

УДК 661.635+531.08

М. И. КУЗЬМЕНКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, С. В. ПЛЫШЕВСКИЙ

## ПРИМЕНЕНИЕ ДИЛАТОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕГИДРАТАЦИИ КИСЛЫХ ФОСФАТОВ

Одним из широко распространенных методов физико-химического анализа, позволяющим исследовать различные превращения веществ, сопровождающиеся тепловыми эффектами при нагревании, является термография. Однако, несмотря на достаточную чувствительность и простоту этого метода, он не лишен ряда недостатков.

Прежде всего на кривых ДТА во всех случаях наблюдается сдвиг термоэффектов, что связано с запаздыванием системы регистрации термографической установки [1]. Кроме того, методом ДТА трудно обнаружить физико-химические превращения в веществах, сопровождающиеся малыми тепловыми эффектами и с накладывающимися друг на друга эффектами в узком (до 20 °С) интервале температур.

Более чувствительным методом исследования подобных процессов является дилатометрия, так как этот метод свободен от указанных недостатков.

Дилатометрический метод исследования основан на сопоставлении кривой термического расширения исследуемого вещества с теоретическим ходом удлинения  $\Delta l$  эталонного образца. В качестве эталона используется обычно инертное вещество, при нагревании которого в нем не происходит никаких физико-химических превращений, связанных с его объемным расширением. Следовательно, зависимость  $\Delta l$  от температуры имеет строго линейный характер  $\Delta l = f(t) = \text{const}$ . В случае протекания в исследуемом образце физико-химических процессов характер указанной зависимости будет иметь вид кривой, причем начало и конец отклонения от прямолинейного участка является соответственно началом и окончанием превращения в веществе.

Дилатометрическое исследование проводили на прецизионном дифференциальном кварцевом дилатометре ДКВ-2 [2], который обладает измерительной системой без внешнего трения и особо точным отсчетным устройством, позволяющим определять коэффициент термического расширения (к.т.р.) с точностью  $\sim 0,7 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ .

Термографирование образцов было проведено на дериватографе системы Паулик. Навеска составляла 1 г, скорость нагревания, как и на дилатометре, 2°/мин.

Исследовали дегидратацию фосфатов  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Образцы готовили в виде штабиков размером  $50 \times 5 \times 5 \text{ мм}$  путем прессования порошков соответствующего монофосфата под давлением 150—250 кг/см<sup>2</sup>. Как было установлено нами, величина давления прессования в указанных пределах не оказывает существенного влияния на величину  $\Delta l$  образца и температурный интервал фазовых превращений.

На дилатограмме  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в области температур 20—220 °С все изломы согласуются с ходом кривой ДТА (рис. 1, 1, 4). Первоначальное расширение образца в интервале 20—195 °С идет по строго линейному закону, что свидетельствует об отсутствии в нем каких-либо физико-химических превращений. На кривой ДТА в указанном интервале температур также отсутствуют термоэффекты. Это подтверждается также данными бумажной хроматографии и рентгенофазового анализа. При 195 °С на дилатограмме наблюдается резкий излом, связанный с умень-

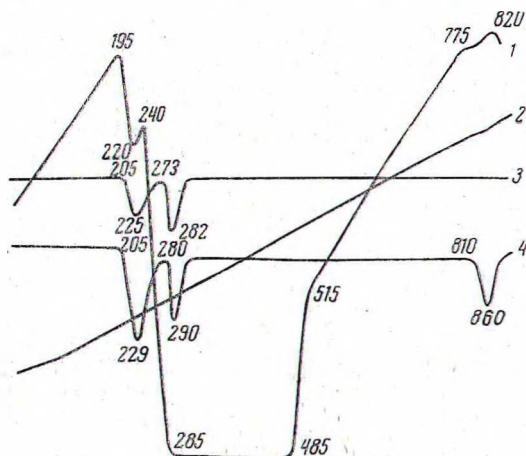


Рис. 1. Дериватограмма и дилатограмма  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ : 1 — дилатограмма, 2 — простая запись температуры, 3 — кривая ДТГ, 4 — кривая ДТА

шением  $\Delta l$  образца вследствие удаления 1,22 моль конституционной воды. Начало указанного процесса на термограмме фиксируется несколько позже — при 205 °С, что указывает на запаздывание системы регистрации температуры. Излом на дилатограмме при 220° связан с окончанием удаления первой порции воды, вследствие чего образец снова начинает удлиняться в процессе дальнейшего нагревания. При 240° на дилатометрической кривой расширения  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  наблюдается начало очередного излома, связанного с резким сокращением образца вследствие выделения оставшихся 0,78 моль воды.

Несмотря на то что на втором этапе происходит удаление меньшего количества воды, тем не менее  $\Delta l$  изменяется на большую величину. Это объясняется тем, что уменьшение объема образца вызвано не только удалением 0,78 моль воды, но и образованием полифосфатов, к.т.р. которых намного меньше, чем орто- и пирофосфата бария.

Если в ходе дальнейшего нагревания образца на кривой ДТА не обнаруживается никаких термоэффектов вплоть до плавления, то на дилатограмме отмечается появление еще трех изломов при температурах 485, 515 и 775°. Горизонтальный участок кривой в интервале температур 285—485° связан с медленным процессом перераспределения фаз в веществе, сопровождающимся постепенным ростом фазы с большим к.т.р. Как было установлено методом бумажной хроматографии и рентгенофазовым анализом, в этой области температур в продуктах дегидратации  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  увеличивается содержание кольцевых фосфатов бария за счет уменьшения линейных. Излом на дилатограмме при 485° связан с началом резкого увеличения в продуктах термообработки количества циклического  $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$ . Этот процесс заканчивается при 515°. При последующем нагревании (515—775 °С) в образце физи-

ко-химические превращения не протекают, о чем свидетельствует линейный характер дилатометрической кривой. Поскольку анионный и фазовый состав по данным бумажной хроматографии и рентгенофазового анализа остается прежним, то излом в области  $775^\circ$  следует считать связанным со структурной перестройкой в образце, которая предшествует его плавлению при  $860^\circ$ .

Результаты дилатометрического исследования процесса дегидратации монофосфата магния подтверждают данные, полученные с по-

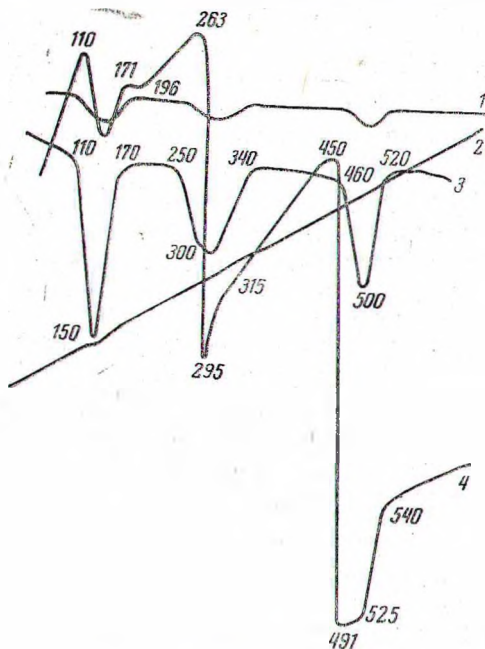


Рис. 2. Дериватограмма и дилатограмма  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 1 — кривая ДТГ, 2 — прямая запись температуры, 3 — кривая ДТА, 4 — дилатометрическая кривая расширения

мощью термографии (рис. 2). Однако дополнительно на дилатограмме фиксируются достаточно четкие перегибы в интервале температур  $171\text{—}196$ ,  $491\text{—}540^\circ\text{C}$ , природа которых связана с физико-химическими превращениями в монофосфате магния. Так, например, излом на дилатометрической кривой расширения  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в интервале  $491\text{—}540^\circ$  связан с количественным перераспределением полифосфатов в составе образца, что и было установлено методом бумажной хроматографии и ИК-спектроскопии в работе [3].

Таким образом, дилатометрический метод исследования является более чувствительным по сравнению с термографией для установления температурных интервалов процессов конденсации фосфатов, сопровождающихся малыми тепловыми эффектами.

### Литература

1. Берг Л. Г. Введение в термографию. М., 1969.
2. Соркин Е. С. Стекло. Бюллетень Института стекла, № 1—2, 1962.
3. Печковский В. В., Щегров Л. Н., Шульман А. С. ЖНХ, 14, 53, 1969.