

1967, № 1

УДК 541.11 : 546.47 : 661.635.5

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРТОФОСФАТА ЦИНКА

(ПЕРМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

Термические методы переработки фосфатов широко применяются в промышленности для получения элементарного фосфора плавленными и обесфторенными фосфатами при пирометаллургической переработке фосфорсодержащих руд [1, 2]. Рассмотрению сложного процесса восстановления фосфатов посвящены работы [1—4]. Однако механизм восстановления фосфатов не установлен.

Целью данной работы является исследование характера и последовательности превращений, происходящих при нагревании ортофосфата цинка в инертной атмосфере, на воздухе и в восстановительных условиях.

В литературе имеются некоторые данные о поведении фосфата цинка при нагревании [5—7]. В работах [6, 7] описаны две полиморфные модификации  $Zn_3(PO_4)_2$ . Данные о восстановлении фосфата цинка водородом приведены в работе [4]. Но эти сведения недостаточно полно описывают характер и последовательность превращений  $Zn_3(PO_4)_2$  при нагревании в различных условиях. В литературе также отсутствуют данные по восстановлению фосфата цинка различными восстановителями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе для характеристики исходных веществ, выяснения температур химических превращений и фазового состава образующихся продуктов использованы термографический, рентгенографический, кристаллооптический, химический методы анализа и в отдельных случаях инфракрасная спектроскопия. Запись кривых нагревания осуществляли на пирометре Курнакова типа ПК-59. Навеска препарата 1,5—2 г нагревалась со скоростью 8—10 градусов в минуту. Рентгено съемку осуществляли в аппарате УРС-70 на железном излучении методом порошков. Кристаллооптический анализ проводили под микроскопом МИН-8 в проходящем свете. Показатели преломления веществ определяли иммерсионным методом. Спектры поглощения получали на инфракрасном спектрометре ИКС-14.

В качестве объекта исследования был взят фосфат цинка состава  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Согласно химическому анализу содержание  $P_2O_5$  в исходном продукте составляет 30,6% (теоретически — 31%). Снижение содержания  $P_2O_5$  объясняется присутствием некоторого количества адсорбированной воды. Согласно рентгеноструктурному анализу межплоскостные расстояния этого фосфата соответствуют литературным данным [11].

Термографический анализ фосфата цинка проводился в атмосфере воздуха и в токе азота. Кривые нагревания в обоих случаях полностью



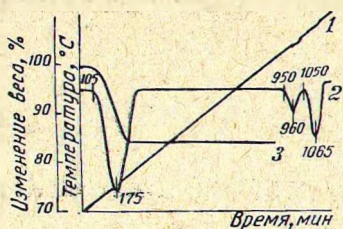


Рис. 1. Термограмма  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ :  
1 — простая запись, 2 — дифференциальная запись, 3 — кривая изменения веса (в процентах от первоначальной навески).

Содержание  $P_2O_5$  в продуктах нагревания фосфата цинка в условиях термографирования

Температура, °С	105—175	950—960	1050—1065
Содержание $P_2O_5$ , вес. %	36,5	36,6	35,8

соответствуют друг другу. Представленная на рис. 1 термограмма характеризуется тремя эндотермическими эффектами.

Первый эффект при 105—175° соответствует удалению четырех молекул воды. Это подтверждается кривой изменения веса образца. В результате удаления воды происходит уменьшение веса на 16,3% (теоретически — 15,7%). Уменьшение веса объясняется присутствием в образце адсорбированной воды. Результаты анализа показывают, что удаление четырех молекул воды происходит одновременно. Это можно объяснить следующим образом. Как известно, кристаллогидраты относятся к определенному классу комплексных соединений, в которых молекулы воды чаще всего координированы около катиона, являющегося комплексообразователем. Характер обезвоживания кристаллогидратов зависит от прочности связи воды с комплексообразователем. Вероятно, в фосфате цинка молекулы воды расположены в одной координационной сфере, поэтому прочность связи у всех молекул одинакова, и при нагревании кристаллогидрата все молекулы удаляются одновременно.

Второй эффект при 950—960° соответствует полиморфному превращению фосфата цинка. В результате этого эффекта изменения веса образца не обнаружено. Изменения химического состава также не происходит (см. табл. 1).

Однако рентгеноструктурным анализом установлено изменение кристаллической структуры фосфата. Как видно из рис. 2, штрихдиаграммы полиморфных модификаций фосфата цинка различны (рис. 2а, б), что обусловлено различием кристаллических структур этих модификаций. Данные рентгенового анализа соответствуют литературным данным [6, 7]. Для характеристики обеих модификаций фосфата цинка были сняты инфракрасные спектры поглощения этих образцов, которые показаны на рис. 3. Спектр поглощения низкотемпературной модификации характеризуется более сильным расщеплением основной полосы, что связано с перестройкой кристаллической решетки этого образца.



Рис. 2. Штрихдиаграммы продуктов нагревания фосфата цинка при различных условиях:

- а — 105—175°, на воздухе;
- б — 975—985°, на воздухе;
- в — 1050—1065°, на воздухе;
- г — 950—960°, в токе водорода;
- д — фосфид цинка, синтезированный из элементов;
- е —  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2$  (возгон);
- ж —  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot C$  (конечный продукт).



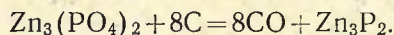
Кристаллооптическим анализом установлено, что низкотемпературная модификация фосфата наблюдается под микроскопом в виде призм и ромбов с голубовато-серой интерференционной окраской и средним показателем преломления  $N_{cp} = 1,60$ . Для высокотемпературной модификации характерно образование призм и агрегатов с синей интерференционной окраской второго порядка и показателями преломления  $N_g = 1,722$ ;  $N_p = 1,686$ .

Эндотермический эффект при температуре 1050—1065° отвечает плавлению фосфата. При температуре плавления происходит также частичная диссоциация фосфата с образованием окиси цинка и фосфорного ангидрида, который выделяется в газовую фазу. В продукте после плавления содержание  $P_2O_5$  снижается на 0,8%. На штрихдиаграмме этого образца (рис. 2в) присутствуют сильные линии, характерные для  $Zn_3(PO_4)_2$ , кроме того, появляются линии, соответствующие окиси цинка. В продукте после плавления под микроскопом наблюдается высокотемпературная форма  $Zn_3(PO_4)_2$ , содержащая включения окиси цинка.

Далее предварительно обезвоженный фосфат цинка подвергали восстановлению водородом. Термограмма системы  $Zn_3(PO_4)_2$  — водород, представленная на рис. 4, характеризуется двумя эндотермическими эффектами. Кристаллооптический анализ образцов, отобранных при температуре первого эффекта 950—960°, показал, что здесь присутствует высокотемпературная модификация фосфата цинка. В процессе нагревания происходит также частичное восстановление фосфата с образованием включений новой фазы — фосфида. Рентгенографические данные подтверждают это предположение. На штрихдиаграмме указанного продукта (рис. 2г) видно исчезновение нескольких сильных линий  $Zn_3(PO_4)_2$  и появление новой сильной линии в области угла отражения 22°, которая соответствует фосфиду цинка.

Второй эффект при 1030—1050° обусловлен одновременным протеканием двух процессов: восстановлением  $Zn_3(PO_4)_2$  с образованием фосфида цинка состава  $Zn_3P_2$  и плавлением исходного фосфата. Образовавшийся фосфид цинка при температуре эффекта 1030—1050° возгоняется и осаждается на стенках реакционного сосуда в виде игольчатых кристаллов серебристо-серого цвета. Восстановление фосфата цинка водородом в условиях непрерывного нагревания не доходит до конца, т. к. в результате плавления соли контакт между фосфатом и газообразным восстановителем резко ухудшается. Конечный продукт — расплав состоит из фосфата цинка с включениями фосфида.

При восстановлении обезвоженного фосфата цинка твердым углеродом в токе азота в качестве углеродсодержащего материала использовали древесный уголь в количестве, соответствующем стехиометрическому отношению по уравнению:



Смесь, состоящую из фосфата цинка и древесного угля, подвергали термографированию в токе азота. Термограмма системы  $Zn_3(PO_4)_2$  — углерод, представленная на рис. 5, характеризуется двумя эндотермическими эффектами.

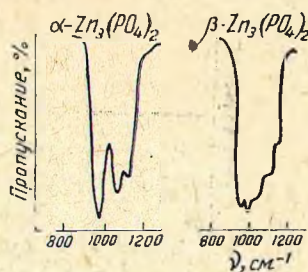


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения полиморфных модификаций ортофосфата цинка.



Первый эффект обусловлен образованием полиморфной модификации  $Zn_3(PO_4)_2$ . Это подтверждается кристаллооптическим анализом продукта. Под микроскопом в образце, взятом при температуре этого эффекта, наблюдается присутствие зерен с показателями преломления

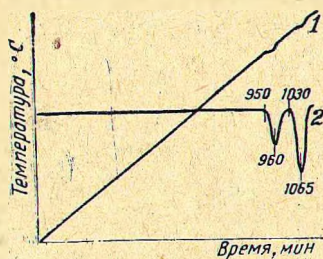


Рис. 4. Термограмма системы  $Zn_3(PO_4)_2$ —водород:  
1 — простая запись, 2 — дифференциальная запись.

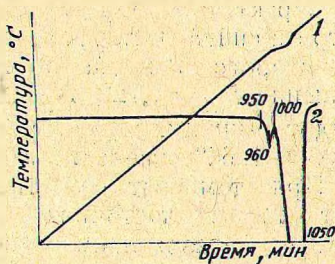


Рис. 5. Термограмма системы  $Zn_3(PO_4)_2$ —углерод:  
1 — простая запись, 2 — дифференциальная запись.

$N_g = 1,722$ ;  $N_p = 1,686$ . Эти оптические свойства характерны для высокотемпературной модификации  $Zn_3(PO_4)_2$ . Одновременно с полиморфным превращением фосфата имеет место частичное восстановление с образованием фосфида. Фосфид цинка образует включения в зернах фосфата.

При температуре  $1000^\circ$  начинается большой эндотермический эффект, который является результатом нескольких одновременно протекающих процессов: восстановление  $Zn_3(PO_4)_2$  с образованием фосфида цинка, возгонка образовавшегося  $Zn_3P_2$  и плавление исходного фосфата. В результате восстановления образуется серый продукт, который частично возгоняется и осаждается на стенках реакционного сосуда. При  $1000$ — $1050^\circ$  продукт содержит наряду с фосфидом еще некоторое количество фосфата, который в интервале этих температур плавится. Кристаллооптическим анализом продукта, отобранного в начале эффекта, обнаружено наличие двух фаз: бесцветных зерен фосфата и буроватых игольчатых кристаллов фосфида.

Конечный продукт восстановления, по данным химического анализа, содержит 74,7% Zn и 23,4% P, что соответствует фосфиду цинка. Были сняты рентгенограммы конечных продуктов восстановления  $Zn_3(PO_4)_2$  водородом и углеродом. Данные рентгеновского анализа приведены на рис. 2е, ж в виде штрихдиаграмм. Для сравнения приведена также рентгенограмма фосфида цинка, синтезированного из элементов (рис. 2д). Получение  $Zn_3P_2$  осуществляли из цинковой пыли и красного фосфора по методике, описанной в [8, 9]. Из рис. 2 видно, что продукты восстановления фосфата цинка углеродом и водородом идентичны фосфиду цинка, синтезированному из элементов.

## ВЫВОДЫ

1. Обезвоживание фосфата цинка  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  происходит при  $105$ — $175^\circ$  с одновременным удалением четырех молекул воды. Безводный фосфат цинка при  $950$ — $960^\circ$  переходит в высокотемпературную модификацию. При  $1050^\circ$  наблюдается плавление фосфата цинка.

2. Фосфат цинка восстанавливается с образованием фосфида. Применение в качестве восстановителя твердого углерода способствует более полному восстановлению фосфата цинка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Позин. Технология минеральных солей. Госхимиздат, 1961.
2. П. В. Гельд, О. А. Есин. Процессы высокотемпературного восстановления. Металлургиздат, 1957.
3. Н. Н. Постников. Сб. «Исследования по прикладной химии». Изд. АН СССР, 1955.
4. J. C. Hutter. *Ann. Chim.*, 8, 450 (1953).
5. В. Везер. Фосфор и его соединения. Изд. ин. лит., 1962.
6. F. A. Hummel, F. L. Kaipack. *J. Elektrochem. Soc.*, 105, 125 (1958).
7. Р. А. Бабицкая, Л. Я. Марковский. *Ж. прикл. химии*, 35, 1434 (1962).
8. Г. В. Самсонов, Л. А. Верейкина. Фосфиды. Изд. АН УССР, 1961.
9. Руководство по препаративной неорганической химии (под редакцией Г. Брауэра). Изд. ин. лит., 1956.
10. M. V. Stackelberg, R. Paulus. *Z. phys. Chem.*, 22B, 6, 427 (1935).
11. Л. И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, 1961.

Кафедра технологии  
неорганических веществ

Поступила в редакцию  
31 марта 1965 года