

## ЛИТЕРАТУРА

1. Silber P., Jaumes S. Sur les orthophosphates acides du glucinium. — *Comp. Rind. 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. Неорганич. мат-лы*, 1969, **5**, № 9, с.1566.
3. Печковский В.В., Щегров Л.Н., Шулман А.С. Исследования состава продуктов термической дегидратации монокальциевых 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 монокальцийфосфата. — *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 ортофосфатов щелочноземельных металлов на примере  $Sr(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ . — *Докл. АН СССР*, 1971, **196**, № 4, с. 891.
9. Яглов В.Н., Волков А.И. Дегидратация монокальцийфосфата. — 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, **B29**, N 10, p.2057.
11. Schroeder L.W., Prince E., Dickens V. Hydrogen bonding in  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$  as determined by neutron diffraction. — *Akta 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., Макарян В.Н. Механизм образования  $Ca(PO_3)_2$  при дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ . — *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы*, 1973, **9**, № 11 с. 2022.
14. Определение энтальпий 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.Г., 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.

УДК 546.631:661.635

Л.С.ЕЩЕНКО, канд.техн.наук, доц.,  
Л.С.СТАНОВАЯ, мл.науч.сотр.,  
В.В.ПЕЧКОВСКИЙ, докт.техн.наук, проф.  
(БТИ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ СРЕДНЕГО ФОСФАТА ИНДИЯ

Согласно [1—4], дегидратация средних фосфатов некоторых многовалентных металлов сопровождается поликонденсацией ортофосфатного аниона, обусловленной особым состоянием воды в их кристаллической решетке, молекулы которой весьма сильно искажены под влиянием поля катиона и водородной связи с фосфат-ионами. Механизм процесса и состав продуктов термообработки в значительной степени определяются как природой катиона, так и типом структуры кристаллогидратов [3].

Сведения о термической дегидратации среднего фосфата индия немногочисленны и не согласуются между собой. По данным авторов [5], дегидратация орторомбического  $InPO_4 \cdot 2H_2O$  протекает в одну стадию в интервале

температур 200–350°C и завершается кристаллизацией промежуточной аморфной фазы в безводный  $\text{InPO}_4$  при 643°C. Согласно [2, 11], обезвоживание аналогичного соединения протекает в две стадии – при 200–300 и 400–600°C соответственно с кристаллизацией безводного фосфата индия при 700°C. В продуктах термообработки при 450°C авторами [2] обнаружены пирофосфат-ионы. Данные о характере обезвоживания дигидрата фосфата индия моноклинной модификации в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса и продуктов термической дегидратации  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  моноклинной и орторомбической модификаций, полученных в различных условиях из индий- и фосфорсодержащих растворов [5, 12].

Термический анализ при атмосферном давлении осуществляли с помощью дериватографа системы "Паулик". Скорость нагрева образцов составляла 10 град/мин, навеска – 0,2 г.

Дериватограмма, приведенная на рис. 1,а, показывает, что обезвоживание моноклинного  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  происходит в интервале температур 200–620°C и характеризуется сложным эндоэффектом на кривой ДТА, состоящим из двух накладывающихся друг на друга эндотермических эффектов с минимумами при 280°C и 340°C. По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), потеря 0,8 моль  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 280°C не изменяет структуры исходного соединения. Удаление последующих 0,6 моль  $\text{H}_2\text{O}$  при 340°C сопровождается разрушением кристаллической решетки и образованием аморфной фазы, кристаллизующейся при 660°C в безводный  $\text{InPO}_4$ .

Термограмма орторомбического  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1,б) характеризуется двумя эндоэффектами с минимумами при 250 и 360°C, соответствующими потере 0,6 и 1,5 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . На кривой ТГ исследуемого образца имеется четкий перегиб, указывающий на ступенчатую дегидратацию и присутствие двух форм воды, значительно отличающихся по энергии связи. Согласно рентгенографическим исследованиям (рис. 3), продукты дегидратации орторомбического фосфата индия, в отличие от моноклинного, имеют кристаллическое строение и в интервале температур 200–360°C идентичны исходному соединению. Присутствие безводного фосфата индия в продуктах термообработки рентгенографически определяется уже при 400°C, однако интенсивность пиков на рентгенограмме прокаленного образца невелика и с повышением температуры увеличивается.

Характерно, что при обезвоживании обеих модификаций среднего фосфата индия потеря основного количества воды (~1,8 моль) происходит при 420°C. Температура удаления оставшихся ~0,2 моль различна и определяется структурой исходного гидрата. В частности, обезвоживание моноклинного фосфата завершается при 620°C, в то время как при прокаливании орторомбического образца потеря веса наблюдается вплоть до 800°C.

С помощью метода бумажной хроматографии в продуктах термообработки как моноклинного, так и орторомбического фосфата, наряду с ортофосфатом обнаружены пирофосфат-ионы, определяемые в образцах до 600°C включительно. Причем при прокаливании моноклинного фосфата пирофосфат-ионы появляются уже при 280°C, тогда как в случае орторомбиче-

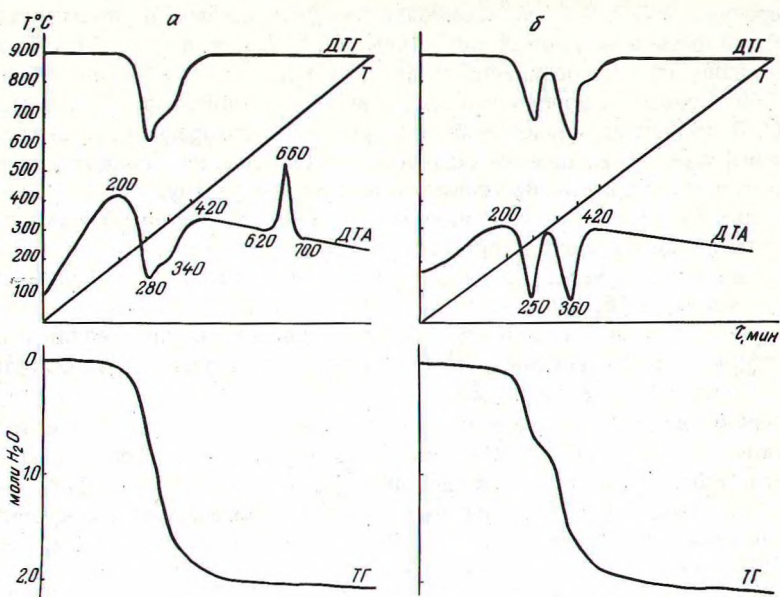


Рис. 1. Дериватограммы  $\text{InPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  моноклинной (а) и орторомбической (б) модификаций.

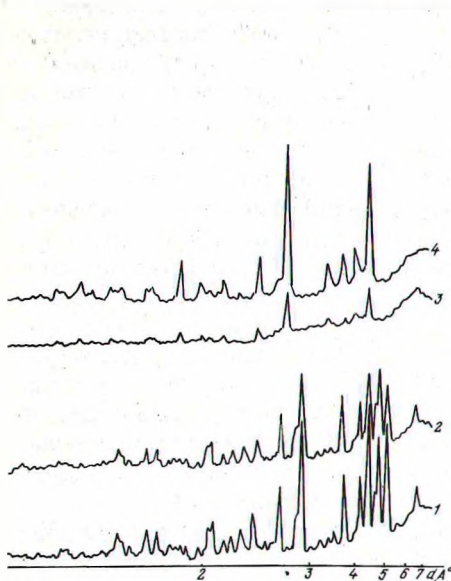


Рис. 2. Рентгенограммы моноклинного  $\text{InPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) и продуктов его термообработки при 280°C (2), 600 (3), 700°C (4).

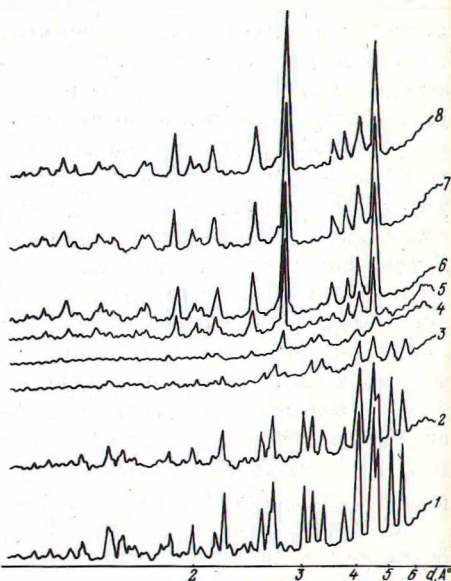


Рис. 3. Рентгенограммы орторомбического  $\text{InPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) и продуктов его термообработки при 250°C (2), 360 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6), 700 (7), 800°C (8).

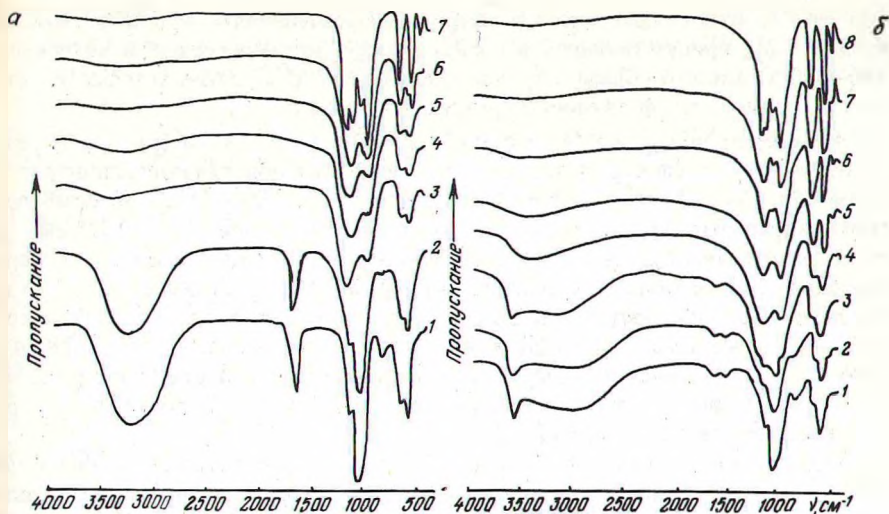


Рис. 4. ИК-спектры моноклинного  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а), термообработанного при 100°C (1), 280 (2), 340 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6), 700°C (7) и орторомбического  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б), термообработанного при 100°C (1), 250 (2), 360 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6), 700 (7), 800°C (8).

ского  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образованию пирофосфата соответствует температура 360°C.

Различия процессов дегидратации, состава и строения промежуточных фаз индивидуальных модификаций среднего фосфата индия связаны с энергетическим состоянием и характером связи двух молекул воды в исследуемых гидратах, что подтверждается результатами ИК-спектроскопического анализа.

ИК-спектры  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  орторомбической и моноклинной модификаций (рис. 4) в основном соответствуют спектрам соединений аналогичного структурного типа [12]. Так же, как в фосфосидерите  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и метаварисците  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вода в моноклинном дигидрате фосфата индия присутствует в молекулярной форме, о чем свидетельствует четкая полоса деформационных колебаний при  $1630 \text{ см}^{-1}$ . Положение полосы валентных колебаний OH-групп и ее ширина ( $2600\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$ ) могут служить доказательством образования довольно сильных водородных связей между молекулами воды и кислородом фосфатной группы [13]. Характер спектра образца, термообработанного при 280°C, не изменяется, однако уменьшается интенсивность полос с максимумами  $1630$  и  $810 \text{ см}^{-1}$ , последнюю из которых можно отнести к маятниковому колебанию координационно связанной воды [6]. При 340°C исчезают полосы поглощения молекулярной воды, а в области поглощения ортофосфатного аниона появляются размытые полосы, характерные обычно для аморфных фосфатов [7].

Появление пирофосфата в продуктах термообработки моноклинного  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  характеризуется наличием слабой полосы поглощения при

735  $\text{см}^{-1}$ , относящейся к симметричным колебаниям  $\nu_s(\text{POP})$  группы  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  [7], присутствующей в спектрах образцов, прогретых в интервале 340–600°C. Спектр образца, прокаленного при 700°C, согласуется со спектром безводного фосфата индия, представленным в [7].

ИК-спектр  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  орторомбической модификации (рис. 4, б) резко отличается от спектра моноклинного фосфата в области колебаний молекулярной воды. Полоса деформационных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  в орторомбическом гидрате расщеплена на две компоненты: с частотами 1615 и 1525  $\text{см}^{-1}$ , что явно указывает на два типа молекул воды, сильно отличающихся по энергии связи [4]. В области валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп имеется четкая и узкая полоса с максимумом 3530  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести либо к колебанию не связанной водородной связью  $\text{OH}$ -группы молекулы воды [8,14], находящейся в ближайшем окружении катиона, либо к проявлению колебаний структурных  $\text{OH}$ -групп вследствие протолитической диссоциации координированных молекул воды [12].

При термообработке образца до 250°C характер спектра в основном не меняется, но, как и в случае моноклинного фосфата, уменьшается интенсивность полос при 1525 и 800  $\text{см}^{-1}$ , а также полосы  $\nu(\text{OH})$ . Дальнейшее нагревание до 360°C сопровождается полным исчезновением полос с частотами 1525, 640, 495, 435  $\text{см}^{-1}$  и смещением полосы  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  от 1615 до 1630  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о возросшем возмущении молекул воды со стороны поля катиона и аниона [4]. В области поглощения ортофосфатного аниона наблюдаются расширение полос и появление дополнительной полосы с максимумом 920  $\text{см}^{-1}$ . При 400°C исчезают полосы  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  с частотами 3530 и 1630  $\text{см}^{-1}$ , а область поглощения 700–1300  $\text{см}^{-1}$  характеризуется наличием широкой сложной полосы, присутствующей в спектрах продуктов термообработки до 700°C и характерной обычно для веществ, имеющих полимерное строение [9]. Процесс перестройки фосфатного аниона при прокаливании орторомбического  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в отличие от моноклинного завершается при 800°C.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований указывают на два принципиально различных механизма дегидратации индивидуальных модификаций среднего фосфата индия, которые, на основании данных [11, 15], можно представить следующим образом.

Известно [11], что структура орторомбического  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представляет собой трехмерную сетку, кислородный каркас которой строится из взаимосвязанных тетраэдров  $\text{PO}_4$  и октаэдров  $\text{InO}_6$ . В построении кристаллической решетки принимает участие кислород только одного типа воды, имеющей лишь одно укороченное расстояние 0 ... 0, равное 2,55 Å; второй же тип молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , имеющих три соседних кислорода фосфата, расположен в каналах решетки. Следовательно, в результате удаления первой молекулы воды в интервале температур 200–300°C происходит, по-видимому, сшивание структурных единиц кристаллической решетки по одному из атомов кислорода с одновременными диссоциацией внутрисферной воды и образованием кислых и основных групп при переходе водорода воды к аниону. Вследствие этого на второй стадии дегидратации (300–400°C) возможно образова-

ние связей P—O—P между анионами соседних полиэдров с последующим их разрушением при дальнейшей термообработке и удалении OH-групп, прочно связанных с катионом. Выделение остаточной воды за счет разрушения связей In—OH приводит ко вторичному сшиванию катионного полиэдра по второму атому кислорода, общему для двух октаэдров, и сильному искажению ортофосфатного аниона при разрыве связей P—O—P.

Это предположение находится в соответствии с данными [16], согласно которым четыре расстояния In ... O в безводном  $\text{InPO}_4$  равны 2,19 Å, а два — 1,97 Å. Авторы [11] полагают, что более короткие расстояния имеют место для атомов кислорода, которые координируются одним атомом индия, а более длинные связи характерны для дважды координированного кислорода.

Таким образом, процесс перестройки фосфатного аниона при обезвоживании орторомбического  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  протекает без существенных изменений в катионной подрешетке вещества, вследствие чего дегидратацию данного соединения можно отнести к структурно управляемым реакциям реорганизации [10].

Сведения относительно структуры  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  моноклинной модификации в литературе отсутствуют. Однако данные [15] о строении метаварисцита позволяют предположить, что в моноклинном фосфате индия обе молекулы воды координируются катионом в цис-положении и образуют две изолированные короткие связи и две "раздвоенные" более длинные связи с кислородом фосфата, не принадлежащие атому кислорода одного и того же  $\text{InO}_4(\text{OH}_2)_2$  октаэдра. В связи с этим в моноклинной модификации, в отличие от орторомбической, каждая молекула воды имеет по крайней мере двух ближайших соседей, с которыми, по пространственным соображениям, может образовываться H-связь [8]. Поэтому протолитическая диссоциация молекул воды, а следовательно, и образование пирофосфатных группировок наблюдаются при более низкой температуре, чем в случае дегидратации орторомбического фосфата. При этом одновременное удаление двух молекул воды из катионного октаэдра приводит к разрушению кристаллической решетки моноклинного гидрата и образованию промежуточной аморфной фазы брутто-состава  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кристаллизация безводного  $\text{InPO}_4$  в данном случае является следствием вторичных процессов перестройки продуктов распада  $\text{InO}_4(\text{OH}_2)_2$  октаэдра и образующихся анионных группировок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование продуктов дегидратации гексагидрата хрома / А. В. Лавров, А. А. Медведев, Н. Н. Чудинова, И. В. Тананаев. — Неорган. мат-лы, 1970, **6**, № 3, с. 503.
2. Исследование фосфатов индия / Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Ж. А. Ежова, К. К. Палкина. — Неорган. мат-лы, 1970, **6**, № 9, с. 1645.
3. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Ещенко Л. С. Термическое разложение гидратов аморфного и кристаллического трехзамещенных ортофосфатов железа. — ЖНХ, 1972, **17**, вып. 4, с. 934.
4. Мака тун В. Н., Щегров Л. Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации. — Успехи химии, 1972, **41**, вып. 11, с. 1937.
5. Фосфаты индия / Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Ж. А. Ежова, Т. Н. Кузьмина. — ЖНХ, 1968, **13**, вып. 1, с. 47.
6. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М., 1966. — 411 с.
7. ИК-

## ЛИТЕРАТУРА

1. Калориметрическое определение стандартной энтальпии образования иодата цезия/ О.Н.Пупликова, В.П.Глыбин, Г.Д.Полешко, Г.И.Новиков. — ЖНХ, 1978, 23, 12, с.3378.
2. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Circ NBS, 500. — Washington, 1952.
3. Новоселов Н.П., Рябченко О.Я. Исследование термодинамических свойств водных растворов иодидов калия и цезия при 50°. — ЖНХ, 10, с. 2347.
4. Лепешков Н.Н., Виноградов Е.Е., Тарасова Г.И. О структурировании водных растворов иодатов щелочных металлов и некоторых структурных особенностях высаливания. — ЖНХ, 1976, 21, № 5, с. 1353.
5. Термохимия водных растворов. Водные растворы иодата калия при 25 и 50°/Л.П.Масальская, Е.И.Ахумов, К.П.Мищенко, Г.М.Полторацкий. — ЖОХ, 1971, 61, № 12, с.2585.

УДК 621.384.8

Т.В.СМИРНОВА, мл.науч.сотр. (ГОИ),  
В.В.СУРОВЦЕВ, ст.инж. (БТИ),  
Л.Н.УРУСОВСКАЯ, канд.хим.наук, ст.науч.сотр. (ГОИ),  
Л.Н.НОВИКОВА, канд.хим.наук, ассист.,  
И.А.РАТЬКОВСКИЙ, канд.хим.наук, доц. (БТИ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПАРОВОЙ ФАЗЫ НЕКОТОРЫХ ХЛОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

В последние годы значительный интерес вызывают исследования, связанные с созданием новых оптических стеклообразных материалов на основе фосфатов-галогенидов [1–3]. Эти стекла обладают рядом ценных физико-химических свойств: увеличенные, по сравнению с обычными стеклами, относительные дисперсии в синей части спектра, атермальность и др. Для создания оптимальной технологии варки фосфатногалогенидных стекол необходимо знание состава их паровой фазы.

Настоящая работа посвящена исследованию хлорфосфатных стеклообразных оптических сред на основе фосфатов и хлоридов элементов II группы Периодической системы. В качестве объектов исследования были взяты псевдобинарные хлорфосфатные стекла системы  $M(PO_3)_2 - ZnCl_2$  ( $M - Ca, Sr, Ba, Cd$ ) и  $Zn(PO_3)_2 - CdCl_2$ . Исследования проводились двумя методами: масс-спектрометрическим и сравнением данных химического анализа исходной шихты и стекла. Синтез стекол осуществлялся по методике, описанной в работе [2], при температурах ниже 700 К.

Масс-спектрометрическое исследование стекол проводилось на приборе МИ-1305, переоборудованном для высокотемпературных исследований [4]. Навески измельченных стекол испарялись из молибденовых ячеек с вкладышами из окиси алюминия. Температура эффузионных ячеек измерялась платина-платинородиевой термпарой.

В предварительных опытах были сняты масс-спектры индивидуальных компонентов стекол. В табл. 1 приведены масс-спектры метафосфатов кальция, стронция, бария, цинка и кадмия, хлоридов цинка и кадмия. Масс-спект-