

Г. Е. ТЮЛЕНЕВА, С. А. АМИРОВА, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРТОФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА,
КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ**

(ПЕРМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

Процессы, протекающие при нагревании фосфатов, могут иметь место при переработке фосфорсодержащих руд [1, 2]. Знание закономерностей термических превращений фосфатов имеет значение для оценки свойств фосфатных покрытий [3]. Известные из литературы исследования [4—6] посвящены главным образом изучению химических превращений фосфатов железа. Сведения о поведении фосфатов кобальта и никеля при нагревании ограничены и неполны [6—8].

Целью данной работы являлось изучение характера и последовательности превращений ортофосфатов железа, кобальта и никеля при нагревании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выяснения температур химических превращений и фазового состава образующихся продуктов использовали термографический, рентгенографический, кристаллооптический методы анализа и инфракрасную спектроскопию. Запись кривых нагревания осуществляли на пирометре ПК-59. Скорость нагревания составляла 8—10 градусов в минуту. Рентгеносъемку проводили в аппарате УРС-70 на хромовом и железном излучении методом порошков. Для проведения кристаллооптического анализа использовали микроскоп МИН-8, определяя показатели преломления иммерсионным методом. Инфракрасные спектры снимали на спектрометре в области 650—1400 $см^{-1}$.

В качестве объектов исследования были взяты соли состава $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Co_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Фосфат железа был получен по методике, описанной в работе [9]. Химический состав фосфатов приведен в табл. 1. Рентгеноструктурный анализ показал соответствие межплоскостных расстояний этих соединений литературным данным [10—12].

Таблица 1

Содержание P_2O_5 в исходных фосфатах (вес. %)

$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	$Co_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	$Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
28,15	27,38	28,00

При нагревании фосфата кобальта в инертной атмосфере и на воздухе получена термограмма, представленная на рис. 1, которая характеризуется несколькими тепловыми эффектами. Эндотермический эффект при 130—225° соответствует удалению восьми молекул кристаллизационной воды. При этом содержание P_2O_5 в продукте увеличивается с 27,38 до 38,6%. Кривая 3 рис. 1 показывает уменьшение веса образца на 28,3% при температуре, соответствующей этому эффекту. После удаления воды фосфат кобальта переходит в аморфное состояние и не дает четких рентгенограмм. Под микроскопом наблюдаются агрегаты изотропных зерен с показателем преломления 1,535.

Второй экзотермический эффект, наблюдающийся при 495—550°, не сопровождается изменением химического состава и веса образца. По-видимому, он обусловлен превращением аморфного фосфата кобальта в кристаллический продукт. Подобные превращения описаны в литературе [13]. Аморфное вещество находится в состоянии метастабильного равновесия и содержит избыточную энергию, которая выделяется при кристаллизации. Этот переход необратим. На кривых охлаждения не наблюдалось противоположных эффектов. Рентгенограмма кристаллического $Co_3(PO_4)_2$ соответствует литературным данным [10]. Под микроскопом в проходящем свете кристаллический фосфат кобальта наблюдается в виде призм и ромбов с прямым угасанием и высоким дву-преломлением $N_{cp} = 1,706$.

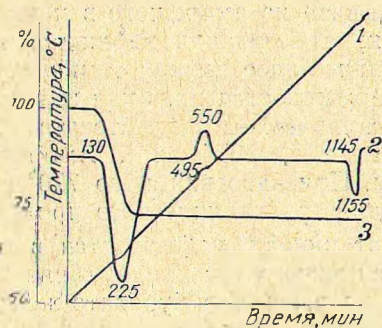


Рис. 1. Кривые нагревания $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. 1 — простая запись; 2 — дифференциальная запись; 3 — кривая изменения веса.

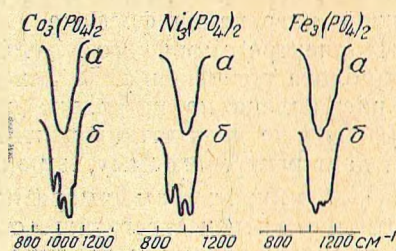


Рис. 2. ИК-спектры фосфатов: а — аморфный продукт; б — кристаллический продукт.

Аморфный и кристаллический $Co_3(PO_4)_2$ исследовали также методом инфракрасной спектроскопии. Как видно из рис. 2, в спектре аморфного фосфата кобальта имеется широкая интенсивная полоса, соответствующая колебаниям иона PO_4^{3-} [15]. Спектр кристаллического образца усложняется расщеплением основной полосы на ряд менее интенсивных полос. Согласно литературным данным [14], расщепление полос может происходить при искажении тетраэдра PO_4^{3-} . Вероятно, в кристаллическом образце симметрия тетраэдра PO_4^{3-} понижается в результате более сильного взаимодействия ортофосфатных групп с катионом.

Эффект при 1145—1155° соответствует плавлению $Co_3(PO_4)_2$. По данным рентгенографического и кристаллооптического анализов, плавление происходит без изменения состава.

Фосфат никеля состава $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ нагревали в инертной атмосфере и на воздухе. Термограмма, представленная на рис. 3, характеризуется двумя тепловыми эффектами. Эндотермический эффект при 215—280° обусловлен удалением восьми молекул кристаллизационной

воды. Содержание P_2O_5 в фосфате при этом увеличивается с 28,0 до 38,7%. Уменьшение веса на 28,2% (рис. 3, кр. 3) происходит при температуре, соответствующей этому эффекту. При дальнейшем нагрева-

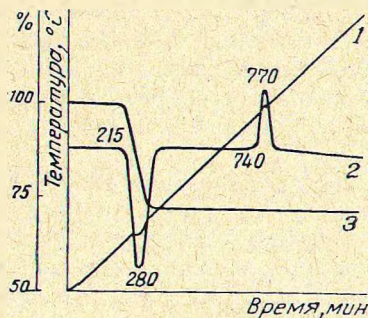


Рис. 3. Кривые нагревания $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (обозначение кривых см. рис. 1).

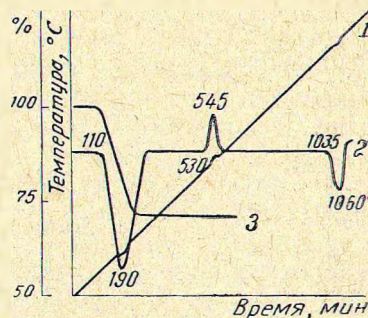


Рис. 4. Кривые нагревания $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (обозначение кривых см. рис. 1).

нии вес образца не изменяется. Фосфат никеля в результате обезвоживания превращается в аморфный продукт. Экзотермический эффект при 740—770° характеризует переход фосфата из аморфного в кристаллическое состояние. Подобный эффект кристаллизации наблюдался на кривой нагревания фосфата кобальта при более низкой температуре. В ИК-спектре аморфного $Ni_3(PO_4)_2$ обнаруживается широкая интенсивная полоса поглощения. В спектре кристаллического фосфата эта полоса расщеплена на несколько полос: 890, 975, 1075 cm^{-1} . Аморфный $Ni_3(PO_4)_2$ не дает четких рентгенограмм. При нагревании до 770° фосфат дает рентгенограмму, характерную для кристаллического продукта.

Под микроскопом аморфный фосфат никеля наблюдается в виде изотропных зерен агрегатного строения с показателем преломления 1,49. После кристаллизации продукт состоит из агрегатов буровато-желтого цвета с желтой интерференционной окраской первого порядка, $N_{cp} = 1,767$.

При дальнейшем нагревании фосфата никеля до 1200° термографическим и рентгенографическим методами обнаружить превращений не удалось.

Термограмма, полученная в процессе нагревания $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ в токе аргона, показана на рис. 4. Первый эндотермический эффект на термограмме соответствует удалению восьми молекул кристаллизационной воды. При этом содержание P_2O_5 в продукте повышается до 39,6%, а уменьшение веса составляет 28,8% (кр. 3). После обезвоживания продукт переходит в аморфное состояние, что подтверждается кристаллооптическим и рентгенографическим анализами. При 530—545° наблюдается экзотермический эффект, отвечающий кристаллизации продукта из аморфного состояния. Кристаллический продукт дает четкую рентгенограмму, под микроскопом зерна фосфата наблюдаются в виде анизотропных агрегатов.

На рис. 2 показано изменение ИК-спектров при переходе из аморфного состояния в кристаллическое. После кристаллизации фосфат железа дает более сложный спектр. При 1035—1060° наблюдается эффект плавления.

При нагревании фосфата двухвалентного железа на воздухе происходит окисление. В продуктах нагревания рентгенографическим ме-

тодом обнаружено присутствие FePO_4 и Fe_2O_3 . По-видимому, окисление происходит по реакции

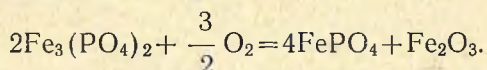


Таблица 2

Температуры превращений ортофосфатов группы железа

Соединение	Радиус катиона, Å	Температура дегидратации, °C	Температура кристаллизации, °C	Температура плавления, °C
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	0,80	110—190	530—545	1035—1060
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	0,78	130—225	495—550	1145—1155
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0,74	215—280	740—770	—

На основании вышеизложенного можно отметить некоторые общие закономерности, наблюдающиеся в поведении фосфатов элементов группы железа при нагревании. Согласно данным, приведенным в табл. 2, в исследованном ряду соединений температуры дегидратации и плавления увеличиваются с уменьшением величины ионного радиуса.

ВЫВОДЫ

При нагревании ортофосфатов элементов группы железа определены характер и температуры превращений. Установлено, что при нагревании кристаллогидраты фосфатов теряют воду с образованием аморфного продукта. При дальнейшем нагревании обнаружены переход из аморфного состояния в кристаллическое и плавление. Фосфат двухвалентного железа при нагревании на воздухе окисляется, образуя фосфат трехвалентного железа и окись железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Любан. Анализ явлений доменного процесса. Металлургиздат, 1962.
2. М. Е. Позин. Технология минеральных солей. Госхимиздат, 1961.
3. В. С. Лопатухин. Фосфатирование металлов. Машгиз, 1958.
4. А. П. Любан. *Металлург*, 2, 54 (1936).
5. П. В. Гельд, О. А. Есин. Процессы высокотемпературного восстановления. Металлургиздат, 1957.
6. Н. С. Курнаков. Изв. Сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ АН СССР, 2, 485 (1924).
7. M. Viltange. *Compt. rend.*, 256, 2816 (1963).
8. M. Viltange. *Mikrochim. Acta*, 1, 1 (1964).
9. Н. Г. Ключников. Руководство по неорганическому синтезу. Госхимиздат, 1953.
10. Л. И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, 1961.
11. A. Bhaskara Rao, J. Cunha e Silva. *An. Acad. Brasil. Cienc.*, 36, 143 (1964).
12. H. Mori, T. Ito. *Acta Crystallogr.*, 3, 1 (1950).
13. А. Г. Берг. Введение в термографию. Изд. АН СССР, 1961.
14. И. В. Тананаев, Н. Н. Чудинова. *Ж. неорган. химии*, 9, 244 (1964).
15. D. E. Corbridge, E. J. Lowe. *J. Chem. Soc.*, 2, 493 (1954).