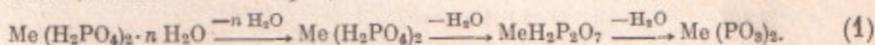


Л. Н. ЩЕГРОВ

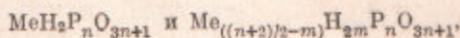
**ОСОБЕННОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ ОДНОЗАМЕЩЕННЫХ  
ОРТОФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ  
НА ПРИМЕРЕ  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

(Представлено академиком И. В. Таланцевым 15 VI 1970)

Еще относительно недавно представления о химизме процессов термической дегидратации однозамещенных ортофосфатов щелочноземельных металлов ограничивались, по данным авторов (<sup>1-3</sup>), изложением следующей общей схемы этого процесса



Работы (<sup>4-9</sup>), выполненные с использованием современных физико-химических методов исследования, убедительно свидетельствуют о значительно большей сложности и многостадийности этих процессов. Так, авторы (<sup>5</sup>) считают, в частности, что образующийся при дегидратации  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кислый пирофосфат  $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , переходит вначале в гидрат тетраметафосфата  $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , превращающийся затем в безводный  $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ . Более детальная картина подобных процессов была выявлена в работах (<sup>6-9</sup>), в которых было установлено, что процесс обезвоживания  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  представляет собой совокупность реакций образования конденсированных фосфатов различной степени полимеризации, состав которых предложено выражать формулами



где  $n = 1, 2, 3, \dots, m = 1 \div 0$ .

Целью данной работы было дальнейшее развитие представлений о химизме дегидратации однозамещенных ортофосфатов щелочноземельных металлов на примере  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Обезвоживание  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  описано в единственной работе (<sup>10</sup>). Схема этого процесса совпадает со схемой (1), на конечной стадии которой образуются безводные  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификации метафосфата стронция (<sup>11</sup>).

На рис. 1 представлены результаты дериватографического и хроматографического исследований  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , синтезированного по методу (<sup>11</sup>) \* и тщательно отмытого от  $\text{H}_3\text{PO}_4$  безводным ацетоном. На кривой ДТА в области температур 215—440° имеется большой эндотермический эффект, состоящий не менее чем из трех накладывающихся друг на друга эффектов с минимумами при 250, 370 и 420°. Их природа, как будет показано ниже, довольно сложна.

Так, в области первого эффекта с минимумом при 250°, исходный  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  теряет одностадийно около 1,5 молей  $\text{H}_2\text{O}$ . В составе продукта дегидратации, полученного при 280°, появляются пирофосфатный и триполифосфатный анионы (присутствующие, согласно рисунку, наряду с ортофосфатным анионом). Данные рентенофазового анализа этого образца показывают полное совпадение полученной дебаграммы с известной для  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)$  (<sup>12</sup>).

\* Синтез  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  выполнен В. Н. Скроботун.

Между тем визуально было установлено, что этот образец, дегидратированный при  $280^\circ$ , представлял собой после охлаждения влажную слипшуюся массу (согласно термогравиметрическим данным, возможность сорбции охлаждающимся образцом ранее выделившейся воды исключена). Так, сухая индикаторная бумажка моментально краснела при помещении на нее этого влажного продукта, что свидетельствовало о присутствии в нем свободной кислоты. Эти данные подтвердились результатами анализа ацетоновой вытяжки образца, дегидратированного

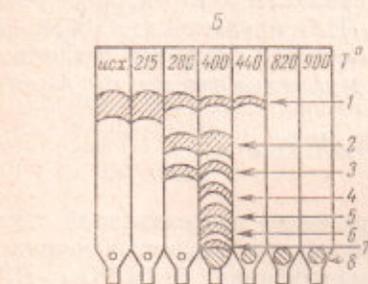
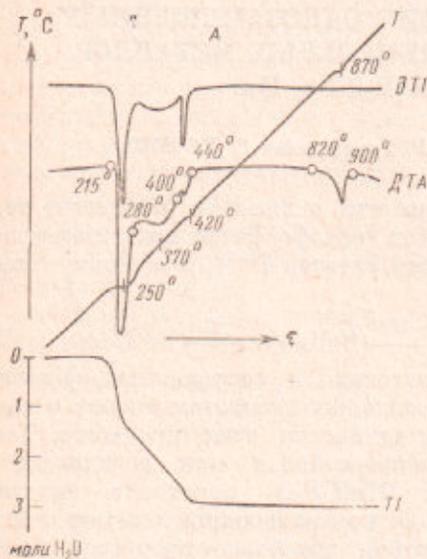


Рис. 1. Дериватограмма (А) и хроматограммы (Б)  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и продуктов его дегидратации.  $T$  — простая запись температуры ( $^\circ\text{C}$ );  $DTA$  — запись дифференциальной термодины;  $TG$  — кривая потери веса образца (моли  $\text{H}_2\text{O}$ );  $\partial TG$  — производная изменения веса; 0 — точки отбора проб. Хроматограммы линейных полифосфатов: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 — орто-, пиро-, триполи-, тетраполи-, пентаполи-, гексаполи-, гептаполифосфат и старт соответственно

двойного суперфосфата, основной частью которого является, как известно,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Согласно данным рисунка, широкий и размытый эндотермический эффект, наблюдающийся в интервале  $280$ — $400^\circ$ , сопровождается потерей еще одного моля воды. Состав образовавшегося при  $400^\circ$  продукта дегидратации резко усложняется. Этот образец по результатам хроматографического анализа содержит 7 фосфатных анионов, начиная с орто- и кон-

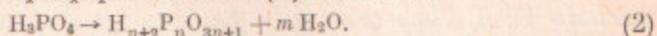
при  $280^\circ$  (предварительными опытами было установлено, что полифосфаты щелочноземельных металлов в ацетоновую вытяжку не переходят). Оказалось, что в составе этого образца содержится около 17% свободной фосфорной кислоты (в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Безусловно, выделение таких значительных количеств фосфорной кислоты при дегидратации исходного  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  должно было бы сопровождаться увеличением электропроводности образца. Поэтому был поставлен эксперимент по одновременному получению кривых  $DTA$  и электропроводности  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с помощью пирометра НТР-64. Обнаружено, что в области температур  $240$ — $270^\circ$  электропроводность образца резко возрастает, а при дальнейшем повышении температуры постепенно уменьшается.

Все это убедительно свидетельствует о том, что наряду с основной реакцией дегидратации  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по схеме (1) в действительности имеет место и побочно протекающая реакция с выделением свободной фосфорной кислоты и, по-видимому, фосфатов стронция большей степени замещенности, чем исходный однозамещенный фосфат. Не исключена также возможность образования при этом и окиси стронция. Однако экспериментальным путем однозначно обнаружить присутствие этих соединений в промежуточных продуктах дегидратации  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не представилось возможным.

Следует отметить, что выделение свободной фосфорной кислоты было нами отмечено и при дегидратации

чая гептаполифосфатным анионом. При этом часть полифосфатов не поднимается со старта. Наиболее убедительным объяснением этого явления может служить полимеризация выделившейся ранее фосфорной кислоты, происходящая в условиях термографирования при температурах выше  $260^{\circ}$  с образованием полифосфорных кислот <sup>(13)</sup> по схеме:



Чрезвычайно размытые и имеющие малую интенсивность пики на дебаеграммах образца, полученного при  $400^{\circ}$ , совпадают с основными пиками, известными для  $\beta\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$  <sup>(12)</sup>. Пиков, соответствующих  $\gamma\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$ , на дебаеграммах этого и остальных образцов обнаружено не было.

Следующий эндотермический эффект, наблюдающийся на кривой ДТА в относительно узком интервале температур ( $400\text{--}440^{\circ}$ ) сопровождается, как это свидетельствует производная потеря веса  $\partial \text{TГ}$ , весьма интенсивным уменьшением веса образца (около 0,5 моля  $\text{H}_2\text{O}$ ). Однако такое резкое уменьшение веса не отмечается на кривой ДТА соответствующим эндотермическим эффектом. По-видимому, это следует объяснить тем, что наряду с дегидратацией образца, обусловливающей эндотермичность эффекта, в интервале  $400\text{--}440^{\circ}$  происходит взаимодействие образовавшихся полифосфорных кислот с фосфатами (или окисью) стронция, сопровождающееся экзотермическим эффектом. Тогда небольшой эндотермический эффект, зафиксированный на рисунке в интервале  $400\text{--}440^{\circ}$  будет являться суммарным эффектом процессов дегидратации и взаимодействия между промежуточными и побочными продуктами дегидратации  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (подобное явление было обнаружено при дегидратации  $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  <sup>(14)</sup>).

Что такое взаимодействие действительно происходит, подтверждают данные метода восходящей хроматографии на бумаге (рис. 1Б). Так, состав продукта, полученного при  $440^{\circ}$ , намного проще, чем состав образца при  $400^{\circ}$ . Пики дебаеграмм продукта, дегидратированного при  $440^{\circ}$ , соответствуют, как и у предыдущего образца,  $\beta\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$ , но становятся менее размытыми и более интенсивными.

Дальнейший нагрев образца с  $440$  до  $820^{\circ}$  приводит в этом широком интервале температур к незначительным потерям веса (частичное испарение  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и переходу всех оставшихся в составе образца линейных полифосфатов в циклические метафосфаты высокой степени полимеризации, практически не поднимающиеся со старта хроматограммы.

Эндотермический эффект, имеющий место в интервале  $840\text{--}900^{\circ}$  сопровождается, по данным рентгенофазового анализа, необратимое полиморфное превращение кристаллического  $\beta\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$  в  $\alpha\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$ .

Путем измерения площадей пиков, образуемых кривой ДТА, была произведена по способу <sup>(15)</sup> сравнительная оценка теплоты процесса дегидратации  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и полиморфного превращения безводного продукта обжига. Так, суммарная величина теплоты образования  $\beta\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$  из  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (интервал температур  $490\text{--}710^{\circ}$  К) составила по нашим экспериментальным данным  $148,7 \pm 12,4$  ккал/моль, а теплота необратимого полиморфного превращения  $\beta\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$  в  $\alpha\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$  соответствовала  $3,7 \pm 0,3$  ккал/моль. В качестве эталонов сравнения служили площади пиков кривых ДТА, полученных в идентичных условиях при переходе  $\beta$ - в  $\alpha$ -модификацию химически чистых  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . За величины теплот этих фазовых превращений указанных солей были приняты по данным <sup>(16)</sup> значения  $14,6$  ккал/моль,  $1,94$  ккал/моль и  $2,45$  ккал/моль, соответственно.

По-видимому, существенную роль в усложнении процесса дегидратации  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  играет состояние воды в исходном и промежуточных объектах исследования. Так, и-к. спектр исходного  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в области валентных колебаний ОН-групп характеризуется, в частности, наличием широкой интенсивной полосы поглощения с максимумами при

3096 и 2903  $\text{см}^{-1}$ . Существование этой полосы с максимумами, значительно смещенными в низкочастотную область спектра, свидетельствует о том, что протоны воды, входящей в состав  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , участвуют в образовании водородной связи. Оценка ее энергии была произведена с использованием эмпирического уравнения  $\Delta\nu/\nu_0 = -\rho z/D$ , предложенного Н. Д. Соколовым<sup>(17)</sup>. Вычисленные в данной работе при  $\nu_0 = 3700 \text{ см}^{-1}$  значения энергии водородной связи довольно значительны (11,2 и 12,7 ккал/связь), что позволяет отнести их к типу внутримолекулярных водородных связей.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова  
Минск

Поступило  
12 VI 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Вызго, М. Г. Саибова, Докл. АН УзбССР, № 3, 28 (1959). <sup>2</sup> О. С. Новикова, Н. А. Парпиев и др., Докл. АН УзбССР, № 6, 27 (1961). <sup>3</sup> J. E. Lion, T. H. Fox, J. W. Lyons, Am. Ceram. Soc. Bull., 45, 1078 (1966). <sup>4</sup> А. Б. Бектуров, Д. З. Серазетдинов, и др., ЖНХ, 12, 9, 2355 (1967). <sup>5</sup> Л. Б. Хорошавин, В. М. Устьянцев и др., Неорганические материалы, 5, 9, 1566 (1969). <sup>6</sup> S. O. Ohashi, J. R. V. Wazer, J. Am. Chem. Soc., 81, 830 (1959). <sup>7</sup> E. Thilo, J. Grunze, Zs. anorg. Chem., 290, 5—6, 209 (1957). <sup>8</sup> В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман, ЖНХ, 14, 1, 53 (1969). <sup>9</sup> Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, ЖПХ, 43, 1, 10 (1970). <sup>10</sup> R. C. Ropp, M. A. Aia et al., Anal. Chem., 31, 1163 (1959). <sup>11</sup> H. V. Tartar, J. R. Loran, J. Am. Chem. Soc., 51, 1091 (1929). <sup>12</sup> X-Ray Powder Data File, 2, Philadelphia, 1960, p. 744. <sup>13</sup> Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко, ЖПХ, 43, 5, 990 (1970). <sup>14</sup> Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, Неорганические материалы, 6, 2, 276 (1970). <sup>15</sup> Л. Г. Берг, Введение в термографию. «Наука», 1969. <sup>16</sup> Справочник химика, 1, М.—Л., 1966, стр. 774. <sup>17</sup> Н. Д. Соколов, УФН, 57, 2, 205 (1955).