

Исследование поведения фосфорсодержащих соединений при нагревании имеет важное практическое и теоретическое значение. В литературе имеется большое количество работ, посвященных изучению термического разложения фосфатов натрия, калия и кальция [1-4, 7, 8]. Однако сведения о разложении при нагревании других фосфатов (магния, марганца, железа, цинка, алюминия) весьма ограничены и неполны [9, 10].

Работа посвящена установлению характера и последовательности превращений кристаллогидратов кислых ортофосфатов магния при нагревании.

#### Экспериментальная часть

Для исследования использовали кристаллогидраты  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  и  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  марки ЧДА, а также продукты, полученные обезвоживанием указанных кристаллогидратов. Обезвоживание производили в изотермических условиях при температурах 130-150°C. Состав продуктов, использованных для исследования, приведен в табл. I. В качестве основного метода исследования был применен метод термографии с одновременной регистрацией веса образца. Регистрирующим прибором служил пирометр Курнакова ПК-59. Скорость нагрева составляла 8-10°C в минуту. Нагревание проводили в интервале температур 20-900°C. Для определения потери веса использовали торсионные весы с допускаемой максимальной нагрузкой до 1000 мг. Для установления фазового состава твердых продуктов разложения использовали химический, рентгенофазовый анализы, а также метод инфракрасной спектроскопии. Химический анализ на содержание  $P_2O_5$  проводили колориметрическим методом [11]. Рентгенофазовый анализ выполнен на установке

Таблица I  
Характеристика исходных продуктов

Содержание $P_2O_5$ , %	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	$MgHPO_4$	$Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Mg(H_2PO_4)_2$
Практическое	40,2	58,9	48,6	64,8
Теоретическое	40,7	59,0	48,9	65,3

УРС-70 в камерах РКУ методом порошков. Источником рентгеновского излучения служила трубка с медным анодом. Спектры в инфракрасной области исходных веществ и продуктов термохимического разложения были получены на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 в области поглощения призмы  $NaCl$  (650-2000 см). Образцы для анализа готовили растиранием исследуемых продуктов с вазелиновым маслом и последующим нанесением их на пластинки из бромистого калия.

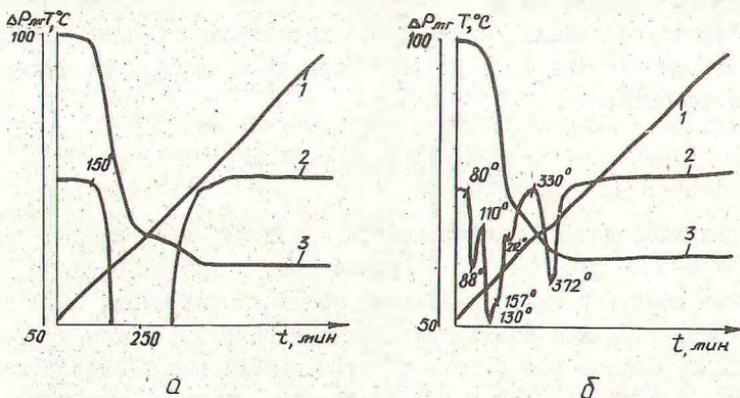
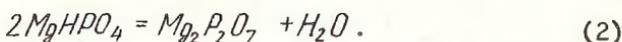
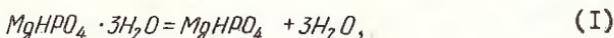


Рис. Термограмма  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  (а) и  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (б):  
1 - простая запись температуры; 2 - дифференциальная;  
3 - кривая изменения веса, %

На рисунке а представлены кривые нагревания  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ . На термограмме зарегистрирован эндотермический эффект в широком интервале температур, начало которого соответствует  $150^\circ C$ . Эффект сопровождается значительным изменением веса образца. В интервале  $150-250^\circ C$  вес навески уменьшается на 31%, что соответствует удалению 3 молекул кристаллизационной воды. Содержание  $P_2O_5$  в продукте при этом увеличивается с 40,2 до 59,2%. По 100

данным химического анализа такой состав соответствует формуле двузамещенного фосфата магния  $MgHPO_4$ , что подтверждается также данными рентгенофазового анализа. При дальнейшем нагревании наблюдается уменьшение веса на 7,2%, что соответствует удалению 0,5 молекул конституционной воды. По данным химического анализа продукт, взятый после эффекта, содержит 68%  $P_2O_5$ . Это отвечает составу пирофосфата магния  $Mg_2P_2O_7$ . На рентгенограммах этих продуктов четко фиксируются линии  $Mg_2P_2O_7$ . Таким образом, эндотермический эффект при 150°C является следствием протекания следующих реакций:



При дальнейшем нагревании (до 950°C) состав продукта не изменяется. Кривая нагревания предварительно обезвоженного двузамещенного фосфата магния ( $MgHPO_4$ ) характеризуется эндотермическим эффектом при 220°C, во время которого потеря веса составляет 7,5% от исходного. Это соответствует удалению 0,5 молекул конституционной воды, при этом однозамещенный фосфат магния превращается в пирофосфат (реакция 2). Выводы, сделанные на основании термографического, химического и рентгенофазового анализов, подтвердились в результате изучения спектров поглощения продуктов разложения  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  в инфракрасной области. В табл.2 представлены волновые числа максимумов полос поглощения продуктов термохимического разложения  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ . Параллельно представлены данные, взятые из корреляционной таблицы Корбриджа и соответствующие предполагаемым соединениям [5,6]. Как видно, инфракрасные спектры исходного  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  и конечного  $Mg_2P_2O_7$  удовлетворительно совпадают с данными корреляционной таблицы. Вместе с тем максимум поглощений продукта  $MgHPO_4$  не совпадает с максимумами исходного продукта  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ . По-видимому, удаление кристаллизационной воды в этом случае оказывает существенное влияние на смещение спектров поглощения.

На рис. 8 в совмещенном виде представлены кривые нагревания и изменения веса  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . На термограмме довольно четко выражены пять эндотермических эффектов при тем-

Таблица 2  
Волновые числа максимумов поглощения ( $см^{-1}$ ) в спектрах  
продуктов термохимического разложения  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$

Продукты	Волновые числа, $см^{-1}$	
	полученные	по литературным дан- ным [5,6]
$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	1695 сл <sup>*</sup>	1700
	1650	-
	1237	1200-1350
	1166	-
	1057	1050-1150
	1022	950-1000
	888	870-890
	745	-
$MgHPO_4$	1640 сл	Данные отсутствуют
	1108	
	944 сл	
$Mg_2P_2O_7$	1180 п	-
	1130 п	-
	1106	1050-1150
	1054 сл	970-1030
	988	880-950
	934	700-750

\* Сокращения сл. и п. означают соответственно полосы интенсивности и пегрибы ("плечи") в контурах интенсивных полос.

пературах 80, 110, 157, 212, 330°C. К концу первого эффекта (80°C) вес образца уменьшается на 6,0%, во время второго (110°C) на 12,0%, во время третьего (157°C) на 6,0%, что соответствует последовательному удалению одной, двух и одной молекул кристаллизационной воды. Следует отметить, что выше 80°C исследуемое вещество представляет прозрачный расплав, который по мере удаления кристаллизационной воды превращается в труднорастирающуюся парафинообразную массу. К концу третьего эффекта продукт содержит 65%  $P_2O_5$ , что соответствует составу безводного однозаме-  
102

Таблица 3

Волновые числа максимумов поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) в спектрах продуктов термохимического разложения  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Продукты	Волновые числа, $\text{см}^{-1}$	
	полученные	по литературным дан- ным [5-6]
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1658	$\approx 1650$
	1306 п	1200-1300
	1258	
	1184	1050-1150
	1149	
	1101 сл	
	1056	
	984 сл	
	946	920-1000
	898 сл	
	849 сл	
	755 сл	
	1258 п	
	1174	
1088		
$\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1047	Данные отсутствуют
	990 сл	
	915	
	718	
	1340	
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	1297	
	1030-1130	Данные отсутствуют
	745	
	720	

щенного фосфата магния  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . На рентгенограммах продукта четко фиксируются линии  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  [12]. Однако спектра в инфракрасной области получить не удалось вследствие невозможности приготовления вещества в мелкодисперсном состоянии: при растирании в агатовой ступке с вазелиновым маслом исследуемое вещество пластифицировалось. Эндотермический эффект  $212-220^\circ\text{C}$

сопровождается удалением одной молекулы воды, при этом вес образца уменьшается на 6,2% от исходного ( $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ). Во время эффекта наблюдается значительное увеличение объема продукта. При охлаждении образцы представляют застывшую пенообразную массу. Образующийся продукт содержит 69,85%  $P_2O_5$ . Такой состав соответствует формуле кислого пирофосфата магния  $MgH_2P_2O_7$  (табл.3). Значительный по величине эндотермический эффект при 330°C характеризуется дальнейшим изменением в составе продукта. Вес образца уменьшается на 7%, что соответствует удалению одной молекулы конституционной воды. Содержание  $P_2O_5$  при этом увеличивается до 77,6%. По данным химического анализа такой состав отвечает формуле метафосфата магния  $Mg(PO_3)_2$ .

Таким образом, на основании данных химического и термографического анализов с непрерывной регистрацией изменения веса образца термохимические превращения кристаллогидрата монофосфата магния можно описать следующей схемой:

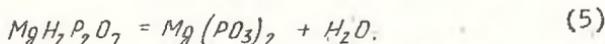
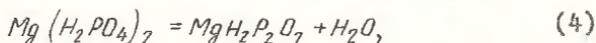
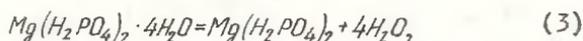


Таблица 4

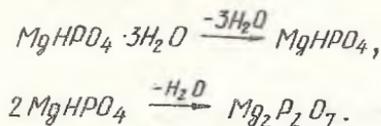
Средние показатели преломления продуктов термохимического разложения  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Наименование продуктов	Показатель преломления	Наименование продуктов	Показатель преломления
$Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	1,498	$MgH_2P_2O_7$	1,513
$Mg(H_2PO_4)_2$	1,489	$Mg(PO_3)_2$	1,550

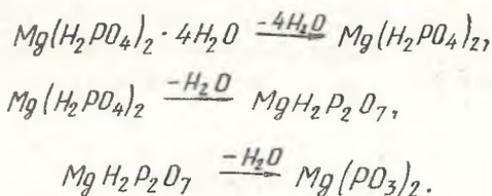
Для дополнения полученных данных были определены средние показатели преломления для исходных, промежуточных и конечных продуктов разложения однозамещенного фосфата магния (табл.4). Из таблицы следует, что продукты термохимического разложения  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  отличаются по своим оптическим свойствам, что указывает также на химическую индивидуальность последних.

## ВЫВОДЫ

Методом термографии с привлечением химического, рентгеноструктурного и спектроскопического анализов установлено, что термическое разложение двузамещенного фосфата магния протекает по схеме



Разложение однозамещенного фосфата магния осуществляется через ряд последовательных стадий, важнейшими из которых являются:



## ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. М., Госхимиздат, 1961.
2. Ван-Везер. Фосфор и его содержание. М., изд-во ИЛ, 1962.
3. Z. Robert. *The Amer. Mineralogist*, 35, 1, 2, 108 (1950).
4. Берг Л.Г. Изв.АН СССР, ОХН, 6, 887 (1940).
5. D. & C. Cozbridge *J. of applied Chemistry*, 6, 10, 456 (1956).
6. F. A. Miller, C. H. Wilkins. *Analit. Chem.*, 24, 1253 (1952).
7. Печковский В.В. и др. *ЖНХ*, 13, 9 (1968).
8. Вязго В.С., Сайбова М.Т. ДАН Уз.ССР, 3 (1959).
9. W. Z. Hill, S. B. Hendricks, E. J. Fox, J. C. Cady, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1667 (1947).

Ю. Новикова О.С., Паршев Н.А., Вяз-  
го В.С. ДАН Уз.ССР, 6, 27, I (1967).

II. Окниа В.А. Методы химического анализа фосфорных  
руд. М., Госхимиздат, 1961.

Г. Китайгородский А.М. Рентгеноструктурный  
анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л., Гостехиздат,  
1952.