

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт химии новых материалов

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ, РЕАГЕНТЫ И ПРОЦЕССЫ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ

Сборник научных трудов

*Материалы XX международной
научно-технической конференции
(Минск, 2—4 октября 2007 г.)*



Минск
«Белорусская наука»
2008

Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр.: материалы XX междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 2—4 октября 2007 г.) / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В. Е. Агадеков, Е. В. Королева. — Минск: Белорус. наука, 2008. — 346 с.
ISBN 978-985-08-0928-5.

В сборник включены статьи участников XX Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», проходившей 2—4 октября 2007 г. в г. Минске, которые подготовлены докладчиками по материалам сделанных на конференции докладов.

Сборник может быть полезен специалистам, работающим в области создания и применения в различных областях новых материалов на основе продуктов малотоннажной химии и тонкого органического синтеза: инженерам и технологам промышленных предприятий, научным работникам, преподавателям высших учебных заведений, а также аспирантам и студентам химических и технических факультетов.

УДК 54(082)
ББК 24я 43

Селевич А. Ф., Лесникович А. И. Фазовые равновесия в системе Nd₂O₃–P₂O₅–H₂O: синтез и свойства фосфатов неодима // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр.: материалы XX междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 2–4 октября 2007 г.). Минск: Белорус. наука, 2008, С. 148–154

Реферат: Методом тонкого слоя изучены фазовые равновесия в открытой системе Nd₂O₃–P₂O₅–H₂O в интервале температур 20–300 °C при мольном соотношении реагентов P₂O₅:Nd₂O₃ = (3–10):1. Определены условия кристаллизации четырех известных и одного нового фосфата неодима – Nd(H₂PO₄)₃. Показано, что при уменьшении влагосодержания смесей и/или повышении температуры в системе последовательно кристаллизуются гексагональный NdPO₄·nH₂O, Nd(H₂PO₄)₃ (метастабильная фаза), моноклинный NdPO₄, полифосфат Nd(PO₃)₃–I и ультрафосфат NdP₅O₁₄–I.

Selevich A. F., Lesnikovich A. I. **Phase Equilibria in the System Nd₂O₃–P₂O₅–H₂O: Synthesis and Properties of Neodymium Phosphates.** *Chemical reagents and processes of small-scale chemistry: Collection of papers: Proc. of the 20th International scientific and technical conference “REAKTIV–2007”*. Minsk, Belarus, 2008. P. 148–154 (in Russian)

Abstract: Using the thin-layer method (TLM) phase equilibria in the open system Nd₂O₃–P₂O₅–H₂O within the temperature range of 20–300 °C at the molar ratio P₂O₅ : Nd₂O₃ = (3–10) : 1 have been studied. Optimal conditions for obtaining four well-known neodymium phosphates, hydrated monophosphate NdPO₄·nH₂O, monophosphate NdPO₄, polyphosphate Nd(PO₃)₃ (form I), ultraphosphate NdP₅O₁₄ (form I) and one novel Nd(H₂PO₄)₃ are determined. It is found that increasing temperature and/or decreasing water content cause a consecutive crystallization of neodymium phosphates within the temperature range of 20–300 °C in the following order: hexagonal NdPO₄·nH₂O, Nd(H₂PO₄)₃ (metastable), monoclinic NdPO₄, Nd(PO₃)₃–I and NdP₅O₁₄–I.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В СИСТЕМЕ $Nd_2O_3-P_2O_5-H_2O$:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФОСФАТОВ НЕОДИМА**

А. Ф. Селевич, А. И. Лесникович

Беларусь, 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета
E-mail: selevich@bsu.by

Реферат: Методом тонкого слоя изучены фазовые равновесия в открытой системе $Nd_2O_3-P_2O_5-H_2O$ в интервале температур 20–300 °C при мольном соотношении реагентов $P_2O_5:Nd_2O_3 = (3–10):1$. Определены условия кристаллизации четырех известных и одного нового фосфата неодима – $Nd(H_2PO_4)_3$. Показано, что при уменьшении влагосодержания смесей и/или повышении температуры в системе последовательно кристаллизуются гексагональный $NdPO_4 \cdot nH_2O$, $Nd(H_2PO_4)_3$ (метастабильная фаза), моноклинный $NdPO_4$, полифосфат $Nd(PO_3)_3-I$ и ультрафосфат $NdP_5O_{14}-I$.

Ключевые слова: Фосфаты неодима, фазовые равновесия, синтез.

Фосфаты неодима используются при изготовлении цветного стекла, стекол специального назначения, лазерных материалов, катализаторов и др. [1, 2]. К настоящему времени в системе $Nd_2O_3-P_2O_5-H_2O$ в области составов, содержащих избыток фосфорной кислоты ($P_2O_5 : Nd_2O_3 \geq 1$), установлено образование шести соединений: гексагонального гидратированного монофосфата $NdPO_4 \cdot nH_2O$ ($n \leq 0,5$), моноклинного монофосфата $NdPO_4$, ромбического полифосфата $Nd(PO_3)_3$ (форма I), моноклинного полифосфата $Nd(PO_3)_3$ (форма C), моноклинного ультрафосфата NdP_5O_{14} (форма I) и ромбического ультрафосфата NdP_5O_{14} (форма III) [3–9]. Поскольку все перечисленные выше фосфаты синтезированы с применением различных методик (взаимодействие соединений неодима с фосфорной кислотой, твердофазный синтез с участием монофосфатов аммония, термообработка гидратированных фосфа-

тов и др.), то это не позволяет сформировать целостное представление о процессах кристаллизации фосфатов неодима из растворов и расплавов фосфорных кислот и, как следствие, разработать унифицированную схему получения фосфатов неодима различного состава и строения.

Цель настоящей работы – установление общих закономерностей кристаллизации фосфатов неодима в ходе исследования фазовых равновесий в системе Nd_2O_3 – P_2O_5 – H_2O в широком интервале температур и соотношений реагентов, охватывающих область кристаллизации всех известных типов фосфатов редких земель, а также поиск новых соединений. Работа продолжает начатые ранее систематические исследования взаимодействия в системах M_2O_3 – P_2O_5 – H_2O (M – трехвалентный металл) с применением разработанного авторами метода тонкого слоя (МТС), позволяющего изучать фазовые равновесия в вязких, трудно кристаллизующихся системах, содержащих летучий компонент (в данном случае – H_2O) [10, 11].

Фазовые равновесия в открытой системе Nd_2O_3 – P_2O_5 – H_2O в интервале температур 20–300 °C при мольном соотношении реагентов $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Nd}_2\text{O}_3 = (3–10):1$ исследованы с применением МТС [10, 11]. В качестве исходных реагентов использовали Nd_2O_3 , $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и концентрированную фосфорную кислоту. Диаграмма полей кристаллизации стабильных фаз в системе Nd_2O_3 – P_2O_5 – H_2O построена (рисунок). Как следует из диаграммы, в условиях эксперимента образуются пять соединений, одно из которых является метастабильным (его химическая формула приведена в квадратных скобках). Далее дано краткое описание фосфатов неодима, кристаллизующихся в системе Nd_2O_3 – P_2O_5 – H_2O в порядке уменьшения влагосодержания смесей и/или повышения температуры.

$\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Как показали исследования, гидратированный средний монофосфат празеодима $\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 0,5$) при 20 °C является стабильной фазой во всем изученном интервале соотношений реагентов. Этот фосфат принадлежит семейству изоструктурных соединений $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ – Dy) и кристаллизуется в гексагональной сингонии [3]. $\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ характеризуется низкой растворимостью, поэтому его кристаллизация в исходных композициях начинается

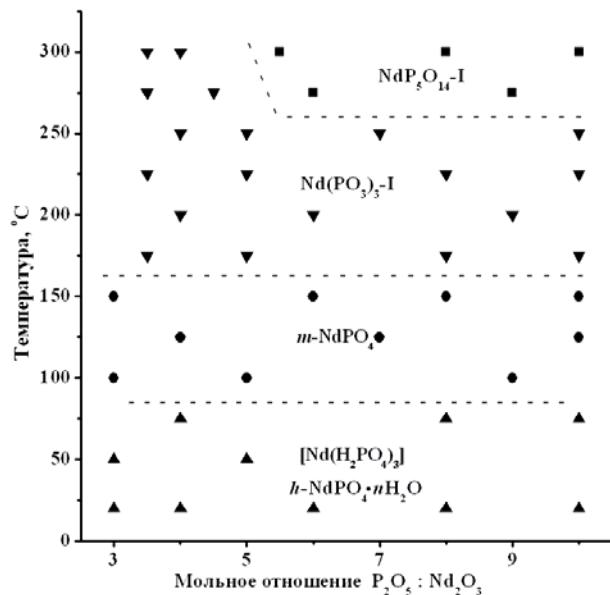


Диаграмма полей кристаллизации фосфатов неодима в системе $Nd_2O_3-P_2O_5-H_2O$: ▲ – гексагональный монофосфат $NdPO_4 \cdot nH_2O$, ● – моноклинный монофосфат $NdPO_4$, ▼ – ромбический полифосфат $Nd(PO_3)_3-I$, ■ – моноклинный ультрафосфат $NdP_5O_{14}-I$

вскоре после смешения нитрата празеодима и фосфорной кислоты. Количественно процесс завершается после полного испарения азотной кислоты. Это вещество является стабильной фазой вплоть до 75 °C. Однако при выдерживании исходных смесей при 50 °C в условиях, далеких от равновесных, отмечено образование ранее неизвестного вещества, которое согласно данным химического анализа и бумажной хроматографии представляет собой кислый монофосфат состава $Nd(H_2PO_4)_3$.

$Nd(H_2PO_4)_3$ кристаллизуется в виде тонких иглообразных пластинок светло-сириеневого цвета. Его рентгенометрические данные приведены в таблице.

Сравнение полученных рентгенометрических данных с таковыми для ранее изученных изотипных соединений самария,

Рентгенометрические данные Nd(H₂PO₄)₃

d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
11,61	100	3,030	2	2,215	3
8,06	25	2,983	7	2,177	3
7,01	6	2,932	20	2,145	4
6,63	15	2,841	10	2,116	6
5,86	20	2,809	15	2,095	5
5,24	6	2,745	3	2,083	4
5,10	7	2,691	10	2,070	5
4,78	4	2,658	8	2,030	6
4,53	4	2,625	4	2,025	6
4,43	20	2,574	6	2,001	5
4,04	15	2,527	1	1,983	10
3,911	20	2,464	6	1,955	6
3,817	4	2,405	2	1,901	10
3,603	35	2,372	7	1,889	4
3,519	30	2,346	5	1,870	1
3,269	4	2,285	3	1,851	5
3,231	5	2,267	3	1,847	5
3,196	5	2,258	3	1,795	6
3,138	20	2,236	4		

европия и гадолиния [12] указывает на их изоструктурность. Nd(H₂PO₄)₃ гигроскопичен и на воздухе разлагается с образованием вышеописанного NdPO₄·nH₂O и фосфорной кислоты. Следует отметить, что дигидромонофосфат – первый кислый фосфат, полученный для неодима. В условиях эксперимента он метастабилен и постепенно растворяется по мере приближения смесей к равновесному состоянию, а в системе кристаллизуется гидратированный средний монофосфат. Повышение температуры ускоряет процесс превращения как Nd(H₂PO₄)₃, так и NdPO₄·nH₂O. При температуре 75 °C и выше количество NdPO₄·nH₂O в смесях заметно уменьшается, а в системе кристаллизуется безводный NdPO₄.

NdPO₄. Безводный моноклинный NdPO₄ является единственной кристаллической (стабильной) фазой в реакционных смесях в интервале температур 100–150°C. Следует отметить, что это соединение относится к так называемым высокотем-

пературным монофосфатам, т.к. при диционно его получают термообработкой исходных композиций или гидратированного среднего монофосфата выше 600–800 °C [4]. Особенности «низкотемпературного» синтеза этого соединения будет посвящено отдельное исследование.

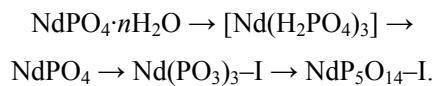
Nd(PO₃)₃. При повышении температуры смесей до 175 °C NdPO₄ постепенно растворяется, в системе появляются кристаллы в виде удлиненных призм. Согласно данным РФА эти кристаллы принадлежат полифосфату неодима Nd(PO₃)₃ (форма I), получение и кристаллографические характеристики которого описаны в работах [5, 6]. Полифосфат Nd(PO₃)₃ относится к семейству Ln(PO₃)₃–I (Ln = La–Gd), соединения которого кристаллизуются в ромбической сингонии. Как следует из данных рисунка, полифосфат неодима является стабильной фазой и обнаруживается во всех смесях вплоть до 250 °C. В композициях с близким к стехиометрическому составом (P₂O₅:Nd₂O₃ = 3:1) Nd(PO₃)₃–I является единственной кристаллической фазой и при 275 °C, и при 300 °C. В то же время в указанном температурном интервале в составах с избытком фосфорной кислоты полифосфат метастабилен.

NdP₅O₁₄. При длительном выдерживании смесей с избыточным содержанием фосфорной кислоты (P₂O₅:Nd₂O₃ > 5) при 275 °C в системе появляются кристаллы в виде тонких скошенных призм. В соответствии с данными РФА, кристаллизующееся вещество – ультрафосфат NdP₅O₁₄ (форма I). NdP₅O₁₄–I является стабильной фазой в этих условиях и при 300 °C. Получение, свойства и особенности кристаллической структуры ультрафосфата празеодима детально рассмотрены в работах [6, 13]. Он принадлежит семейству ультрафосфатов LnP₅O₁₄–I (Ln = La–Tb), соединения которого кристаллизуются в моноклинной сингонии [14].

Таким образом, в ходе изучения фазовых равновесий с применением МТС в системе Nd₂O₃–P₂O₅–H₂O определены условия кристаллизации известных гексагонального монофосфата NdPO₄·nH₂O, моноклинного монофосфата NdPO₄, ромбического полифосфата Nd(PO₃)₃–I, моноклинного ультрафосфата NdP₅O₁₄–I и нового соединения – дигидромонофосфата Nd(H₂PO₄)₃. Моноклинный полифосфат Nd(PO₃)₃–C и ультрафосфат NdP₅O₁₄–III в условиях эксперимента не могут

быть получены, т.к. их кристаллизация происходит в особых условиях (длительная кристаллизация стекла стехиометрического состава и синтез при повышенном давлении, соответственно) [7, 9].

Фосфаты неодима, кристаллизующиеся в системе Nd₂O₃–P₂O₅–H₂O в порядке уменьшения влагосодержания смесей и/или повышения температуры, можно расположить в следующий ряд:



Полученные в ходе исследования данные позволяют синтезировать фосфаты неодима различного состава по единой схеме, варьируя соотношение реагентов в исходной смеси и температуру взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали Nd₂O₃ ос.ч., Nd(NO₃)₃·5H₂O х.ч., концентрированную фосфорную кислоту H₃PO₄ ($\rho = 1,7$) х.ч. Исходные смеси заданного состава помещали в широкие плоскодонные тигли из кварца или стеклоуглерода и выдерживали при комнатной температуре до прекращения фазовых изменений, что контролировали с помощью рентгенофазового (РФА; дифрактометр HZG 4A, Carl Zeiss, Jena; CuK_α-излучение, Ni-фильтр) и микрокристаллооптического анализа (оптический микроскоп ERGAVAL, Carl Zeiss, Jena). Затем температуру повышали с шагом 25 °C и повторяли наблюдения. Для проведения РФА образующиеся вещества отделяли от маточного раствора (расплава) водой или водно-ацетоновой смесью и сушили на воздухе. При необходимости выделенные соединения идентифицировали с помощью тонкослойной хроматографии согласно [15] и химического анализа. Содержание фосфора определяли колориметрически в виде желтого ванадомолибдофосфатного комплекса [16], неодима – комплексонометрически [17].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ковчур С. Г., Федорова В. А., Гайдук А. П. *Использование редкоземельных элементов для производства цветного стекла*. Минск., 1982.
- [2] Литвин Б. Н., Маслобоев В. А. *Редкоземельные фосфаты*. Л., 1989.
- [3] Mooney R. C. L. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1003.
- [4] Репко В. П., Орловский В. П., Сафонов Г. М. и др. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. **1971**, *7*, № 2. 251.
- [5] Мельников П. П., Комисарова Л. Н., Бутузова Т. А. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. **1981**, *17*, № 11, 2110.
- [6] Hong H. Y.-P. *Acta Crystallogr.* **1974**, *B30*, 468.
- [7] Ilieva D., Kovacheva D., Cole J. M., Gutzow I. *Phosphorus Res. Bull.* **2002**, *13*, 137.
- [8] Bagieu-Beucher M., Tranqui D. *Bull. Soc. franc. Minéral. Cristallogr.* **1970**, *93*, 505.
- [9] Shulz H., Thiemann K.-H., Fenner J. *Mat. Res. Bull.* **1974**, *9*, 1525.
- [10] Селевич А. Ф., Лесникович А. И. *Журн. неорган. химии*. **1994**, *39*, 1386.
- [11] Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. *Phosphorus Res. Bull.* **1999**, *10*, 171.
- [12] Бутузова Т. А., Мельников П. П., Комисарова Л. Н. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. **1982**, *18*, 693.
- [13] Bagieu-Beucher M., Tranqui D. *Bull. Soc. franc. Minéral. Cristallogr.* **1970**, *93*, 505.
- [14] Durif A. *Crystal chemistry of condensed phosphates*. New York, 1995.
- [15] Продан Е. А., Шашкова И. Л., Галкова Т. Н. *Журн. аналит. химии*. **1978**, *33*, № 12, 2304.
- [16] Бабко А. К., Пилипенко А. Т. *Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов*. М., 1974.
- [17] Шарло Г. *Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений*. М., Л., 1966.