

А. И. ТЕТЕРЕВКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ FePO_4

(Представлено академиком АН БССР М. М. Павлюченко)

Фосфаты железа представляют интерес в качестве возможных компонентов высокотемпературных фосфатных связок и бетонов (1). Между тем их термическая устойчивость практически не исследована. Известно, что мета-, пиро- и ортофосфаты щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов при высоких температурах диссоциируют с отщеплением P_2O_5 (2, 3). В связи с изложенным представляло интерес исследовать поведение FePO_4 при нагревании.

Средний ортофосфат железа (III) был получен в форме фосфосидерита — $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по методике (4). С целью обезвоживания полученный продукт был прокален при 800°C в течение часа. Рентгенофазовым анализом (УРС-50ИМ, Fe_α) установлено, что основным продуктом прокаливания был кварцеподобный ортофосфат железа с незначительной примесью ортофосфата другой структуры. Наличие заметного поглощения в интервалах $700\text{—}800$ и $1100\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, кривая 1) позволяет предполагать присутствие в обезвоженном FePO_4 некоторого количества полифосфатов.

Особенности термической диссоциации полученного таким путем FePO_4 исследовали методами термогравиметрии, термобариметрии (5), ИК спектроскопии (UR-20), рентгенофазового и химического анализа. Термогравиметрии снимали на дериватографе при скорости нагрева $8^\circ/\text{мин}$, навеска составляла $0,7\text{ г}$, шкала ТГ- 100 мг , а чувствительность по ДТА — $1/5$. Кривые газовыделения

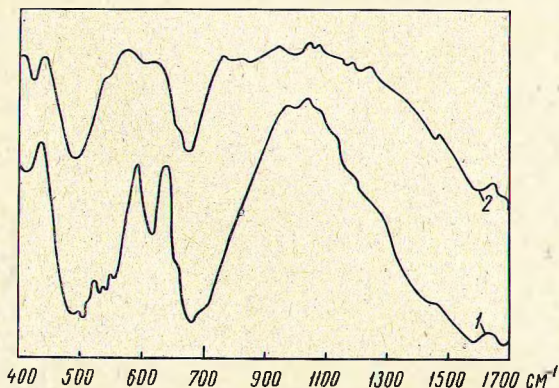


Рис. 1. ИК спектры исходного FePO_4 (1) и после прокаливания его в вакууме (2)

снимали по методике (5) при остаточном давлении $0,01\text{ мм рт. ст.}$, при навеске $0,15\text{ г}$ и скорости нагрева $8^\circ/\text{мин}$.

На кривой ДТА (рис. 2) фиксируется один обратимый эндоэффект при 710°C , обусловленный переходом FePO_4 из низкотемпературной в высокотемпературную форму (6). Минимум при 1100°C соответствует началу спекания фосфата, однако при нагревании FePO_4 до 1200° плав-

ления не наблюдается. Незначительная потеря веса по кривой ТГ фиксируется при температурах выше 1000 °С. При нагревании до 1180 °С общее уменьшение веса составляло 0,5%. По данным термобариметрии (рис. 2, кривая РТ), выделение газа начинается при 742°, увеличивается при температуре выше 918° и достигает максимума при 1056 °С. Химическим анализом продуктов, полученных прокалкой на воздухе и в вакууме, было найдено 2,93 и 4,78% Fe²⁺ соответственно. Наличие в продуктах прокаливания соединений Fe²⁺ свидетельствует о частичной диссоциации FePO₄ с отщеплением кислорода.

С целью более детального изучения состава продукта диссоциации навеска FePO₄ была выдержана при давлении 0,01 мм рт. ст. при температуре 1070 °С в течение 8 час. Рентгенофазовый анализ продукта прокалки свидетельствует о появлении новой фазы, для которой характерны межплоскостные расстояния (Å): 5,105; 4,383; 4,174; 3,019; 2,764; 2,609;

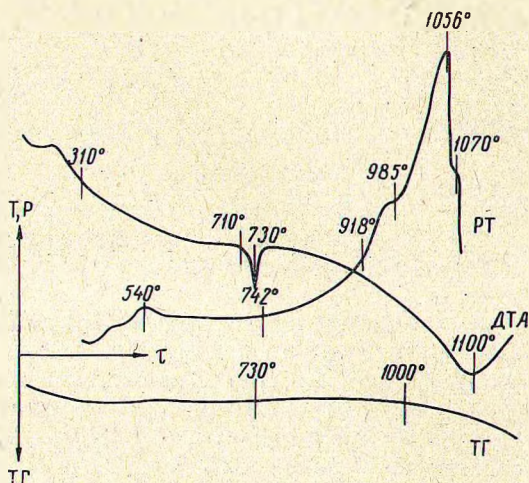
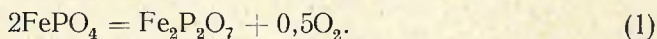


Рис. 2. Термогравиграмма и термобарограмма FePO₄

2,075; 1,660, по относительной интенсивности пиков содержание ее можно оценить в 20%. Вероятно, этой фазой является Fe₂P₂O₇, не описанный в литературе.

ИК спектр продукта прокалки имеет диффузный характер (рис. 1, кривая 2), увеличение интенсивности поглощения в интервалах 530, 750—850 и 1150—1250 см⁻¹ свидетельствует о присутствии пирофосфата железа. Химическим анализом найдено, что продукт содержит 7,68% Fe²⁺, а в газовую фазу выделяется кислород.

Очевидно, FePO₄ при высоких температурах частично диссоциирует по уравнению:



Вероятно, пирофосфат железа (II) образует с кварцеподобным ортофосфатом железа (III) твердые растворы, что стабилизирует систему и препятствует полной диссоциации FePO₄.

Следовательно, в отличие от фосфатов, щелочных, щелочноземельных и других переходных металлов, которые диссоциируют с отщеплением P₂O₅ (2, 3), средний ортофосфат железа (III) при нагревании до 1100—1200° частично диссоциирует с отщеплением кислорода и превращается при этом в пирофосфат Fe₂P₂O₇.

Таблица 1

Термодинамические свойства фосфатов железа

Фосфат	FePO ₄	Fe ₄ (P ₂ O ₇) ₃	Fe(PO ₃) ₃	Fe ₃ (PO ₄) ₂	Fe ₂ P ₂ O ₇	Fe(PO ₃) ₂
ΔH ₂₉₈ ⁰ , ккал/моль	310,1	1680	709	644	569	472
S ₂₉₈ ⁰ , э. е.	22,4	113,4	49,2	72,5	53,1	39,6

Данные термодинамических расчетов диссоциации

№ пп.	Реакция	ΔH_{298}^0 , ккал	ΔS_{298}^0 , э. е.	ΔG_T^0 , ккал при температуре, °К		
				1000	1300	1600
1	$2\text{FePO}_4 = \text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	51,2	32,80	18,40	8,56	-1,28
2	$2\text{FePO}_4 = \text{Fe}(\text{PO}_3)_2 + \text{FeO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	83,2	33,82	49,38	39,23	29,09
3	$2\text{FePO}_4 = \frac{1}{2} \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \frac{1}{2} \text{Fe}(\text{PO}_3)_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	62,2	35,75	26,45	18,32	8,20
4	$2\text{FePO}_4 = \frac{2}{3} \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \frac{1}{3} \text{P}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	74,2	43,40	33,20	19,20	6,14
5	$2\text{FePO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$	76,1	22,70	53,40	46,60	39,80

Представляет интерес провести термодинамический анализ реакций диссоциации среднего ортофосфата железа (III). Термодинамические данные для FePO_4 и других веществ приняты по (7), а для других фосфатов железа определены методами сравнительного расчета и приведены в табл. 1. Изменение энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль) рассчитано по уравнению $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$. Результаты расчетов сведены в табл. 2.

Из пяти рассмотренных процессов диссоциации FePO_4 наименее вероятны реакции № 2 и 5, сопровождающиеся отщеплением окиси железа или пятиоксида фосфора (табл. 2). Наиболее вероятным процессом является образование пиррофосфата железа (II) по реакции (1).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 25.IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Л. Гольяно-Вольфсон, М. М. Сычев, Л. Г. Судакас, Л. И. Скоболо, Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий, Л., 1968. ² В. А. Урих, Третье всесоюзное совещание по фосфатам (тезисы), 3, Зинатне, Рига, 1971, стр. 488, 489. ³ А. Б. Бектуров, В. А. Урих, В. В. Тихонов, Д. З. Серафимович, В. А. Синяев, Известия АН СССР, Неорганические материалы, 8, № 2, 303, 1972. ⁴ Л. С. Ещенко, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, А. Б. Устинович, ЖНХ, 18, № 4, 1973. ⁵ В. Н. Макарун, Автореф. канд. дисс., Минск, 1970. ⁶ А. П. Дундуне, З. А. Констант, Г. В. Озолинш, Р. Б. Крейле, В. А. Тушинска, А. Я. Вайвад, Изв. АН ЛатССР, сер. хим., № 4, 499, 1971. ⁷ М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., 1968.