

УДК 546.631:661.635

Л.С.ЕЩЕНКО, канд.техн.наук, доц.,
Л.С.СТАНОВАЯ, мл.науч.сотр.,
В.В.ПЕЧКОВСКИЙ, докт.техн.наук, проф.
(БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ СРЕДНЕГО ФОСФАТА ИНДИЯ

Согласно [1–4], дегидратация средних фосфатов некоторых многовалентных металлов сопровождается поликонденсацией ортофосфатного аниона, обусловленной особым состоянием воды в их кристаллической решетке, молекулы которой весьма сильно искажены под влиянием поля катиона и водородной связи с фосфат-ионами. Механизм процесса и состав продуктов термообработки в значительной степени определяются как природой катиона, так и типом структуры кристаллогидратов [3].

Сведения о термической дегидратации среднего фосфата индия немногочисленны и не согласуются между собой. По данным авторов [5], дегидратация орторомбического $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает в одну стадию в интервале

температур 200–350°C и завершается кристаллизацией промежуточной аморфной фазы в безводный InPO_4 при 643°C. Согласно [2, 11], обезвоживание аналогичного соединения протекает в две стадии – при 200–300 и 400–600°C соответственно с кристаллизацией безводного фосфата индия при 700°C. В продуктах термообработки при 450°C авторами [2] обнаружены пирофосфат-ионы. Данные о характере обезвоживания дигидрата фосфата индия моноклинной модификации в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса и продуктов термической дегидратации $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ моноклинной и орторомбической модификаций, полученных в различных условиях из индий- и фосфорсодержащих растворов [5, 12].

Термический анализ при атмосферном давлении осуществляли с помощью дериватографа системы "Паулик". Скорость нагрева образцов составляла 10 град/мин, навеска – 0,2 г.

Дериватограмма, приведенная на рис. 1,а, показывает, что обезвоживание моноклинного $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит в интервале температур 200–620°C и характеризуется сложным эндоэффектом на кривой ДТА, состоящим из двух накладывающихся друг на друга эндотермических эффектов с минимумами при 280°C и 340°C. По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), потеря 0,8 моль H_2O при температуре 280°C не изменяет структуры исходного соединения. Удаление последующих 0,6 моль H_2O при 340°C сопровождается разрушением кристаллической решетки и образованием аморфной фазы, кристаллизующейся при 660°C в безводный InPO_4 .

Термограмма орторомбического $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1,б) характеризуется двумя эндоэффектами с минимумами при 250 и 360°C, соответствующими потере 0,6 и 1,5 моль H_2O . На кривой ТГ исследуемого образца имеется четкий перегиб, указывающий на ступенчатую дегидратацию и присутствие двух форм воды, значительно отличающихся по энергии связи. Согласно рентгенографическим исследованиям (рис. 3), продукты дегидратации орторомбического фосфата индия, в отличие от моноклинного, имеют кристаллическое строение и в интервале температур 200–360°C идентичны исходному соединению. Присутствие безводного фосфата индия в продуктах термообработки рентгенографически определяется уже при 400°C, однако интенсивность пиков на рентгенограмме прокаленного образца невелика и с повышением температуры увеличивается.

Характерно, что при обезвоживании обеих модификаций среднего фосфата индия потеря основного количества воды (~1,8 моль) происходит при 420°C. Температура удаления оставшихся ~0,2 моль различна и определяется структурой исходного гидрата. В частности, обезвоживание моноклинного фосфата завершается при 620°C, в то время как при прокаливании орторомбического образца потеря веса наблюдается вплоть до 800°C.

С помощью метода бумажной хроматографии в продуктах термообработки как моноклинного, так и орторомбического фосфата, наряду с ортофосфатом обнаружены пирофосфат-ионы, определяемые в образцах до 600°C включительно. Причем при прокаливании моноклинного фосфата пирофосфат-ионы появляются уже при 280°C, тогда как в случае орторомбиче-

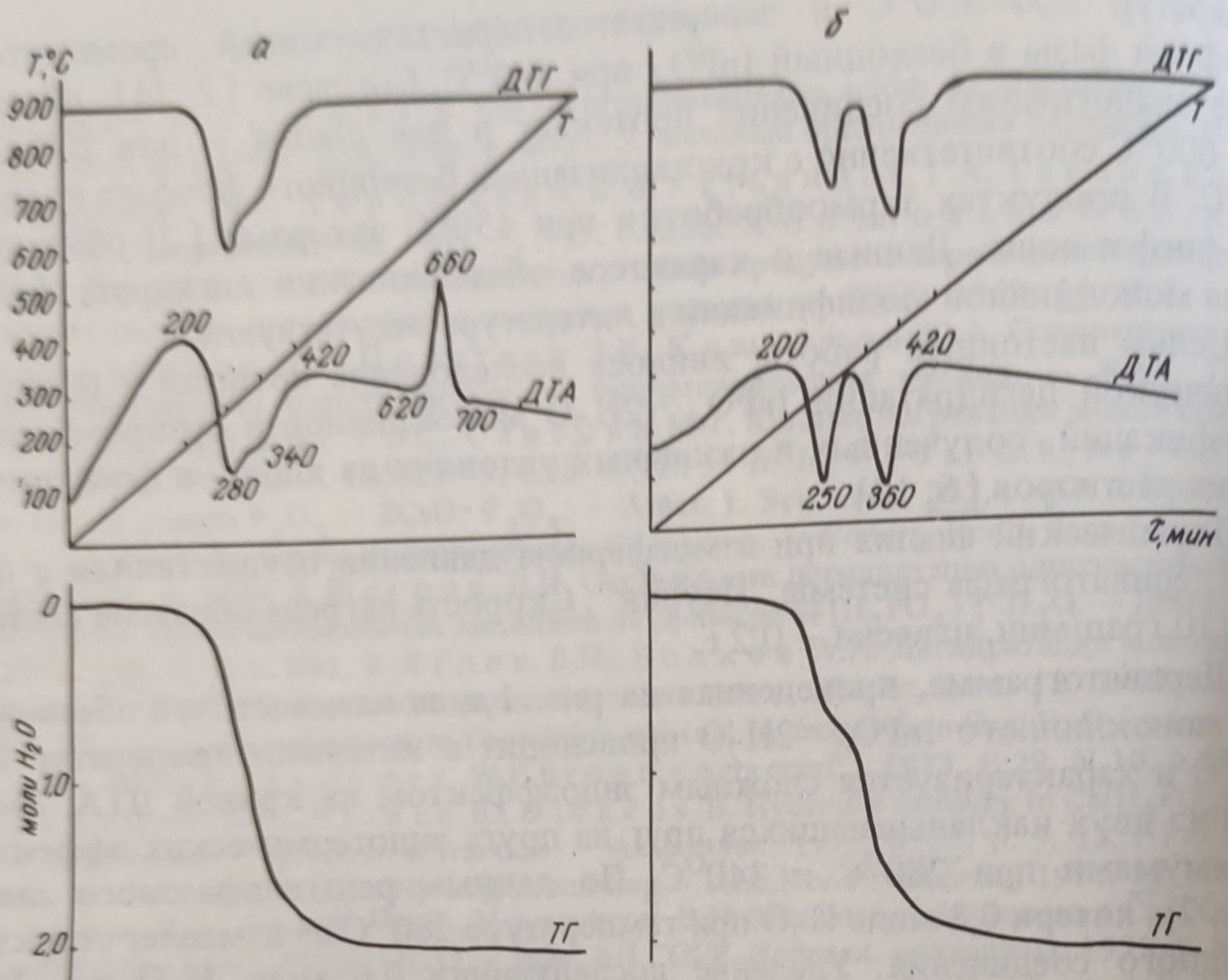


Рис. 1. Дериватограммы $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ моноклинной (а) и орторомбической (б) модификаций.

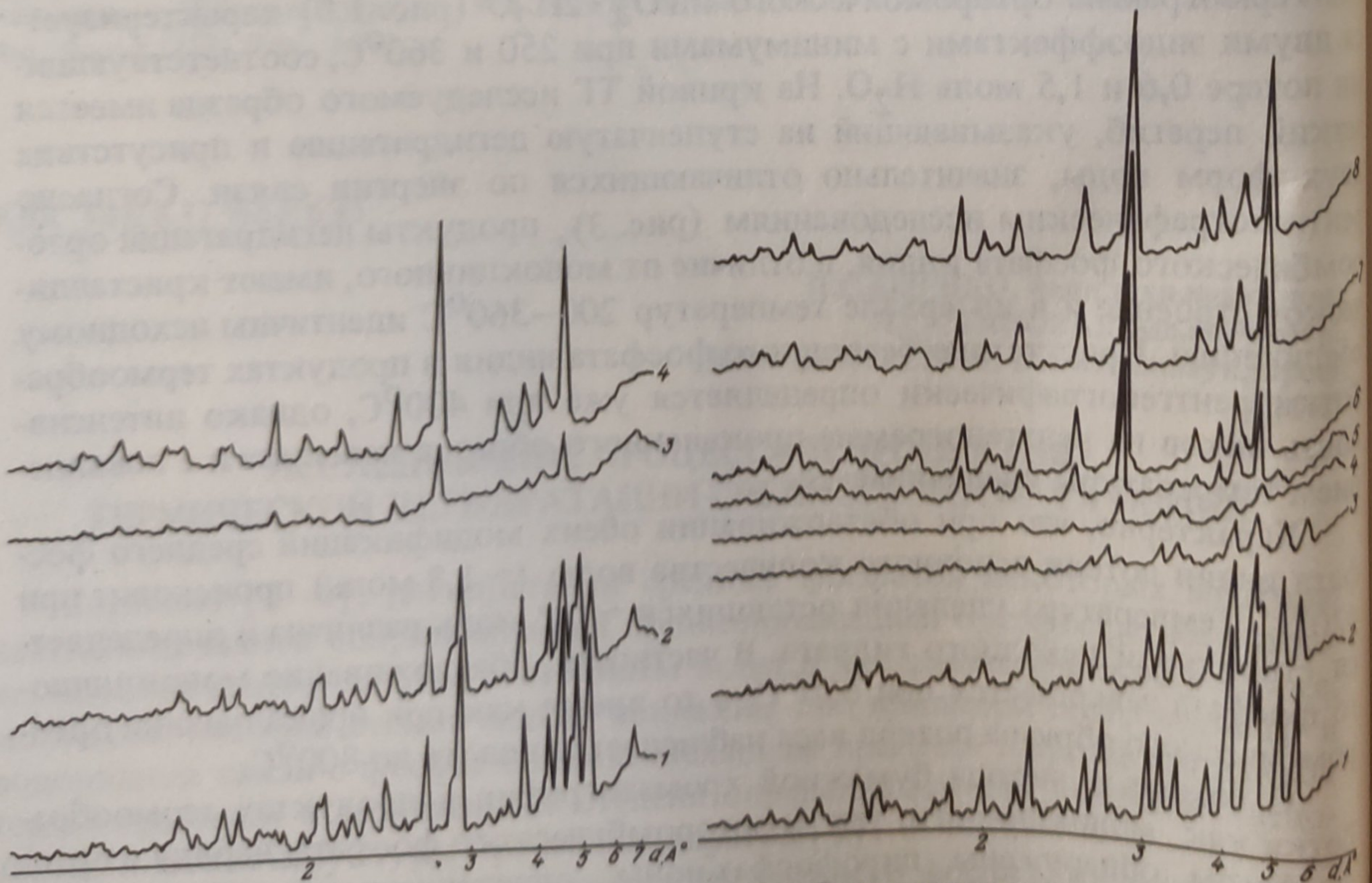


Рис. 2. Рентгенограммы моноклинного $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его термообработки при 280°C (2), 600 (3), 700°C (4).

Рис. 3. Рентгенограммы орторомбического $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его термообработки при 250°C (2), 360 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6), 700 (7), 800°C (8).

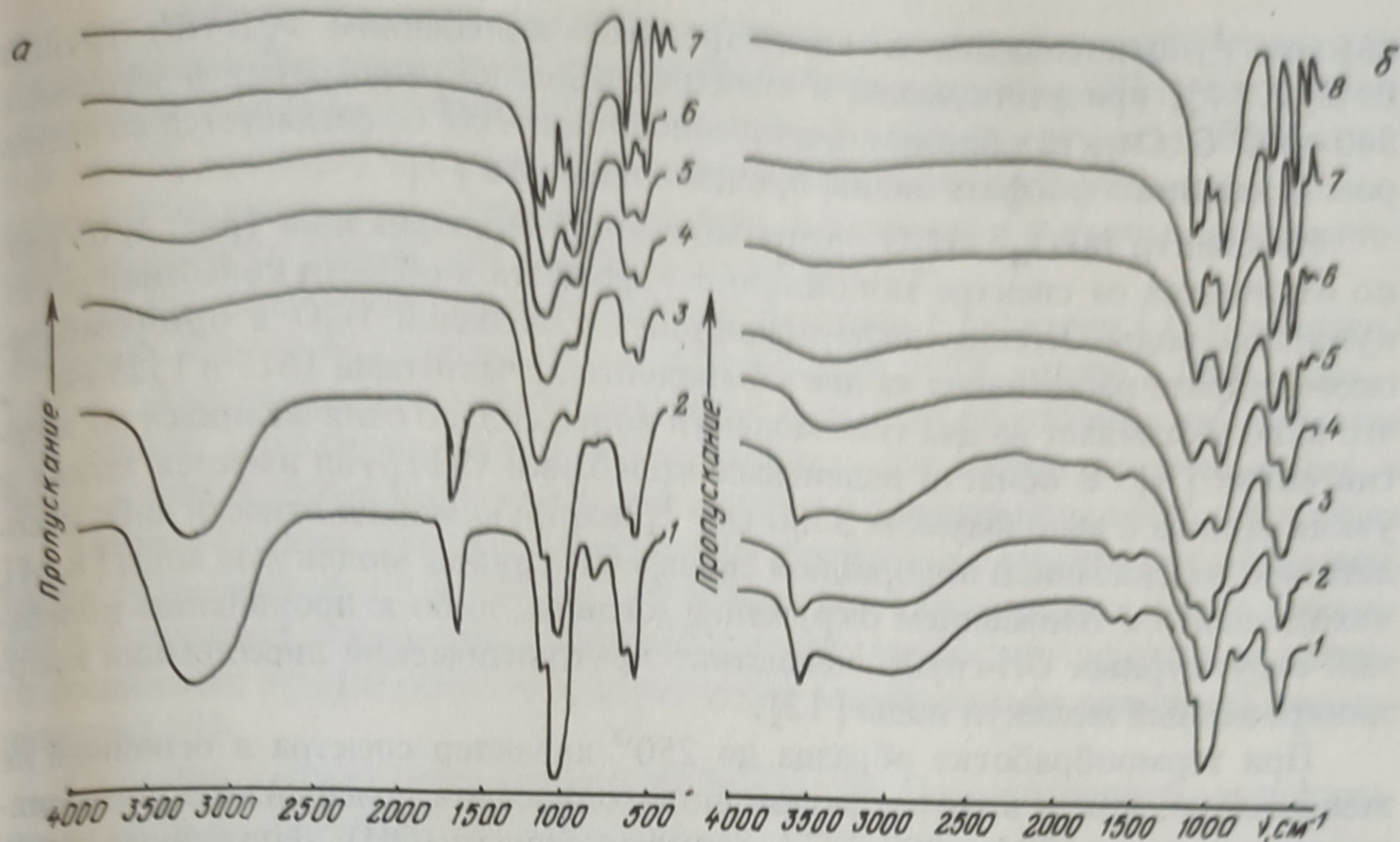


Рис. 4. ИК-спектры моноклинного $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а), термообработанного при 100°C (1), 280 (2), 340 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6), 700°C (7) и орторомбического $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б), термообработанного при 100°C (1), 250 (2), 360 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6), 700 (7), 800°C (8).

ского $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образованию пирофосфата соответствует температура 360°C .

Различия процессов дегидратации, состава и строения промежуточных фаз индивидуальных модификаций среднего фосфата индия связаны с энергетическим состоянием и характером связи двух молекул воды в исследуемых гидратах, что подтверждается результатами ИК-спектроскопического анализа.

ИК-спектры $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ орторомбической и моноклинной модификаций (рис. 4) в основном соответствуют спектрам соединений аналогичного структурного типа [12]. Так же, как в фосфосидерите $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и метаварисците $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вода в моноклинном дигидрате фосфата индия присутствует в молекулярной форме, о чем свидетельствует четкая полоса деформационных колебаний при 1630 см^{-1} . Положение полосы валентных колебаний ОН-групп и ее ширина ($2600\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$) могут служить доказательством образования довольно сильных водородных связей между молекулами воды и кислородом фосфатной группы [13]. Характер спектра образца, термообработанного при 280°C , не изменяется, однако уменьшается интенсивность полос с максимумами 1630 и 810 см^{-1} , последнюю из которых можно отнести к маятниковому колебанию координационно связанной воды [6]. При 340°C исчезают полосы поглощения молекулярной воды, а в области поглощения ортофосфатного аниона появляются размытые полосы, характерные обычно для аморфных фосфатов [7].

Появление пирофосфата в продуктах термообработки моноклинного $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характеризуется наличием слабой полосы поглощения при

735 cm^{-1} , относящейся к симметричным колебаниям $\nu_s(\text{POP})$ группы P-O-P [7], присутствующей в спектрах образцов, прогретых в интервале 340–600 $^{\circ}\text{C}$. Спектр образца, прокаленного при 700 $^{\circ}\text{C}$, согласуется со спектром безводного фосфата индия, представленным в [7].

ИК-спектр $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ орторомбической модификации (рис. 4, б) резко отличается от спектра моноклинного фосфата в области колебаний молекулярной воды. Полоса деформационных колебаний H_2O в орторомбическом гидрате расщеплена на две компоненты: с частотами 1615 и 1525 cm^{-1} , что явно указывает на два типа молекул воды, сильно отличающихся по энергии связи [4]. В области валентных колебаний OH -групп имеется четкая и узкая полоса с максимумом 3530 cm^{-1} , которую можно отнести либо к колебанию не связанной водородной связью OH -группы молекулы воды [8,14], находящейся в ближайшем окружении катиона, либо к проявлению колебаний структурных OH -групп вследствие протолитической диссоциации координированных молекул воды [12].

При термообработке образца до 250 $^{\circ}$ характер спектра в основном не меняется, но, как и в случае моноклинного фосфата, уменьшается интенсивность полос при 1525 и 800 cm^{-1} , а также полосы $\nu(\text{OH})$. Дальнейшее нагревание до 360 $^{\circ}\text{C}$ сопровождается полным исчезновением полос с частотами 1525, 640, 495, 435 cm^{-1} и смещением полосы $\delta(\text{H}_2\text{O})$ от 1615 до 1630 cm^{-1} , что свидетельствует о возросшем возмущении молекул воды со стороны поля катиона и аниона [4]. В области поглощения ортофосфатного аниона наблюдаются расширение полос и появление дополнительной полосы с максимумом 920 cm^{-1} . При 400 $^{\circ}\text{C}$ исчезают полосы $\nu(\text{OH})$ и $\delta(\text{H}_2\text{O})$ с частотами 3530 и 1630 cm^{-1} , а область поглощения 700–1300 cm^{-1} характеризуется наличием широкой сложной полосы, присутствующей в спектрах продуктов термообработки до 700 $^{\circ}\text{C}$ и характерной обычно для веществ, имеющих полимерное строение [9]. Процесс перестройки фосфатного аниона при прокаливании орторомбического $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в отличие от моноклинного завершается при 800 $^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований указывают на два принципиально различных химизма дегидратации индивидуальных модификаций среднего фосфата индия, которые, на основании данных [11, 15], можно представить следующим образом.

Известно [11], что структура орторомбического $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой трехмерную сетку, кислородный каркас которой строится из взаимосвязанных тетраэдров PO_4 и октаэдров InO_6 . В построении кристаллической решетки принимает участие кислород только одного типа воды, имеющей лишь одно укороченное расстояние 0 ... 0, равное 2,55 \AA ; второй же тип молекул H_2O , имеющих три соседних кислорода фосфата, расположен в каналах решетки. Следовательно, в результате удаления первой молекулы воды в интервале температур 200–300 $^{\circ}\text{C}$ происходит, по-видимому, сшивание структурных единиц кристаллической решетки по одному из атомов кислорода с одновременными диссоциацией внутрисферной воды и образованием кислых и основных групп при переходе водорода воды к аниону. Вследствие этого на второй стадии дегидратации (300–400 $^{\circ}\text{C}$) возможно образова-

ние связей P—O—P между анионами соседних полиэдров с последующим их разрушением при дальнейшей термообработке и удалении OH-групп, прочно связанных с катионом. Выделение остаточной воды за счет разрушения связей In—OH приводит ко вторичному сшиванию катионного полиэдра по второму атому кислорода, общему для двух октаэдров, и сильному искажению ортофосфатного аниона при разрыве связей P—O—P.

Это предположение находится в соответствии с данными [16], согласно которым четыре расстояния In ... O в безводном InPO_4 равны 2,19 Å, а два — 1,97 Å. Авторы [11] полагают, что более короткие расстояния имеют место для атомов кислорода, которые координируются одним атомом индия, а более длинные связи характерны для дважды координированного кислорода.

Таким образом, процесс перестройки фосфатного аниона при обезвоживании орторомбического $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает без существенных изменений в катионной подрешетке вещества, вследствие чего дегидратацию данного соединения можно отнести к структурно управляемым реакциям реорганизации [10].

Сведения относительно структуры $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ моноклинной модификации в литературе отсутствуют. Однако данные [15] о строении метаварисцита позволяют предположить, что в моноклинном фосфате индия обе молекулы воды координируются катионом в цис-положении и образуют две изолированные короткие связи и две "раздвоенные" более длинные связи с кислородом фосфата, не принадлежащие атому кислорода одного и того же $\text{InO}_4(\text{OH}_2)_2$ октаэдра. В связи с этим в моноклинной модификации, в отличие от орторомбической, каждая молекула воды имеет по крайней мере двух ближайших соседей, с которыми, по пространственным соображениям, может образовываться H-связь [8]. Поэтому протолитическая диссоциация молекул воды, а следовательно, и образование пирофосфатных группировок наблюдаются при более низкой температуре, чем в случае дегидратации орторомбического фосфата. При этом одновременное удаление двух молекул воды из катионного октаэдра приводит к разрушению кристаллической решетки моноклинного гидрата и образованию промежуточной аморфной фазы брутто-состава $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация безводного InPO_4 в данном случае является следствием вторичных процессов перестройки продуктов распада $\text{InO}_4(\text{OH}_2)_2$ октаэдра и образующихся анионных группировок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование продуктов дегидратации гексагидрата хрома / А. В. Лавров, А. А. Медведев, Н. Н. Чудинова, И. В. Тананаев. — Неорган. мат-лы, 1970, 6, № 3, с. 503.
2. Исследование фосфатов индия / Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Ж. А. Ежова, К. К. Палкина. — Неорган. мат-лы, 1970, 6, № 9, с. 1645.
3. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Ещенко Л. С. Термическое разложение гидратов аморфного и кристаллического трехзамещенных ортофосфатов железа. — ЖНХ, 1972, 17, вып. 4, с. 934.
4. Мака тун В. Н., Щегров Л. Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации. — Успехи химии, 1972, 41, вып. 11, с. 1937.
5. Фосфаты индия / Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Ж. А. Ежова, Т. Н. Кузьмина. — ЖНХ, 1968, 13, вып. 1, с. 47.
6. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М., 1966. — 411 с.
7. ИК-

спектроскопическое исследование ортофосфатов индия / Ю.Я.Харитонов, Э.Н. Дейчман, Ж.А. Ежова, И.В. Тананаев. – ЖНХ, 1974, 19, вып. 9, с. 2331.

8. Уголев И.И., Потапович А.К., Макагун В.Н. Состояние и динамика воды в поликристаллических двухводных фосфатах алюминия. – Докл. АН БССР, 1977, 21, № 3, с. 232. 9. Лазарев А.К. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л., 1968. – 346 с. 10. Чудинова Н.Н. Химия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – М., 1979, с. 20. 11. Mooney-Slater R.C.L. X-ray Diffraction-Study of Indium Dihydrate and Isostructural Thallic Compounds. – Acta Crystallogr., 1961, 14, p. 1140. 12. Tarte P., Paques-Ledent M.T. Spectra infrarouge et presence probable de l'ion hydroxonium dans des composés du type $XPO_4 \cdot 2H_2O$ et $XASO_4 \cdot 2H_2O$. – Bull. Soc. Chim. France, 1968, N 4, p. 1750. 13. Bellamy L.J., Pace R.J. The significance of infra-red frequency shifts in relation to hydrogen bonds. – Spectrochim. Acta, 1969, 25A, p. 319. 14. Hawthorne F.C. The Hydrogen Positions in Scorodite. – Acta Crystallogr., 1976, B32, p. 2891. 15. Kniep R., Mootz D. Metavariscite—A Redetermination of its Crystal Structure. – Acta Crystallogr., 1973, B29, p. 2292. 16. Mooney-Slater R.C.L. Crystal Structure of Anhydrous Indium Phosphate and Thallic Phosphate by x-ray Diffraction. – Acta Crystallogr., 1956, 9, p. 113.