пирофосфатов и метафосфатов кобальта, никеля, магния, кальция, стронция и бария из их двузамещенных и однозамещенных ортофосфатов.

Установлено, что процесс дегидратации перечисленных выше фосфорнокислых солей происходит ступенчато и представляет собой совокупность реакций образования конденсированных фосфатов различной степени полимеризации, зависящей, в частности от состава исходной соли, температуры и продолжительности обжига. Их состав предложено выражать общей формулой типа:

$$Me_{\frac{n+2}{2}-m} H_{2m} P_n O_{3n+1},$$

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

С помощью методов инфракрасной спектроскопии и протонного магнитного резонанса установлена существенная роль молекул воды в процессах термической перестройки структуры фосфатов двухвалентных металлов. Показано, что вода в исходных фосфатах находится в различном энергетическом состоянии. Произведена оценка энергий водородной связи.

По данным метода количественной термографии определены значения величин тепловых эффектов дегидратации и теплот фазовых превращений индивидуальных фосфатов.

Изучен химизм дегидратации простого и двойного суперфосфатов. Установлено, в частности, что водорастворимая форма суперфосфата, высушенного при температуре около 200°, состоит из линейных орто-, пиро-, триполи- и тетраполифосфатных анионов с примесью небольшого количества циклического аниона.

Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, А. Г. Рядченко

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ $Mn\,NH_4PO_4 \cdot H_2O$

В последние годы повысился интерес к способам получения и изучению свойств аммонийных фосфатов двух и трехвалентных металлов в связи с использованием их в различных областях новой техники.

В данной работе приводятся результаты изучения термической устойчивости синтезированного кристаллогидрата аммонийного фосфата марганца.

Данные дериватографического исследования показали, что удаление воды и аммиака из $Mn\,NH_4PO_4 \cdot H_2O$ протекает в несколько этапов.

На термограмме марганецаммонийфосфата (скорость нагрева образца 3,4 град/мин) в области температур 120—480°C

наблюдаются глубокий эндотермический эффект, состоящий из двух накладывающихся друг на друга эффектов с минимумами при температурах 265 и 285°С, и несколько экзотермических эффектов, природа которых уточняется в настоящее время.

Установлено, что удаление воды и аммиака осуществляется одновременно лишь до 340°С. Так, при температуре 260°С из аммонийного фосфата марганца удаляется около 0,2 моля аммиака и 0,8 моля воды, при 290°С — 0,5 и 1,2 моля соответственно. При 400°С удаление всей воды полностью заканчивается, в то время как выделение остального количества аммиака (0,3 моля) происходит в интервале температур 400—480°С.

Согласно данным хроматографического анализа (были использованы методы восходящей бумажной хроматографии и катионного обмена) в области названных выше эффектов образуются конденсированные фосфаты марганца различной степени полимеризации, идентификация которых осуществляется в настоящее время с привлечением метода инфракрасной спектроскопии.

Рентгенографические исследования показали, что продукты дегидратации аммонийного фосфата марганца до 260°С и выше 480°С кристаллические, остальные же промежуточные продукты обжига $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ аморфные.