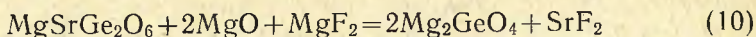
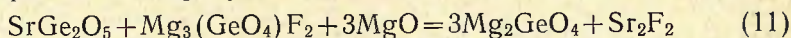


и образование  $Mg_2(GeO_4)_2$

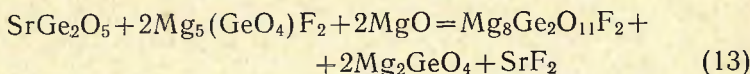
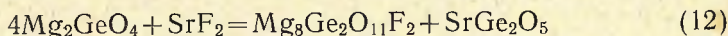


При 1030°C образуется ортогерманат магния по реакции



и исчезает  $Mg_3(GeO_4)_2$ , который в отсутствие соединений стронция стабилен даже при 1200°C.

При 1070°C образуется ФГМ по реакциям



Таким образом, наличие в шихте углекислого стронция (или  $CaCO_3$ ) приводит практически к совершенно другому механизму получения ФГМ. В реакциях активно участвуют германаты стронция и магния—стронция. Образование ФГМ проходит при температуре менее 1100°C и в достаточно короткое время.

УДК 541.124-16:546.41'185:546.723-31

*А. И. Тетеревков, В. В. Печковский, В. В. Туманов*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАФОСФАТА КАЛЬЦИЯ С ОКИСЬЮ ЖЕЛЕЗА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Метафосфат кальция и окись железа (III) входят в состав жаростойких фосфатных бетонов и некоторых катализаторов, поэтому изучение реакций между ними представляет определенный интерес.

В данной работе исследовали взаимодействие синтезированного метафосфата кальция и окиси железа (III) квалификации ч.д.а. методами термографии, ЭПР, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Смеси с молярным отношением  $Ca(PO_3)_2:Fe_2O_3$ , равным 6; 4; 3; 2; 1,5 и 1,0 тщательно растирали и нагревали на дериватографе со скоростью 4,2 или 9,0° в минуту. Для получения продуктов равновесного состава исходные смеси выдерживали при температуре на 100°C ниже точки плавления в продолжение 60 ч с промежуточным тонким измельчением после каждых 6 ч прокали.

По данным термографических исследований интенсивное взаимодействие в системе  $Ca(PO_3)_2-Fe_2O_3$  начинается при температурах 600—640°C; температура начала взаимодействия повышается с уменьшением содержания метафосфата кальция

в исходной смеси. Максимальной скорости взаимодействия в твердой фазе соответствует экзоэффект при температурах 700—740°C. Плавлению смесей отвечает излом на кривых ДТА при температурах 760—900°C. С ростом содержания метафосфата кальция в исходной смеси температура плавления снижается.

ИК-спектры свидетельствуют, что с ростом температуры прокали и ее продолжительности в смесях  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$  уменьшается содержание метафосфата и окиси железа и увеличивается интенсивность полос поглощения, соответствующих пирофосфатам.

Рентгенофазовым анализом продуктов длительного спекания установлено, что основными компонентами их являются орто- и пирофосфаты  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Увеличение содержания  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  в исходной смеси приводит к росту содержания пирофосфатов кальция и  $\text{Fe}^{3+}$  (таблица). Помимо известных соединений в продуктах присутствуют новые фазы, не описанные в литературе. Предполагается, что образуются двойные фосфаты  $\text{Ca}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$  и  $(\text{Ca}, \text{Fe})_3(\text{PO}_4)_2$ .

Методами сравнительного расчета определены  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $S_{298}^\circ$  для различных фосфатов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , рассмотрена вероятность протекания различных реакций в смеси  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$  при разных соотношениях исходных веществ. Из термодинамического анализа вытекает, что восстановление соединений железа до  $\text{Fe}^{2+}$  за счет отщепления кислорода, является возможным. Вероятность образования фосфатов железа (II) увеличивается с повышением температуры; она максимальна при молярном отношении  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{:Fe}_2\text{O}_3$ , равном 2.

Установлено, что при температуре выше 1000°C и атмосферном давлении  $\text{FePO}_4$ , образующийся при взаимодействии метафосфата кальция с окисью железа, диссоциирует с отщеплением кислорода и восстанавливается до пиро- или ортофосфата железа (II). В присутствии фосфатов кальция и в вакууме полнота протекания данного процесса увеличивается.

В спектре ЭПР порошкообразных продуктов взаимодействия, содержащих фосфаты железа (II), при комнатной температуре фиксируется один максимум. Интенсивность сигнала ЭПР продуктов максимальна при исходном молярном соотношении  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{:Fe}_2\text{O}_3$ , равном 2, и резко уменьшается с ростом содержания метафосфата кальция в исходной смеси.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов спекания удовлетворительно согласуются с термодинамическими расчетами (см. таблицу).

Результаты термодинамических расчетов реакций в системе  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$  и рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия

| Система                                                 | Продукты                                                                                                                                                                                                                                                                                   | $-\Delta G_{1000}^0$<br>ккал/моль | Фазы                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 =$    | $\frac{2}{3} \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \frac{1}{3} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 0,5\text{O}_2$<br>$2\text{FePO}_4 + \frac{1}{2} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                                                                                                                             | 6,7<br>46,0                       | $\beta \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7; \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2;$<br>$\beta \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2; \text{Fe}_3\text{PO}_4$<br>$\gamma \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7; \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2;$<br>$\text{FePO}_4$ |
| $1,5\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 =$ | $\frac{2}{3} \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \frac{1}{2} \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \frac{1}{6} \text{Ca}_3\text{P}_4\text{O}_{13} + \frac{1}{2} \text{O}_2$<br>$\frac{2}{3} \text{FePO}_4 + \frac{1}{3} \text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + \frac{2}{3} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 23,7<br>67,0                      | $\text{FePO}_4; \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$                                                                                                                                                                                    |
| $2\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 =$   | $\frac{1}{3} \text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \frac{1}{3} \text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + \frac{2}{3} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \frac{1}{6} \text{O}_2$<br>$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$                                                     | 60,8                              |                                                                                                                                                                                                                                |
| $3\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 =$   | $1,5\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 0,5\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$<br>$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{13} + 2\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$                                                                                                                                   | 101,6<br>96,0                     | $\beta \text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2; \gamma \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7;$<br>$\text{FePO}_4; \text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$                                                                                            |
| $4\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 =$   | $\frac{1}{2} \text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + \text{Ca}_3\text{P}_4\text{O}_{13} + \frac{1}{2} \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$                                                                                                                                                       | 122,8<br>100,3                    | $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3; \beta \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$                                                                                                                                                   |
| $6\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 =$   | $2\text{Fe}(\text{PO}_3)_3 + 3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$<br>$2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{13} + 2\text{Ca}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$                                                                                                                                              | 133,5<br>120,5                    | $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3; \text{Ca}(\text{PO}_3)_2;$<br>$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$                                                                                                                                     |