

А.И.ВОЛКОВ, канд.хим.наук,  
 О.Н.КОМШИЛОВА, канд.хим.наук, доц.,  
 Г.И.НОВИКОВ, докт.хим.наук, проф.,  
 В.Н.ЯГЛОВ, канд.техн.наук, доц.  
 (БТИ)

## ДЕГИДРАТАЦИЯ ДИГИДРООРТОФОСФАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ II А ПОДГРУППЫ

Опубликовано значительное число работ, посвященных исследованию дигидроортофосфатов двухвалентных металлов. Однако имеется большое число противоречивых данных [1–8] относительно продуктов дегидратации однозамещенных ортофосфатов элементов II А подгруппы.

В условиях динамического нагревания сравнительно менее изучены кислые ортофосфаты бериллия. Исследование гидратации безводной соли и дегидратации кристаллогидрата  $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  проведено в работе [1]. Установлено, что от 0 до 20°C устойчив моногидрат дигидрофосфата бериллия. Безводная кислая соль начинает дегидратировать под давлением менее 1 мм рт.ст. При 20°C моногидрат устойчив под давлением паров воды от 1,4 до 4,3 мм рт.ст. Если же это давление превышает 4,3 мм рт.ст, то начинается процесс растворения соли в конституционной воде.

Дегидратация моногидрата  $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  начинается при 30–50°C и заканчивается при 550°C. Соединение, образующееся при 220–400°C, рентгеноаморфно. Конечным продуктом дегидратации является метафосфат бериллия, существующий в нескольких кристаллических модификациях.

При дегидратации на воздухе кристаллогидрата дигидроортофосфата магния образуется смесь конденсированных фосфатов [2–4]. Судя по результатам этих работ, можно сделать вывод, что термическое разложение  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в неравновесных условиях протекает с образованием различных полифосфатов в качестве промежуточных продуктов. Конечным продуктом дегидратации является тетраметафосфат магния. Исследованные фазовые превращения соли в неравновесных условиях необратимы [3].

Наиболее полно комплексным методом изучен процесс дегидратации дигидроортофосфата кальция [5–7]. Полученные нами в равновесных условиях экспериментальные данные приведены в работе [9].

Процесс дегидратации  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  протекает аналогично процессу обезвоживания  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Результаты дериватографического и хро-

матографического анализов представлены в работе [8]. Судя по кривым ДТА, в области температур 215–430°C наблюдаются три эндоэффекта с минимумами при 250, 370 и 420°C. Потери 1,5 моль воды  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  отвечает первый эндоэффект. В составе продукта дегидратации, полученного при 280°C, отмечены пирофосфатный и триполифосфатные ионы. По данным рентгенофазового анализа, при 350–370°C образец представляет собой  $\text{SrH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Эндотермический эффект на кривой ДТА (400–440°C) сопровождается интенсивным уменьшением веса образца (около 0,5 моль  $\text{H}_2\text{O}$ ). Дальнейший нагрев до 820°C сопровождается незначительными потерями веса. При этом линейные фосфаты переходят в циклические, и, наконец, эндотермический эффект в интервале 840–900°C отвечает необратимому полиморфному превращению кристаллического  $\beta = \text{Sr}(\text{PO}_3)_2$  в  $\alpha = \text{Sr}(\text{PO}_3)_2$  с тепловым эффектом  $3,7 \pm 0,3$  ккал·моль<sup>-1</sup>.

Дигидроортофосфат бария теряет две молекулы кристаллогидратной воды при нагревании до 180–220°C. При дальнейшем нагревании образуется высокотемпературный полифосфат бария. Отметим, что при дегидратации  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  не наблюдалось появления метафосфатов, которые образовывались при обезвоживании дигидроортофосфатов кальция и были заметны в промежуточных продуктах дегидратации дигидроортофосфата стронция. По данным хроматографического анализа, в продуктах дегидратации присутствуют только полифосфаты.

Тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нульманометром нами изучены в равновесных условиях процессы термического разложения дигидроортофосфатов магния, кальция, стронция и бария, определены термодинамические характеристики, схемы и типы процессов дегидратации.

На рис. 1 приведены барограммы разложения (1, 2, 3)  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его дегидратации. Участки а и б барограмм соответствуют удалению адсорбированной влаги. Ее количество составляет 1,0–1,2 моль  $\text{H}_2\text{O}$  в расчете на 1 моль исходной соли. Первая ступень дегидратации (участок в) реализуется около 100°C с одновременным удалением 2 моль кристаллогидратной воды.

По результатам физико-химических анализов установлено, что продуктом дегидратации на

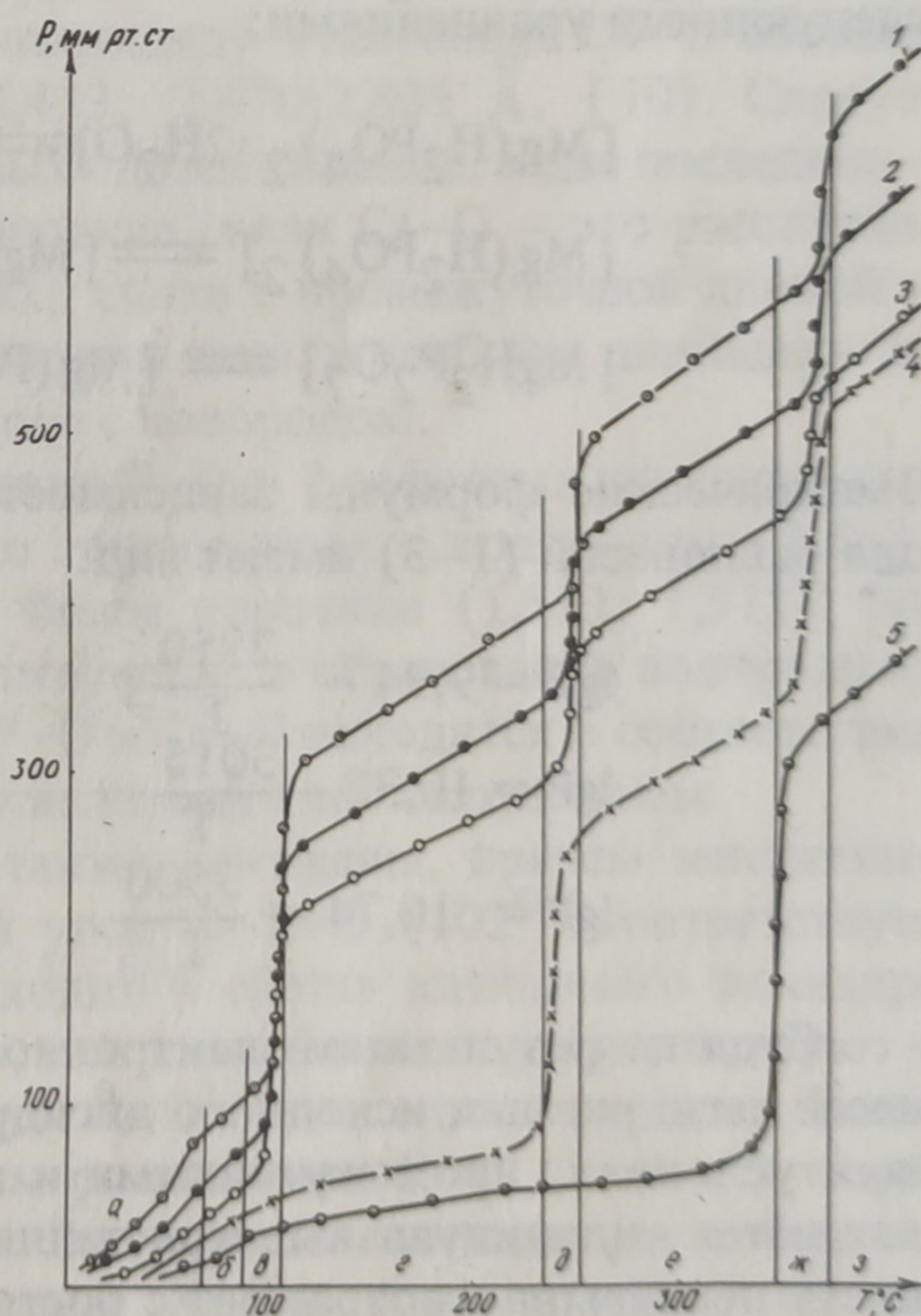
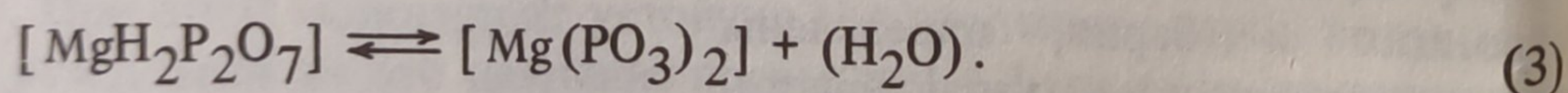
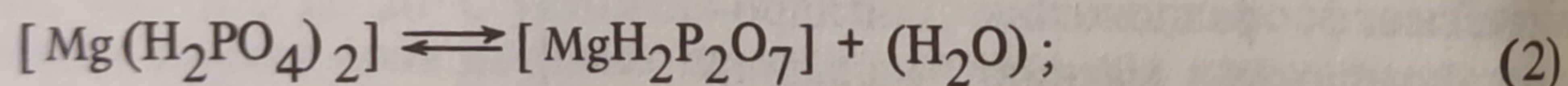
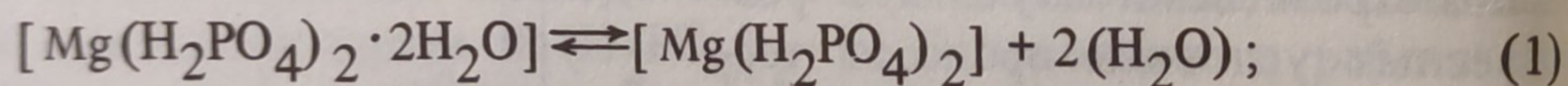


Рис. 1. Программы дегидратации дигидрофосфата магния.

данной ступени является кристаллический дигидроортофосфат магния, который устойчив до 220°C. Соединение, полученное в равновесных условиях при 120°C, было дополнительно исследовано тензиметрически. На полученной барограмме разложения этого соединения (4) отсутствует лишь первая ступень дегидратации. Экспоненциальные зависимости на участках в и д совпадают с экспонентами для исходного дигидрата. Это служит подтверждением того, что первым промежуточным продуктом дегидратации  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  является  $Mg(H_2PO_4)_2$ . На второй ступени дегидратации (участок д) удаляется 1 моль  $H_2O$ . Полученный продукт, представляющий собой дигидропирофосфат магния, устойчив в интервале температур 250–320°C. Продукт второй ступени дегидратации был синтезирован в равновесных условиях путем обезвоживания исходной соли при 270°C и подвергнут исследованию тензиметрическим методом. Дегидратация полученной соли протекает в одну ступень (кривая 5, участок ж), которая совпадает с аналогичными участками кривых дегидратации дигидрата и дигидроортофосфата магния.

Таким образом, промежуточным продуктом дегидратации  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  на второй ступени является кристаллический  $MgH_2P_2O_7$ . Участок ж соответствует третьей ступени дегидратации, на которой так же, как и на второй, выделяется 1 моль  $H_2O$ . Конечным продуктом дегидратации является тетраметафосфат магния.

На основании полученных экспериментальных данных процесс дегидратации  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в равновесных условиях можно описать по ступеням следующими уравнениями:



Эмпирические формулы зависимости давления пара воды от температуры для равновесий (1–3) имеют вид:

$$\lg P = 9,94 - \frac{2350}{T}; \quad (4)$$

$$\lg P = 10,32 - \frac{3015}{T} \quad (5)$$

$$\lg P = 10,74 - \frac{3500}{T}. \quad (6)$$

Судя по результатам электронно-микроскопических исследований в процессе дегидратации исходного дигидрата дигидрофосфата магния в равновесных условиях, промежуточными и конечными продуктами обезвоживания являются индивидуальные кристаллические соединения. Причем их дисперсность непрерывно возрастает с ростом температуры дегидратации. Одновременно возрастает и плотность образующихся продуктов для  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  – 2,19 г/см<sup>3</sup>;  $Mg(H_2PO_4)_2$  – 2,4 и  $Mg(PO_3)_2$  – 2,718 г/см<sup>3</sup>.

На полученных снимках кристаллы исходного дигидрата однозамещенного фосфата магния представляют собой довольно крупные конгломераты. В процессе удаления 2 моль гидратной воды происходит перекристаллизация соли. Причем размеры вновь образовавшихся кристаллов значительно меньше исходных. Наиболее мелкие кристаллы характерны для  $Mg(PO_3)_2$ . Этот процесс последовательного дробления кристаллов в процессе их дегидратации в равновесных условиях является, по-видимому, общей тенденцией.

Детальное изучение в равновесных условиях процесса дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ , выполненное нами с использованием комплекса физико-химических методов, приведено в работе [9].

В связи с этим остановимся на взаимосвязи кристаллической структуры дигидроортофосфата кальция с химизмом процесса его термической дегидратации.

Как известно [10, 11], структура  $Ca(H_2PO_4)_2$  представляет собой плоские и гофрированные образования с повторяющейся элементарной ячейкой в цепи  $Ca...P-O-H...P-O$ . Цепи в свою очередь соединены связью  $Ca...O$ , с одной стороны, и водородной связью  $O-H...O$  — с другой. Водородная связь существует также в плоскости слоя.

Следовательно, отличительной особенностью структуры  $Ca(H_2PO_4)_2$  являются ионы  $H_2PO_4^{-1}$ , которые связаны в бесконечные цепи водородными связями, а также пары ионов  $H_2PO_4^{-1}$ , соединенные в димеры также посредством водородной связи. Ион  $Ca^{++}$  окружен восемью атомами кислорода, образуя приближенно пятиугольную бипирамиду. Расстояние  $Ca-O$  соответственно равно 2,345; 2,379; 2,426; 2,433; 2,670; 2,831 А. [10]. Следует отметить, что первые шесть из отмеченных связей сильные, а две последние — более слабые. Кроме того, наиболее короткие связи  $Ca-O$  — это расстояние от  $Ca^{++}$  до кислорода в соседних цепях; связи с промежуточной длиной — расстояние от  $Ca^{++}$  до кислорода в плоскости цепи, и наиболее длинные — от  $Ca^{++}$  до кислорода, ковалентно связанного с водородом.

Аналогично самые длинные расстояния  $P-O$  в фосфатных группах — это расстояния до кислородов, ковалентно соединенных с водородом (1,563; 1,576). Два других расстояния  $P-O$  — более короткие (1,513; 1,512), так как это расстояние до кислородов, участвующих в образовании водородных связей. Таким образом, длины связей  $P-O$  и  $Ca-O$  находятся в соответствии с прочностью взаимодействия каждого кислорода с его окружением.

Углы  $O-P-O$  фосфатной группы также искажены, причем искажения эти неравномерны. Так, самый малый угол  $O-P-O$  ( $102^\circ$ ) соответствует грани  $O-O$  тетраэдра  $PO_4$ , которая входит в состав катионного полиэдра  $CaO_8$ . Другой угол  $O-P-O$  ( $103^\circ$ ) мал, так как оба кислорода участвуют в образовании водородной связи. Обе связи  $P-O$  в этом случае длинные. Большие углы  $O-P-O$  соответствуют малым расстояниям  $P-O$ . Однако в тетраэдре не отмечено равных углов  $O-P-O$ . Это связано, очевидно, с особенностями локального окружения кислородов. Кроме того, в одной группе  $H_2PO_4^{-1}$  (1) одна грань  $O-O$  скоординирована ионом кальция, а в другой группе  $H_2PO_4^{-1}$  (2) ни одна из граней не входит в состав катионного полиэдра.

В соответствии с этим положение атомов водорода, а следовательно, и длина водородных связей, будут различны. В случае группы  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  (1) оба атома водорода образуют очень короткие водородные связи, соответственно равные 2,434 и 2,423 Å. Посредством этих водородных связей группы  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  (2) объединяются в цепи. Таким образом, местонахождение этих протонов, образующих водородную связь, может быть описано симметричной потенциальной кривой с двумя минимумами и низким центральным барьером. Асимметричное распределение двух минимумов на потенциальной кривой наблюдается для расстояний O...O, больших 2,54 Å [12].

Для выяснения природы коротких водородных связей был снят ИК-спектр  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Частота колебаний группы OH при очень коротких водородных связях (2,45 Å) лежит в области 600–1500  $\text{cm}^{-1}$  [13]. Полосы при 3450 и 3320  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют водородной связи с длиной 2,82 Å; полоса же при 2950  $\text{cm}^{-1}$  может характеризовать водородную связь  $\sim 2,6$  Å. Наличие большого числа ионов, соответствующих колебаниям фосфатных групп, затрудняет четкое соотношение полосы, отвечающей короткой H-связи. Однако расчет [10] показывает, что для коротких водородных связей кривая потенциальной энергии представляет собой два симметричных минимума с небольшим центральным барьером и расстояниями от центра симметрии до минимумов порядка 0,11–0,15 Å.

В случае же группы  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  (2) водородные связи более длинные (2,81; 2,68 Å) и их проявление можно отметить на ИК-спектре  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . В этом случае речь может идти о наличии потенциальной кривой с двумя асимметрично расположенными минимумами. Таким образом, группы  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  (1) связаны посредством длинной водородной связи в димеры, а группы  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  (2) посредством коротких водородных связей — в полимерные цепи. Наличие таких ди-, три- и полимерных ионов отмечается в растворах фосфорной кислоты и ее солей.

С другой стороны, столь различные по прочности водородные связи должны быть связаны с процессом термического разложения  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . При подведении энергии извне в первую очередь должны разрываться длинные H-связи и только при повышенной температуре — более короткие.

Следовательно, процесс дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  должен быть ступенчатым, что подтверждается экспериментально. Очевидно, определенный вклад в процесс ступенчатой дегидратации вносит и асимметричное окружение иона кальция (пятиугольная бипирамида при координационном числе кальция, равном 8).

Сравнение параметров кристаллических ячеек дигидроортофосфатов кальция, стронция и бария указывает на то, что соли стронция и бария структурно связаны между собой, но не связаны с солью кальция. Поэтому процесс термической дегидратации этих солей должен иметь несколько иные закономерности, чем у дигидроортофосфата кальция, что подтверждается экспериментально.

Барограммы разложения дигидроортофосфатов стронция и бария представлены на рис. 2 и 3. На приведенных кривых по аналогии можно выделить следующие участки: удаление адсорбированной воды (а); первая степень де-

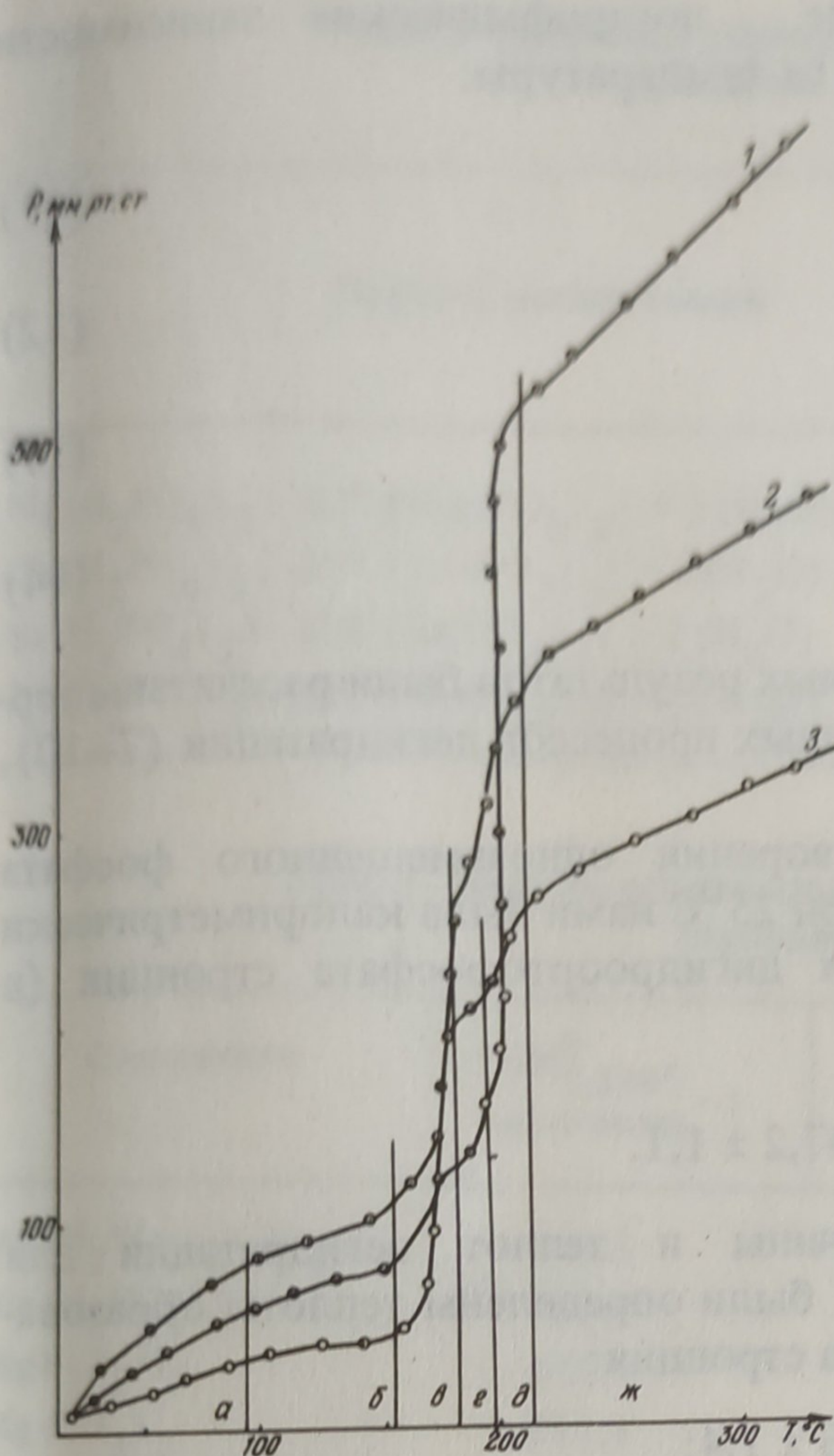


Рис. 2. Программы дегидратации дигидроортофосфата стронция.

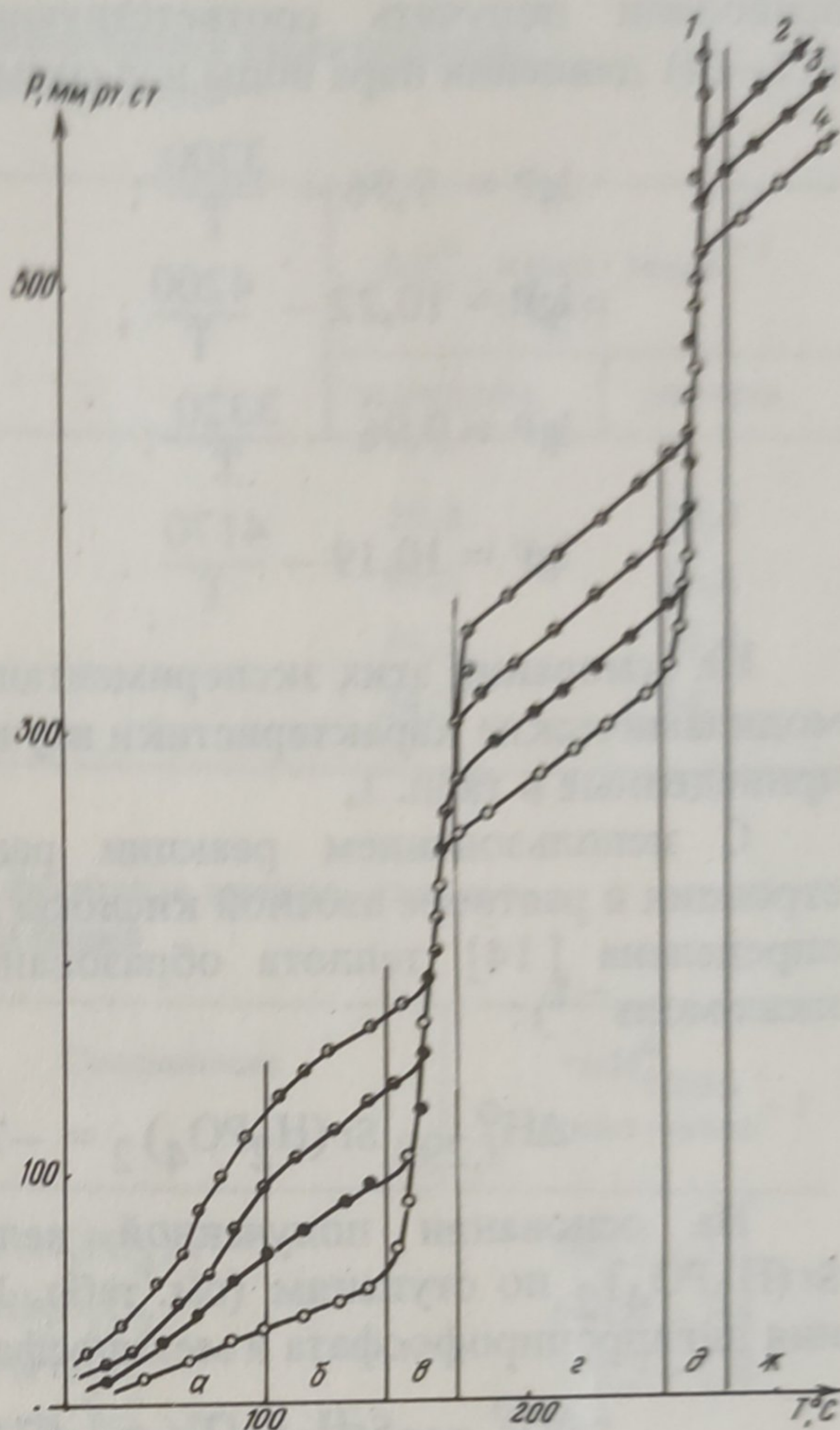
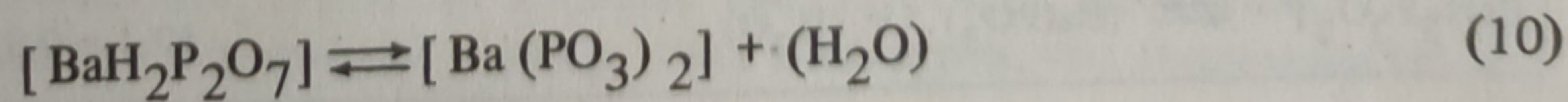
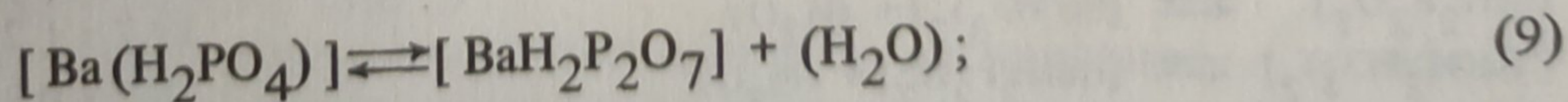
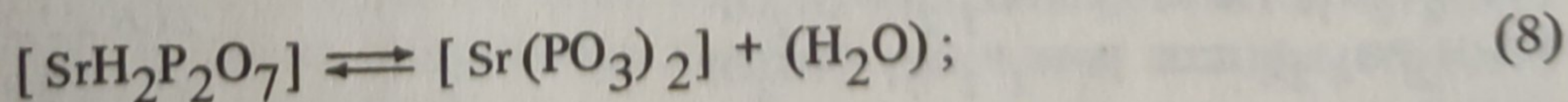
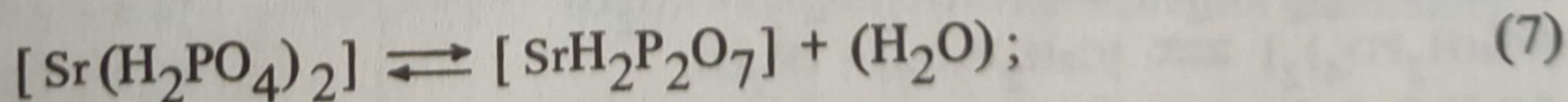


Рис. 3. Программы дегидратации дигидроортофосфата бария.

гидратации (в); вторая ступень дегидратации (д); тепловое расширение паров выделившейся воды (б, г, ж).

На каждой ступени дегидратации выделяется по 1 моль воды. Следует отметить, что для дигидроортофосфата стронция вторая ступень дегидратации протекает почти непосредственно после первой (узкий участок г). Время установления равновесия на экспоненциальных участках барограмм составляло десятки часов. Конечными продуктами дегидратации явились полифосфаты.

Полученные данные для уравнений (7–10) процессов дегидратации:



позволили получить соответствующие логарифмические зависимости (11–14) давления пара воды над солью от температуры:

$$\lg P = 9,96 - \frac{3300}{T}; \quad (11)$$

$$\lg P = 10,22 - \frac{4200}{T}; \quad (12)$$

$$\lg P = 9,96 - \frac{3320}{T}; \quad (13)$$

$$\lg P = 10,19 - \frac{4170}{T}. \quad (14)$$

На основании этих экспериментальных результатов были рассчитаны термодинамические характеристики изученных процессов дегидратации (7–10), приведенные в табл. 1.

С использованием реакции растворения однозамещенного фосфата стронция в растворе азотной кислоты при 25°C нами была калориметрически определена [14] теплота образования дигидроортофосфата стронция (в ккал·моль<sup>-1</sup>):

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = -747,2 \pm 1,1.$$

На основании полученной величины и теплот дегидратации для  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  по ступеням (см. табл. 1) были определены теплоты образования дигидропирофосфата и метафосфата стронция:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{SrH}_2\text{P}_2\text{O}_7 = -674,3 \pm 1,4;$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{Sr}(\text{PO}_3)_2 = -597,3 \pm 1,8.$$

Табл. 1. Термодинамические характеристики процессов дегидратации дигидроортофосфатов элементов II A подгруппы

Уравнение процесса	$\Delta H_T^{\circ}$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_T^{\circ}$ , э.е.
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] + 2(\text{H}_2\text{O})$	21,5 ± 0,8	64,6 ± 1,3
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] \rightleftharpoons [\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7] + (\text{H}_2\text{O})$	13,8 ± 0,9	34,0 ± 1,1
$[\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7] \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{PO}_3)_2] + (\text{H}_2\text{O})$	16,0 ± 0,9	36,0 ± 1,0
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \rightleftharpoons [\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] + (\text{H}_2\text{O})$	14,4 ± 1,8	35,5 ± 2,7
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] \rightleftharpoons [\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7] + (\text{H}_2\text{O})$	15,9 ± 1,4	35,3 ± 2,3
$[\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7] \rightleftharpoons [\text{Ca}(\text{PO}_3)_2] + (\text{H}_2\text{O})$	21,6 ± 2,2	35,1 ± 2,7
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] \rightleftharpoons [\text{SrH}_2\text{P}_2\text{O}_7] + (\text{H}_2\text{O})$	15,1 ± 0,9	32,4 ± 1,4
$[\text{SrH}_2\text{P}_2\text{O}_7] \rightleftharpoons [\text{Sr}(\text{PO}_3)_2] + (\text{H}_2\text{O})$	19,2 ± 1,2	33,6 ± 1,8
$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2] \rightleftharpoons [\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7] + (\text{H}_2\text{O})$	15,2 ± 0,9	32,4 ± 1,3
$[\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7] \rightleftharpoons [\text{Ba}(\text{PO}_3)_2] + (\text{H}_2\text{O})$	19,1 ± 0,9	33,4 ± 1,0

Табл. 2. Сравнение термодинамических характеристик процессов дегидратации

Процесс дегидратации	$\Delta H_T^0$ , ккал · моль <sup>-1</sup> (H <sub>2</sub> O)	
	эксперим.	расчетн.
$[Mg(H_2PO_4)_2] \rightleftharpoons [Mg(PO_3)_2] + 2(H_2O)$	29,8	28,4
$[Ca(H_2PO_4)_2] \rightleftharpoons [Ca(PO_3)_2] + 2(H_2O)$	37,5	36,8
$[Sr(H_2PO_4)_2] \rightleftharpoons [Sr(PO_3)_2] + 2(H_2O)$	34,3	35,4
$[Ba(H_2PO_4)_2] \rightleftharpoons [Ba(PO_3)_2] + 2(H_2O)$	34,3	34,7

Табл. 3. Теплоты образования фосфатов магния, кальция, стронция и бария

Соединение	$-\Delta H_{f,298}^0$ , ккал · моль <sup>-1</sup>	Соединение	$-\Delta H_{f,298}^0$ , ккал · моль <sup>-1</sup>
Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	834,1	Sr(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	747,2 ± 1,1
Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *	697,0	SrH <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	674,3 ± 1,4
MgH <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	625,4	Sr(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	597,3 ± 1,8
Mg(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	551,6	Ba(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> **	747
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	816,82	BaH <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	674
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	746,04	Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	597,1
CaH <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	672,3 ± 1,6		
γ-Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	592,9 ± 2,8		

\*Рассчитано [15]

\*\*Приведено [16]

Сравнение термодинамических характеристик процессов дегидратации, полученных экспериментально и рассчитанных из стандартных термодинамических характеристик, представлено в табл. 2.

Результаты, приведенные в табл. 2, позволяют рекомендовать для расчета теплот дегидратации дигидроортофосфатов подгруппы кальция величину, равную 35 ккал · моль<sup>-1</sup>.

Экспериментальные данные по теплотам образования фосфатов магния, кальция, стронция и бария, полученные нами на основании калориметрических данных, приведены в табл. 3.

Изменение теплот образования дигидроорто-, дигидропиро- и полифосфатов магния, кальция, стронция и бария соответствует изменению теплот образования других соединений в ряду этих элементов, что свидетельствует о достоверности полученных величин.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Silber P., Jaumes S. Sur les orthophosphates acides du glucinium. — *Comp. Rend. Sean. Acad. Sci*, 1962, 254, N 23, p. 4034.
2. Фазовые превращения фосфатов магния при нагревании /Л.Б. Хорошавин, В.М. Устьянцев, Г.А. Таксис и др. — *Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы*, 1969, 5, № 9, с.1566.
3. Печковский В.В., Щегров Л.Н., Шулман А.С. Исследования состава продуктов термической дегидратации монозамещенных ортофосфатов магния и кальция. — *ЖНХ*, 1969, 14, № 1, с. 53.
4. Серазетдинов Д.З., Полетаев Э.В., Кушников Ю.А. О некоторых особенностях образования кристаллического тетраметафосфата магния. — *ЖНХ*, 1967, 12, № 11, с. 3023.
5. Вызго В.С., Саибова М.Т. Кривые нагревания монокальций-фосфата. — *Докл. Узб. ССР*, 1959, № 3, с.28.
6. Hill W.L., Faust G.T., Reynolds D.S. The binary system  $P_2O_5 - 2CaO \cdot P_2O_5$ . — *Amer. J. Sci*, 1944, 242, p.457.
7. Bouille M.A., Dubost M.P. Sur les pyrophosphates de calcium. — *Compt. Rend. Sean. Acad. Sci*, 1958, 247, N 21, p. 1864.
8. Щегров Л.Н. Особенности дегидратации однозамещенных орторфосфатов щелочноземельных металлов на примере  $Sr(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ . — *Докл. АН СССР*, 1971, 196, № 4, с. 891.
9. Яглов В.Н., Волков А.И. Дегидратация монокальций-фосфата. — В сб.: *Химия и химическая технология*. Минск, вып. 12, 1977, с. 26.
10.  $Ca(H_2PO_4)_2$  a crystal structure containing unusual hydrogen bonding/ В. Dickens, E. Prince, L.W. Schroeder, W.E. Brown. — *Acta cryst.*, 1973, B.29, N 10, p.2057.
11. Schroeder L.W., Prince E., Dickens B. Hydrogen bonding in  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$  as determined by neutron diffraction. — *Acta cryst.*, 1975, B. 31, p. 9.
12. Pimentel G.C., Mellellan A.L. Hydrogen bonding. — *Ann.Rev.Phys.Chem.*, 1971, 22, p.347.
13. Щегров Л.П., Дзюба Е.Д., Макаун В.Н. Механизм образования  $Ca(PO_3)_2$  при дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ . — *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, 1973, 9, № 11 с. 2022.
14. Определение энтальпии дигидрофосфата стронция/ В.Н.Яглов, А.И.Волков, И.М.Жарский, П.К.Рудько. Рукопись деп. 7 января 1981 г., № 23, XII.Д-81.
15. Здуков А.Т., Беглов Б.М., Хаимов В.М. Расчет энтальпий пирофосфатов кальция. — *Узб.хим.журнал*, 1971, 15, № 6, с.21.
16. NBS Technical Note N 270-6. Nat. Bur. Stand. (US). Pov., 1971.