

УДК 546.723'185

Е. А. АБРАМОВИЧ<sup>1</sup>, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ<sup>2</sup>,  
А. Ф. СЕЛЕВИЧ<sup>1</sup>

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМЕ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{PO}_3$

<sup>1</sup>*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь*

Изучены химические превращения в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{PO}_3$  в интервале температур 260–400 °С при мольном соотношении  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 10$ . Установлено, что с повышением температуры и/или увеличением продолжительности реакции проявляется тенденция к последовательной кристаллизации фосфатов железа(III) в ряду: циклооктафосфат  $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , дифосфат  $\text{FeNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , гидротрифосфат  $\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$ —II, полифосфат  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ —С. На основании выявленных закономерностей кристаллизации конденсированных фосфатов железа в расплаве полифосфата аммония определены оптимальные условия получения указанных соединений.

Thermal behavior of the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{PO}_3$  within the temperature range of 260–400 °C at the molar ratio  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 10$  has been investigated. It is found that an increase in temperature and/or duration of the reaction cause a consecutive crystallization of iron(III) phosphates in the following order: cyclooctaphosphate  $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , diphosphate  $\text{FeNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , triphosphate  $\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$  (form II) and polyphosphate  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$  (form C). Optimal conditions for obtaining these iron(III) condensed phosphates have been determined.

*Ключевые слова:* двойные конденсированные фосфаты железа–аммония, оксид железа, кристаллизация, термическое взаимодействие.

*Key words:* double iron–ammonium condensed phosphates, iron oxide, crystallization, thermal interaction.

Интерес к конденсированным фосфатам железа обусловлен наличием у этой группы соединений широкого спектра функциональных свойств, что подтверждает большое количество публикаций по их исследованию, в том

числе каталитической активности в органическом синтезе, ионообменных свойств, протонной и катионной проводимости при повышенных температурах и др. [1–4].

Традиционно конденсированные фосфаты железа(III) получают термическим взаимодействием соединений железа(III) с фосфорной кислотой, монофосфатами аммония или щелочных металлов, а также термическим разложением индивидуальных фосфатов. Так были получены дифосфаты  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  и  $\text{FeNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , дигидродифосфат  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ , гидродифосфат  $\text{FeHP}_2\text{O}_7$ , гидротрифосфаты  $\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  (формы I, II), смешанные по аниону двойные дигидротрифосфаты–циклотетрафосфаты  $\text{M}^I\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_4\text{O}_{12})$  ( $\text{M}^I - \text{K, Rb, Cs, NH}_4$ ), циклооктафосфат  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , циклододекафосфат  $\text{Cs}_3\text{Fe}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ , циклотетрафосфат  $\text{Fe}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$  (форма A), циклогексафосфат  $\text{Fe}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$  (форма B), полифосфаты  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$  (формы C, D, E, F) [5–20] и др.

Исследования, проводимые в последние 15–20 лет в НИИ ФХП БГУ, позволили разработать новый способ получения конденсированных фосфатов, заключающийся в использовании в качестве фосфатсодержащего реагента полифосфата аммония  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  (ПФА) [21]. Способ позволяет синтезировать широкий спектр безводных фосфатов металлов различной валентности – как известных, так и новых. Несмотря на то что в исходном фосфатсодержащем соединении анион находится в виде длинноцепочечного полифосфата, метод позволяет получать фосфаты различного строения: моно-, ди-, три-, тетра-, поли- и циклофосфаты, а также смешанные по аниону соединения. К тому же данный метод позволяет синтезировать ряд соединений, которые известными способами получить не удавалось [22–24].

Особый интерес использование ПФА представляет для синтеза двойных конденсированных фосфатов аммония–металла (ДКФА–М), которые, как показали исследования, также проводимые в НИИ ФХП БГУ, являются потенциальными антипиренами полимерных композиций на основе полиамида-6 [25]. Учитывая опыт предыдущих исследований [24, 25], а также результаты формального анализа влияния радиусов одно- и трехзарядных катионов на состав кристаллизующихся двойных конденсированных фосфатов, выполненного с использованием данных [6], мы вправе ожидать образования в ходе термического взаимодействия в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{PO}_3$  не только известных (дифосфаты, трифосфаты), но и новых двойных конденсированных фосфатов железа–аммония (циклооктафосфаты, циклододекафосфаты). В свою очередь, ДКФА–Fe могут быть более эффективными антипиренами полиамида-6, чем ранее изученные ДКФА–M(II) [26].

Цель настоящей работы – изучение общих закономерностей кристаллизации конденсированных фосфатов железа в расплаве ПФА (влияние температуры взаимодействия, времени реакции), а также определение оптимальных условий их получения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали аналитически чистые оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и полифосфат аммония  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  (Exflaim 201, Китай). Исходные смеси с мольным соотношением  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 10$  выдерживали в фарфоровых тиглях при температурах 260, 300, 350, 400 и 600 °С в течение заданного времени. Соотношение реагентов и температурный режим выбраны на основании результатов предыдущих исследований [27, 28]. Мониторинг взаимодействия веществ осуществляли путем периодического отбора проб через заданные промежутки времени и последующим анализом их с помощью визуального микрокристаллооптического (оптический микроскоп ERGAVAL, Carl Zeiss, Германия) и/или рентгенофазового (РФА, дифрактометр HZG 4A,  $\text{CuK}_\alpha$ –излучение, Ni-фильтр) анализа. При необходимости синтезированные фосфаты отмывали от избытка фосфатов аммония и/или полифосфорных кислот водой или водно-ацетоновой (ацетон : вода = 1 : 1) смесью и сушили на воздухе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена схема термического взаимодействия в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{PO}_3$ , отображающая состав кристаллических продуктов реакции при 260, 300, 350, 400 и 600 °С и мольном соотношении реагентов в исходных смесях  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 10$ .

Как следует из данных, представленных на рис. 1, при 260 °С взаимодействие протекает медленно. На протяжении 3 суток в системе присутствуют исходные реагенты, однако спустя сутки начинает формироваться новое соединение, кристаллы которого имеют форму тонких пластинок. По данным РФА, вещество может быть идентифицировано как двойной циклооктафосфат  $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , поскольку его порошкограмма практически идентична таковой для  $\text{Sr}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  [29]. Спустя 72 ч наряду с циклооктафосфатом начинает формироваться гидротрифосфат железа(III)  $\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}\text{--II}$ , который к 95 ч является единственной кристаллической фазой. При нагревании полученной композиции до 600 °С единственной кристаллической фазой становится полифосфат железа(III)  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3\text{--C}$ .

При 300 °С в реакционной массе на первых порах также отмечается присутствие исходных реагентов, однако уже спустя 2 ч начинает формироваться двойной дифосфат аммония–железа  $\text{FeNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Спустя 4 ч в системе отмечается образование кристаллов в виде удлинённых пластинок, принадлежащих двойному гидротрифосфату аммония–железа  $\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}\text{--II}$ . Двойной гидротрифосфат  $\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$  присутствует в реакционной массе в качестве единственной кристаллической фазы более суток, при этом его содержание в смеси проходит через максимум. С течением времени ( $\geq 3$  суток) и/или при увеличении температуры до 600 °С единственной кристаллической фазой в смеси является полифосфат железа(III)  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3\text{--C}$ .

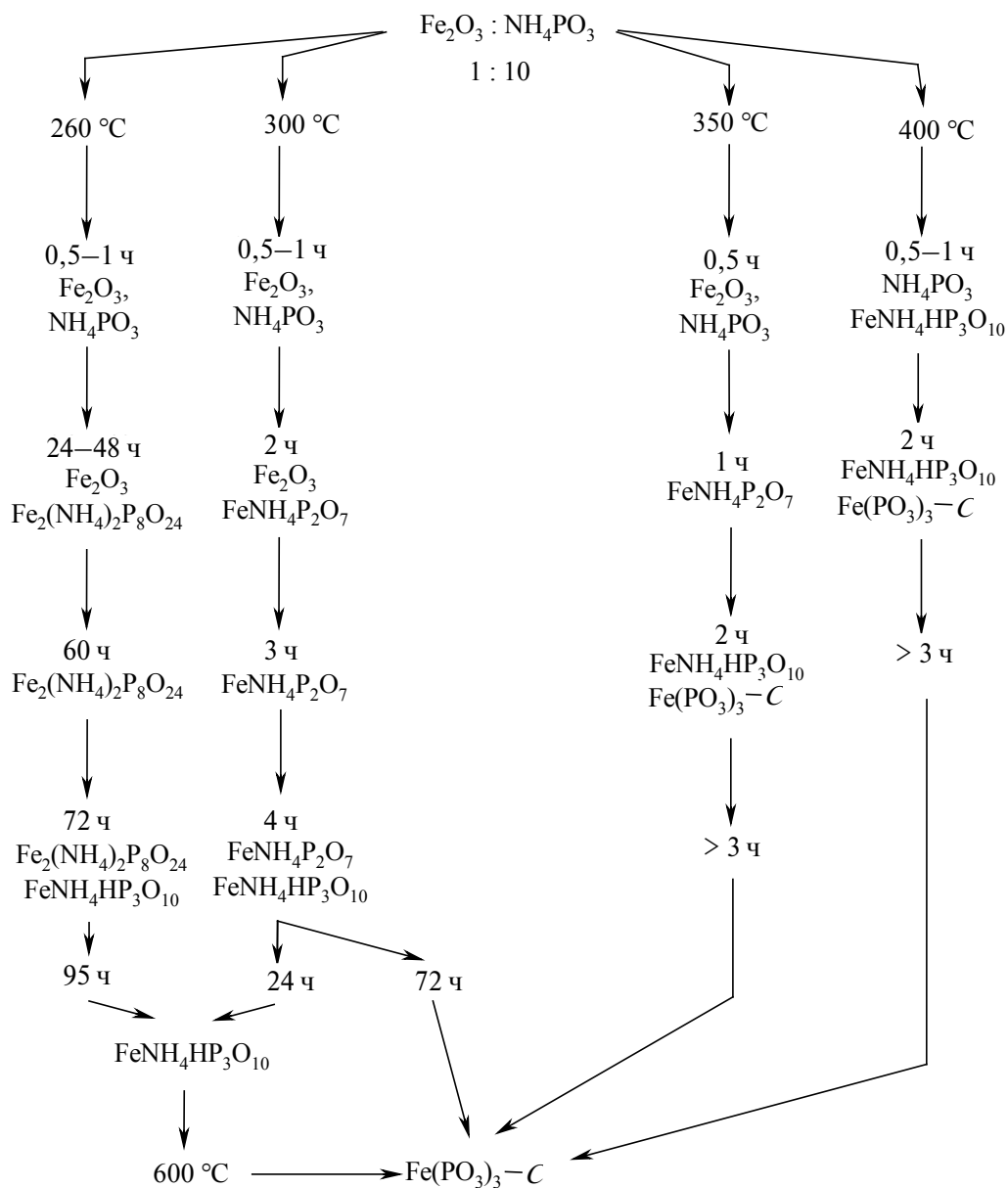


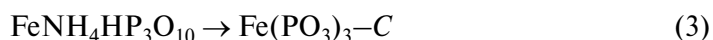
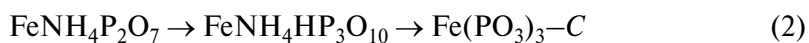
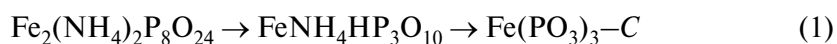
Рис. 1. Состав кристаллических продуктов взаимодействия  
в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{PO}_3$

При 350 °C взаимодействие протекает существенно быстрее, чем при 300 °C: в смеси, выдержанной при этой температуре 1 ч, исходные реагенты не обнаруживаются. При этом единственной кристаллической фазой яв-

ляется  $\text{FeNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Его содержание проходит через максимум, а спустя 1,5–2 ч в смеси формируется гидротрифосфат  $\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$  и далее полифосфат  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3\text{--C}$ , который остается в дальнейшем единственной стабильной фазой.

При 400 °С взаимодействие протекает очень быстро: уже на начальном этапе менее чем за 1 ч начинает формироваться гидротрифосфат  $\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$ . Через 2 ч наряду с гидротрифосфатом формируется и полифосфат железа(III)  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3\text{--C}$ . При 400 °С образование дифосфата  $\text{FeNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$  не было установлено.

Таким образом, учитывая влияние температуры, последовательность кристаллизации фосфатов железа в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{PO}_3$  можно представить следующими схемами, соответствующими температурам 260 °С (1), 300 и 350 °С (2), 400 °С (3):



Как следует из приведенных схем, повышение температуры не только ускоряет взаимодействие в системе, но и существенно влияет на состав кристаллизующихся двойных конденсированных фосфатов аммония–железа на начальной стадии реакции. Так, при 260 °С первым кристаллизуется циклооктафосфат  $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , при 300 и 350 °С – дифосфат  $\text{FeNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , при 400 °С – трифосфат  $\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$ . В то же время во всех случаях взаимодействие продолжается образованием трифосфата  $\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$  и завершается кристаллизацией среднего полифосфата  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3\text{--C}$ . Полученные данные о термическом взаимодействии в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{PO}_3$  позволили предложить оптимальные условия синтеза конденсированных фосфатов железа в реакциях с участием ПФА (см. таблицу).

#### Условия получения фосфатов железа в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{PO}_3$

Соединение	Соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{PO}_3$	Температура, °С	Время, ч
$\text{FeNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1 : 10	350	0,5–1
$\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}\text{--II}$	1 : 10	300	24
$\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	1 : 10	260	60
$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3\text{--C}$	1 : 10	350	3–4

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение взаимодействия оксида железа(III) с полифосфатом аммония позволило установить, что с повышением температуры в интервале 260–400 °С и/или увеличением продолжительности реакции проявляется тенденция к последовательной кристаллизации фосфатов железа(III) в ряду: циклооктафосфат  $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , дифосфат  $\text{FeNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , гидротрифосфат  $\text{FeNH}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$ –II, полифосфат  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ –С. Выявленные закономерности кристаллизации конденсированных фосфатов железа в реакциях с ПФА позволили определить оптимальные условия получения двойных конденсированных фосфатов железа–аммония заданного состава.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Кузьменков М. И., Печковский В. В., Плышевский С. В. Химия и технология метафосфатов. Минск, 1982.
2. Cheetham A. K., Férey G., Loiseau T. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. Vol. 38. P. 3268–3292.
3. Hartmann M., Kevan L. // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99, № 3. P. 635–663.
4. Vitins G., Kanep Z., Vitins A. [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* 2000. Vol. 4. P. 146–152.
5. Красников В. В., Констант З. А., Фундаменский В. С. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1983. Т. 19, № 8. С. 1373–1378.
6. Грунце И., Чудинова Н. Н., Грунце Х. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1989. Т. 25, № 6. С. 886–899.
7. D'Yvoire F. F. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962. P. 1224–1236.
8. Averbuch M. T., Guitel J. C. // *Acta Cryst.* 1977. В 33. P. 1613–1615.
9. Селевич К. А., Ивашкевич Л. С., Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // *Журн. неорган. химии.* 2007. Vol. 52, № 7. P. 1203–1208.
10. Zhou W., He W., Zhang X. [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. Vol. 54, № 7. P. 2073–2076.
11. Ando J., Frazier A. W., Lehr J. R. // *J. Agr. Food. Chem.* 1968. Vol. 16, № 4. P. 691–697.
12. Baies R., Pralong V., Caignaert V. [et al.] // *Materials Res. Bull.* 2006. Vol. 41. P. 1170–1177.
13. Melnikov P., Guirardi A. L., Secco M. A. C., Nogueira de Aguiar E. // *J. Therm. Anal. Cal.* 2008. Vol. 94, № 1. P. 163–167.
14. Грунце И., Чудинова Н. Н., Палкина К. К. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1984. Т. 20, № 6. С. 1053–1055.
15. Грунце И., Хильмер В., Чудинова Н. Н., Грунце Х. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1984. Т. 20, № 2. С. 287–291.

16. *Lutsko V., Johansson G.* // Acta Chem. Scandinavica. 1984. А 38. Р. 663–669.
17. *Чудинова Н. Н.* Химия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М. : Ин-т общей и неорганической химии АН СССР, 1979.
18. *Elbouaanani L. K., Malaman B., Gerardin R., Ijjaali M.* // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 163. Р. 412–420.
19. *Мурашова Е. В., Чудинова Н. Н.* // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44, № 12. С. 1966–1969.
20. *Грунце И., Чудинова Н. Н., Палкина К. К.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19, № 11. С. 1943–1945.
21. *Селевич А. Ф., Левчик Г. Ф., Левчик С. В., Лесникович А. И.* Заявка Беларуси № 260А // Афішыйны бюлетэнь. 1994. № 3. С. 15.
22. *Selevich A. F., Levchik S. V., Lyakhov A. S.* [et al.] // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 125. Р. 43–46.
23. *Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Khurs K. I.* [et al.] // Phosphorus Res. Bull. 2002. Vol. 13. Р. 227–230.
24. *Selevich A. F., Grushevich E. V., Ivashkevich L. S.* [et al.] // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. Р. 228–233.
25. *Levchik G. F., Levchik S. V., Selevich A. F.* [et al.] // Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence. Cambridge (UK) : Royal Chem. Soc., 1998. Р. 280–289.
26. *Балабанович А. И., Лесникович А. И., Селевич А. Ф.* // Заявка на выдачу патента РБ на изобретение а20120476 от 29.03.2012.
27. *Абрамович Е. А., Лесникович А. И., Селевич А. Ф.* // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2009. Вып. 5. С. 67–70.
28. *Абрамович Е. А., Лесникович А. И., Селевич А. Ф.* // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2011. Вып. 7. С. 9–13.
29. *Грунце И., Чудинова Н. Н.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24, № 6. С. 988–993.

Поступила в редакцию 09.04.2012.