полос поглощения с максимумами при 1220, 920, 615 и 555 см^{-1} (рис. 2, кривые 4, 5). Спектр характеризуется широкой сложной полосой в области 900–1300 см^{-1} . Можно полагать, что расширение области интенсивного поглощения в сторону высоких частот вплоть до 1300–1400 см^{-1} , не характерную для колебаний иона PO_4^{3-} , обусловлено проявлением и наложением колебаний цепи в молекулах полимерных соединений.

Сравнение спектров кварцеподобной модификации SiO_2 [10] со спектрами кварцеподобной фазы безводного фосфата Ga показывает их анало-

Рентгенометрические данные для гидратированных ортофосфатов Al, Fe и Ga

AlPO ₄ ·2H ₂ O				FePO ₄ ·2H ₂ O				GaPO ₄ ·2H ₂ O	
варисцит		метаварисцит		штрэнгит		фосфосидерит		d, Å	I/I ₁
d, Å	I/I ₁	d, Å	I/I ₁	d, Å	I/I ₁	d, Å	I/I ₁		
5,36	100	6,37	60	5,50	80	6,51	40	5,47	50
4,82	40	4,77	50	4,95	60	4,90	60	4,92	30
4,26	100	4,58	80	4,38	100	4,69	80	4,32	100
3,89	40	4,43	90	3,98	60	4,37	80	3,96	35
3,62	30	4,25	90	3,72	40	4,12	40	3,68	21
3,67	5	4,04	20	3,29	20	3,61	80	3,24	15
3,20	10	3,52	70	3,11	80	3,34	10	3,06	48
3,04	100	3,37	20	2,00	60	3,20	10	2,95	32
2,96	40	3,25	30	2,95	60	2,78	100	2,91	35
2,85	40	3,12	20	2,69	10	2,65	10	2,60	6
2,63	10	3,02	10	2,63	10	2,57	60	2,52	30
2,57	10	2,90	30	2,54	80	2,46	10	2,48	24
2,48	40	2,79	10	2,44	40	2,34	20	2,41	17
2,39	10	2,71	100	2,40	10	2,26	20	2,32	3
2,33	20	2,65	10	2,36	10	2,22	10	2,11	17
2,28	10	2,59	20	2,27	10	2,17	10	2,08	3
2,14	10	2,50	50	2,18	40	2,12	20	2,05	8
2,08	20	2,41	40	2,13	10	2,07	10	1,94	7
2,05	10	2,30	50	2,10	40	2,01	60	1,92	3
2,01	10	2,21	50	2,04	10	1,91	10	1,87	5

гию, что свидетельствует об одинаковом или очень близком строении рассматриваемых соединений. Сходным строением, согласно ИК-спектрам, обладают безводные фосфаты Fe и Al [6], а также Ga (модификация берлинит) [7].

На полимерное строение продуктов термической обработки фосфатов некоторых трехвалентных металлов указывают данные [11, 12], вследствие чего они отнесены к сетчатым полимерам [13].

ВЫВОДЫ

Получен и идентифицирован GaPO₄·2H₂O орторомбической модификации, исследованы процесс и продукты его термической дегидратации. Показано сходство в строении безводных фосфатов Al, Fe и Ga.

Литература

1. Mooney-Slater R. C. L. Acta crystallogr., v. 20, 526 (1966).
2. Mooney-Slater R. C. L. Acta crystallogr., v. 14, 1140 (1961).
3. Arlidge E. L., Farmer V. C., Mitchell B. D., Mitchell W. A. J. Appl. Chem., v. 13, 1 (1963).
4. Kleber W., Weiner K. L. Neues Jahrbuch Mineralogie, B. 90, 523 (1958).
5. Котлова А. Г., Щенюкина Н. И. Ж. неорган. химии, т. 16, 41 (1971).
6. Ещенко Л. С. Канд. диссертация, Минск, 1973.
7. Тананаев И. В., Чудинова Н. Н. Ж. неорган. химии, т. 9, 244 (1964).
8. Tarte P., Paques-Ledent M. T. Bull. Soc. chim. France, № 4, 1750 (1968).
9. ASTM X-Ray Powder Data Tille, Philadelphia, 1967.
10. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., «Наука», 1968.
11. Strunz H. Z. Kristall, v. 103, 228 (1941).
12. Gagliotti V. Atti. Acad. naz. Lincei, v. 22, 146 (1935).
13. Стоун Ф., Грэхем В. Неорганические полимеры. М., «Мир», 1965.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
18 июля 1977 г.