

## В ы в о д ы

При изучении процесса желатинирования раствора, образующегося при разложении апатита фосфорной кислотой (16%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), установлено, что торможение реакции фосфорнокислотного разложения апатита в поле кристаллизации дикальцийфосфата обусловлено возникновением на поверхности частиц апатита гелеобразной пленки. Отмечается важная роль гелеобразования в процессе переработки апатито-нефелиновых руд.

Выражаем благодарность С. И. Вольфовичу за интерес, проявленный в работе, и ценные замечания.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] М. Е. Позин, Б. А. Копылев, И. Ф. Ефремов, В. Л. Варшавский, А. С. Маркович, Колл. ж., 27, 593 (1965). — [2] М. Л. Чепелевецкий, Тр. НИУИФ, 137 (1967). — [3] К. С. Краснов, ЖПХ, XXVI, 11, 1114 (1953); XXX, 25 (1957). — [4] М. Л. Чепелевецкий, Е. Б. Бруцкус. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. Госхимиздат, М. (1958). — [5] С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, ДАН СССР, 49, 354, (1945). — [6] Т. А. Прокофьева, И. Ф. Ефремов, Колл. ж., 29, 137 (1967); ЖФХ, 41, 800 (1967). — [7] Тило. Сб. «Неорганические полимеры». ИЛ, 13 (1961). — [8] Е. С. Бойчинова, Н. Е. Денисова, О. Н. Сеткина. Тезисы докладов на Всесоюзном совещании по фосфатам в 1967 г. Изд. «Наука», 10 (1966). — [9] С. П. Джавадов и др., Колл. ж., 29, 803 (1967); Л. Д. Скрылев, там же, 28, 454 (1966). — [10] И. Ф. Ефремов, Т. А. Прокофьева, Ю. П. Сырников, ЖФХ, 38, 2558 (1964); Р. К. Айлер. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Госстройиздат, М. (1959); М. Товбин, О. Барам, ЖФХ, 23, 409 (1949); Н. А. Приходченко и др., Колл. ж., 27, 745 (1965); В. И. Смирнов и др., там же, 29, 497 (1967). — [11] К. С. Краснов, ЖПХ, XXVIII, 1275 (1955). — [12] М. Е. Позин, Э. Сабо, Тр. ЛТИ им. Ленсовета, 36, 93 (1956); Л. М. Орлова, Тр. НИУИФ, 137, 87 (1937).

Поступило в Редакцию  
29 апреля 1968 г.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 

Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Л. С. Ещенко

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

Большое число неорганических кристаллогидратов при их обезвоживании претерпевает ряд существенных изменений [1-4]. В связи с этим вопросы детального изучения процессов дегидратации таких кристаллогидратов представляют несомненный интерес для технологии.

Методы получения безводных фосфатов из их кристаллогидратов относятся к числу наименее изученных [5]. Особенно мало данных имеется о химизме процессов обезвоживания гидратов фосфатов двух- и трехвалентных металлов.

Цель данной работы — изучение особенностей процесса дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , являющегося самым распространенным гидратным соединением ортофосфата кобальта. Ориентировочные данные [6] о том, что процесс дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  проходит в одну стадию с одновременным выделением в газовую фазу всех восьми молекул воды, не могут считаться окончательными.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  синтезировали при помощи обменной реакции между растворами стехиометрически необходимых количеств  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . С целью получения крупнокристаллического осадка синтез осуществляли из разбавленных растворов при  $90^\circ$ .

По данным химического анализа, состав отмытого от ионов хлора и высушенного осадка практически отвечал брутто-формуле  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Соответствие синтезированного продукта формуле  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  было подтверждено также рентгенографически с использованием УРС-50 и сравнением полученной дебаеграммы с известной [7]. Отсутствие в  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  примеси натрия, установленное при помощи метода пламенной фотометрии [8] с использованием ФПФ-58,

свидетельствовало о том, что синтезированный продукт не загрязнен примесью  $\text{CoNaPO}_4$ .

Термографическое исследование процесса дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  осуществляли при помощи дериватографа [9]. Термографирование образца, помещенного в накрытый крышкой платиновый тигель, проводили в атмосфере воздуха при скоростях нагрева, равных 1.3, 3.3, 5.0 и  $10.0^\circ$  в 1 минуту. Для характеристики отдельных стадий дегидратации нагрев образца при достижении им заданной температуры прекращали, образец быстро охлаждали и определяли его состав.

Перевод труднорастворимых продуктов дегидратации ортофосфата кобальта в растворимое состояние для определения их состава методом восходящей бумажной хроматографии [10, 11] осуществляли путем ионного обмена на Н-катионите Дауэкс-50 [12].

Дополнительную информацию об особенностях дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  получали при использовании универсального вакуумного dilatометра и инфракрасного спектрофотометра UR-20.

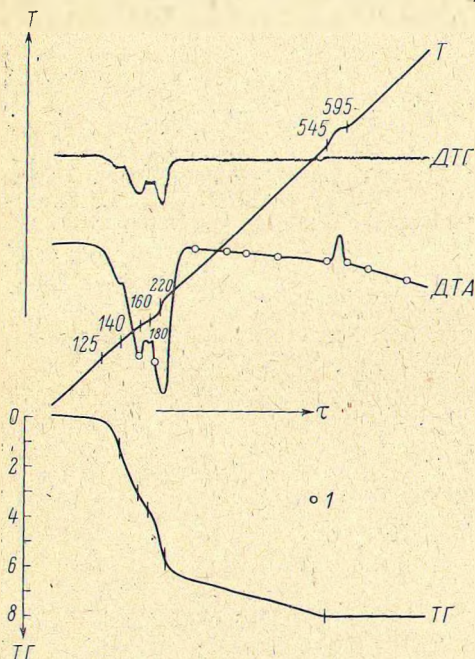


Рис. 1. Дериватограмма  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (скорость нагрева образца  $1.3^\circ$  в 1 минуту).

$T$  — температура ( $^\circ\text{C}$ ) нагрева образца (простая термометра),  $DTA$  — дифференциальная термометра,  $TG$  — потери веса (моли воды),  $DTG$  — производная изменения веса; 1 — точки, соответствующие прекращению нагрева образца с его последующим быстрым охлаждением и определением состава,  $\tau$  — время (мин.).

Основная причина этого заключается в координационных свойствах иона двухвалентного кобальта и различии в энергиях водородной связи молекул воды, входящей в состав кристаллогидрата.

Согласно рис. 1, ход кривых ДТА и ДТГ дериватограммы исходного  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , полученной при скорости нагрева образца  $1.3^\circ$  в 1 минуту, указывает на наличие одного большого эндотермического эффекта в интервале температур  $125\text{--}220^\circ$  и экзотермического эффекта в интервале температур  $545\text{--}595^\circ$ . Указанный эндотермический эффект состоит, согласно рис. 1, по крайней мере, из четырех небольших накладывающихся друг на друга эндотермических эффектов с минимумами при 160, 180, 200 и  $220^\circ$ . Вид кривой ДТГ практически аналогичен кривой ДТА. Уменьшение веса образца (рис. 1, кривая  $TG$ ) свидетельствует о том, что в области каждого из первых трех эндотермических эффектов удаляется 1.02, 1.95 и 0.85 молей  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно. Суммарные потери веса составляют при этом 3.82 моля воды (округленно, 4 моля воды). Удаление следующих 2 молей воды (экспериментально определено 2.12 моля) характеризуется несколько более глубоким эндотермическим эффектом

## Результаты опытов и их обсуждение

Результаты проведенных в данной работе экспериментальных исследований показали, что химизм процесса дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  довольно сложен.

с минимумом при  $220^\circ$ . Оставшиеся в образце последние 2 моля воды удаляются в довольно широком интервале температур ( $220\text{--}545^\circ$ ) без заметного на кривой ДТА эндотермического эффекта. Следует особо отметить, что момент окончания удаления этих 2 молекул воды совпадает с началом экзотермического эффекта (рис. 1), который, по данным рентгенофазового анализа, обусловлен кристаллизацией аморфного  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Заканчивающуюся, согласно рис. 1, при  $200^\circ$  первую стадию дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , связанную с удалением 4 молекул воды, можно представить как конечный результат следующих превращений:

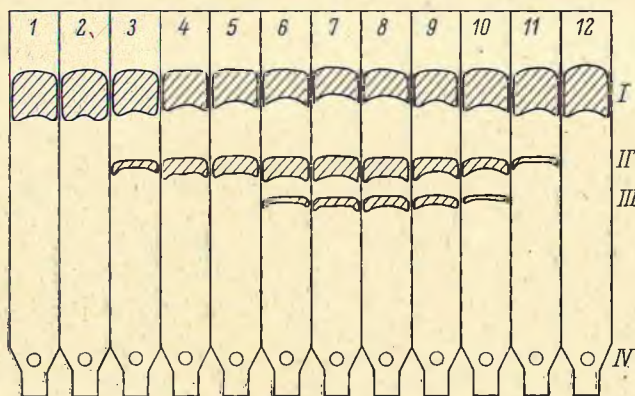
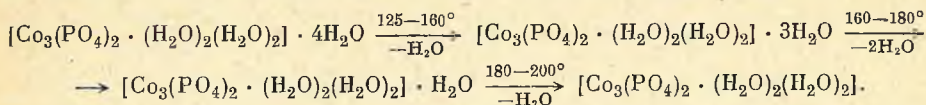
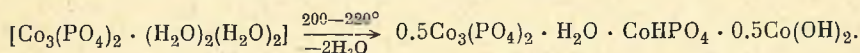


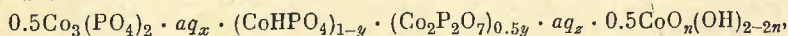
Рис. 2. Хроматограммы исходного  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его дегидратации при заданных температурах в условиях термографирования.

1 — исходный  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; продукты дегидратации при температуре ( $^\circ\text{C}$ ): 2 — 180, 3 — 205, 4 — 300, 5 — 350, 6 — 375, 7 — 450, 8 — 545, 9 — 595, 10 — 635, 11 — 700, 12 — 900. I — ортофосфат, II — пирофосфат, III — триполифосфат, IV — место нанесения пробы на хроматографическую бумагу (старт).

Вторая стадия дегидратации состоит в удалении 2 молекул воды и связанной с этим глубокой перестройкой структуры твердой фазы. В первом приближении данную стадию дегидратации, заканчивающуюся при  $220^\circ$ , можно изобразить следующей схемой:



Третья стадия обезвоживания, осуществляемая в интервале температур  $220\text{--}545^\circ$ , связана с дегидратацией образовавшейся твердой фазы. Потери веса на этой стадии соответствуют 2 молям воды. Составу основных компонентов существующей при этом рентгеноаморфной твердой фазы переменного состава можно (с определенными допущениями) приписать формулу:



где  $x+z=1-0$ ,  $y=0-1$ ,  $n=0-1$ .

Эта фаза переменного состава не распадается на отдельные компоненты благодаря наличию в ее составе даже небольших количеств воды, координированной ионами кобальта.

Началом разрушения этой твердой фазы можно считать кристаллизацию  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ , которая, согласно рис. 1 (кривые ДТА и ТГ), происходит только после окончательного удаления воды при  $545^\circ$ .

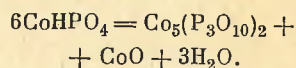
Предложенная выше принципиальная схема процесса обезвоживания  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  была уточнена при определении фазового состава продуктов дегидратации. Так, в составе образца, полученного при  $205^\circ$ ,

ТАБЛИЦА 1

Идентификация фосфатов, присутствующих в смеси продуктов дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , методом бумажной хроматографии

| Анион                   | Значение $R_f$ по данным |                   |
|-------------------------|--------------------------|-------------------|
|                         | экспериментальным        | литературным [13] |
| Ортофосфат . . . . .    | 0.74                     | 0.73              |
| Пирофосфат . . . . .    | 0.53                     | 0.53              |
| Триполифосфат . . . . . | 0.40                     | 0.39              |

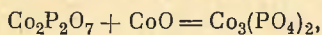
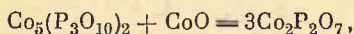
наряду с ортофосфатом обнаруживается небольшое количество пирофосфата кобальта, возрастающее с повышением температуры до  $545^\circ$  (рис. 2). Начиная с температуры  $375^\circ$  в составе продуктов дегидратации обнаруживаются следы триполифосфата кобальта, который, вероятно, образуется по схеме



Идентификацию обнаруженных фосфатов кобальта проводили как методом срав-

нения с эталонными образцами (пирофосфатом и триполифосфатом натрия), так и сопоставлением экспериментально найденных значений  $R_f$  с литературными данными (табл. 1).

Дальнейшее повышение температуры свыше  $545^\circ$  приводит (рис. 2) к заметному уменьшению количеств  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ , что объясняется протеканием реакций



не сопровождающихся заметными на кривой ДТА тепловыми эффектами (возможность осуществления взаимодействия  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  была нами доказана в специально поставленных опытах).

Косвенным подтверждением осуществления этих реакций на последней стадии получения безводного  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  служат результаты dilatометрического исследования. Согласно рис. 3 (кривая 1), усадка продуктов дегидратации исходного  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  резко прекращается при  $550^\circ$ , когда полностью заканчивается его дегидратация. Наличие горизонтального участка этой кривой в интервале температур  $550-700^\circ$  может соответствовать как процессу превращения  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  в  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ , так и процессу кристаллизации рентгеноаморфного  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ , начинающемуся при  $545^\circ$  и заканчивающемуся при  $595^\circ$  (рис. 1). Однако процесс образования кристаллического  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  вряд ли оказывает существенное влияние на ход dilatометрической кривой в интервале температур  $550-700^\circ$ . Так, кривая 2 для образца  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , предварительно обожженного при  $600^\circ$ , когда процесс кристаллизации

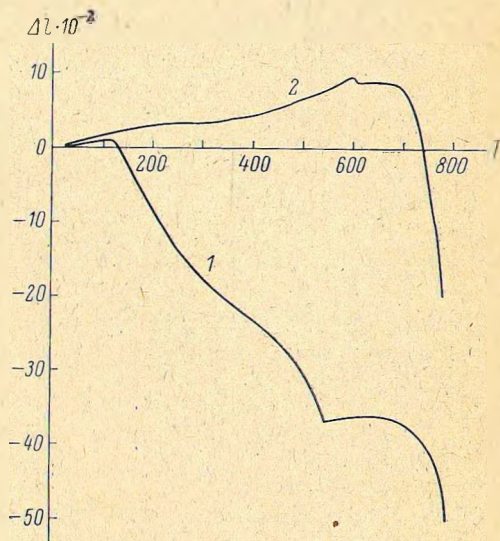


Рис. 3. Дилатограммы ортофосфата кобальта.

1 — исходный  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , подвергнутый обжигу до температуры  $600^\circ$  (конец экзотермического эффекта согласно рис. 1).  $\Delta l$  — величина изменения длины образца при нагреве (%),  $T$  — температура ( $^\circ\text{C}$ ).

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  закончен, дает аналогичную (разумеется, меньших размеров) горизонтальную площадку, начинающуюся при  $605^\circ$  и обрывающуюся, как и кривая 1, при  $700^\circ$  вследствие резкой усадки образовавшегося  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Конечным продуктом дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при нагреве его до температуры  $900^\circ$  является безводный кристаллический ортофосфат кобальта.

Как свидетельствуют данные табл. 2, изменение скорости нагрева образца  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с  $1.3$  до  $10.0^\circ$  в 1 минуту приводило к смещению интервалов эндотермических эффектов дегидратации и экзотермического эффекта кристаллизации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  в сторону более высоких температур. Повышение скорости нагрева образца с  $1.3$  до  $10.0^\circ$  в 1 минуту способствовало полному слиянию первых трех эндотермических эффектов, характеризующихся удалением 4 молекул воды, в один. Общая же схема дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  не зависела от изменения скорости нагрева в интервале  $1.3-10.0^\circ$  в 1 минуту.

**Выводы**

Показано, что процесс получения безводного  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  из его кристаллогидрата состоит из четырех стадий: 1) из стадии, идущей ступенчато, заканчивающейся при  $200^\circ$  с суммарным выделением в газовую фазу 4 молекул воды; 2) из стадии, связанной с отщеплением при  $220^\circ$  последующих двух молекул воды и образованием твердой фазы переменного состава; 3) из стадии, характеризующейся окончательной дегидратацией твердой фазы с удалением последних 2 молекул воды и образованием смеси рентгеноаморфных  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  и  $\text{CoO}$  ( $220-545^\circ$ ); 4) из стадии, включающей кристаллизацию  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  и взаимодействие  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  с  $\text{CoO}$  ( $545-800^\circ$ ), приводящее к образованию ортофосфата кобальта.

Конечным продуктом дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  является безводный кристаллический  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ .

**ЛИТЕРАТУРА**

[1] К. Г. Хомяков, ЖФХ, 11, 6, 805 (1938). — [2] Л. Г. Берг, В. П. Ковырзина, ЖНХ, 9, 1, 29 (1964). — [3] И. И. Калинин, А. И. Пур-

ТАБЛИЦА 2

Зависимость температуры начала и окончания эффектов дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  от скорости нагрева образца

| Скорость нагрева образца (град./мин.) | Эндотермический эффект (°C) |                         |                           |       |                            |                            | Экзотермический эффект (°C) |       |
|---------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|-------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------|
|                                       | I                           |                         | II                        |       | III                        |                            | IV                          |       |
|                                       | начало                      | конец                   | начало                    | конец | начало                     | конец                      | начало                      | конец |
| 1.3                                   | 125                         | 160                     | 180                       | 200   | 200                        | 220                        | 545                         | 595   |
| 3.3                                   | 140                         | 180                     | 215                       | 225   | 225                        | 225                        | 550                         | 600   |
| 5.0                                   | 150                         | 200                     | 225                       | 240   | 240                        | 275                        | 575                         | 615   |
| 10.0                                  | 170                         | Сливается с эффектом II | Сливается с эффектом III  | 240   | 240                        | 280                        | 590                         | 620   |
|                                       |                             |                         | Накладывается на эффект I |       | Накладывается на эффект II | Накладывается на эффект II |                             |       |

тов, ЖНХ, *11*, 7, 1669 (1966). — [4] Т. Monique, P. Guu, *Bl. Soc. chim. France*, *4*, 1331 (1967). — [5] Д. Ван Везер. Фосфор и его соединения. ИЛ., М., т. 1 (1962). — [6] Г. Е. Тюленева, С. А. Амирова, В. В. Печковский, *Изв. вузов, Хим. и хим. технолог.*, *10*, 8, 898 (1967). — [7] А. И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу. М. (1961). — [8] Г. Шарло. Методы аналитической химии. Изд. «Химия» (1966). — [9] F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely, *Z. anal. Ch.*, *160*, 241 (1958). — [10] E. Karl-Kroupa, *Anal. Ch.*, *28*, 1091 (1956). — [11] R. J. Fuch, E. W. Grech, *Anal. Ch.*, *35*, 769 (1963). — [12] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба; *Изв. АН БССР, Сер. хим.*, *4*, 58 (1968). — [13] M. Grunze, E. Thilo. *Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphaten*. Berlin (1955).

Поступило в Редакцию  
1 апреля 1968 г.

№ 7, 1969 г.

УДК 661.692+546.244—31

## О ВЫДЕЛЕНИИ ДВУОКСИ ТЕЛЛУРА ИЗ РАСТВОРА ТЕЛЛУРИТА НАТРИЯ

Г. Е. Ревзин и В. А. Кузина

Использование теллура и его соединений в качестве полупроводниковых материалов требует получения теллура в высокочистом состоянии [1].

Среди многочисленных гидрохимических методов очистки теллура особое место занимает очистка теллура в виде его двуокиси, так как двуокись теллура, обладающая амфотерными свойствами, незначительной растворимостью в воде (1 : 160 000) [2, 3] и высокой растворимостью в кислотах и щелочах, является удобной формой для очистки теллура от примесей селена, тяжелых металлов и железа [4-7].

Технология переработки теллуросодержащих материалов, в частности медеэлектродлитных пламов, предусматривает окисление теллура до четырехвалентного состояния сульфатизирующим обжигом или спеканием с содой с последующим выщелачиванием спеков раствором едкого натра и выделением двуокиси теллура из растворов теллурита натрия [8-10]. При осаждении двуокиси теллура из раствора теллурита натрия происходит очистка теллура от ряда примесей, причем чистота осадка, как было показано ранее [5], зависит от величины рН, при которой производится осаждение, что позволяет очищать двуокись теллура фракционным осаждением от меди и свинца до содержания их в  $\text{TeO}_2$   $1 \cdot 10^{-3}$  и  $4 \cdot 10^{-3}\%$  соответственно. Поэтому определение оптимальных условий осаждения двуокиси теллура из растворов теллурита натрия является актуальной задачей.

По данным различных авторов, изоэлектрическая точка, соответствующая минимальной растворимости двуокиси теллура, имеет  $\text{pH}=3.8$  [3], 2.7 [11] и 4.2 [12]. Наиболее надежными следует считать данные Исса и Авада [3]. По данным работы ряда авторов [13], изоэлектрической точке соответствует  $\text{pH}=6.5$ , а области минимальной растворимости  $\text{pH}=4.0-8.0$ . По другим данным [14], значение рН, в котором растворимость  $\text{TeO}_2$  минимальная, равно 5.0—6.0.

Противоречивость литературных данных не позволяла однозначно определить оптимальные условия выделения двуокиси теллура из щелочных растворов и требовала дополнительного исследования, для проведения которого был выбран интервал значений рН осаждения  $\text{TeO}_2$  от 3.0 до 7.0. Кроме того, при осаждении двуокиси теллура из щелочных растворов, помимо загрязнения осадка  $\text{TeO}_2$  соосаждающимися примесями, возможно также соосаждение полителлуридов щелочных металлов. Этот факт был отмечен еще Раммельсбергом [15], который при нейтрализации