

УДК 535.33 : 661.635 + 546.633

А. Г. Брехунец, В. В. Манк, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский

ПРИМЕНЕНИЕ ПМР ДЛЯ ОЦЕНКИ ХИМИЗМА ДЕГИДРАТАЦИИ ОДНОЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФОСФАТОВ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

Рядом исследований [1—4] было однозначно установлено, что дегидратация $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, осуществляемая при температурах ниже 400—450 °С, приводит к образованию весьма сложных смесей полифосфатов магния и кальция. Наиболее вероятное объяснение такого явления следует, по-видимому, искать в многообразии форм связи «воды» в исходных и промежуточных продуктах дегидратации ортофосфатов магния и кальция.

Целью данной работы явилось изучение состояния водорода в исходных $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Ba(H_2PO_4)_2 \cdot 0,1H_2O$ и продуктах их дегидратации с использованием метода протонного магнитного резонанса.

Запись спектров ПМР производилась при температурах +25° и —120 °С на спектрометре РЯ 2301. Для повышения чувствительности и упрощения эксплуатации прибора вместо скрещенных катушек применяли автодинный детектор [5]. Методика эксперимента аналогична примененной ранее [6].

Производные сигналов поглощения ПМР объектов исследования приведены на рис. 1—3. Ввиду симметричности спектра показаны лишь половины производных линий поглощения.

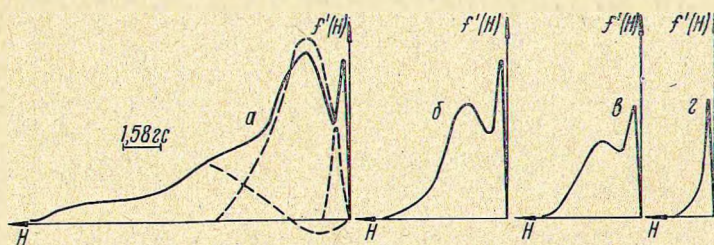


Рис. 1. Производная сигнала поглощения $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$:
а—исходный образец; б, в, г—образцы, дегидрированные при 250, 350
и 450° С соответственно

Спектры исходных $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (рис. 1, а) и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (рис. 2, а) можно условно разделить на три компонента, каждая из которых показана штриховыми линиями. Величины вторых моментов для этих кристаллогидратов (24,3 и 25,4 $гс^2$ соответственно), форма и положение наиболее широкой полосы спектров свидетельствуют о принадлежности протонов, дающих вклад в эту линию, к протонам молекул кристаллизационной воды. Значения межпротонных расстояний, рассчитанные по формуле Ван-Флека для поликристаллических структур

[7], составляют 1,56 Å для $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1,55 Å для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и близки к обычно встречающимся в кристаллогидратах [8]. Спектр исходного $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ не содержит полосы, характерной для молекул кристаллизационной воды (рис. 3, а).

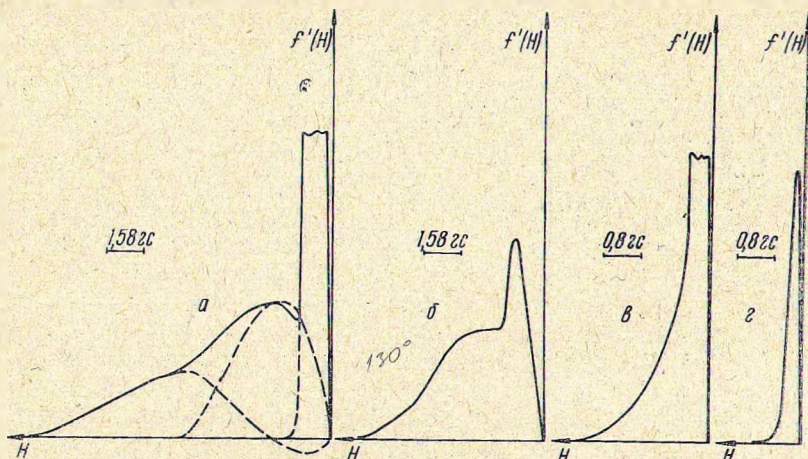


Рис. 2. Производная сигнала поглощения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

а—исходный образец; б, в, г—образцы, дегидратированные при 130, 250 и 600° С соответственно

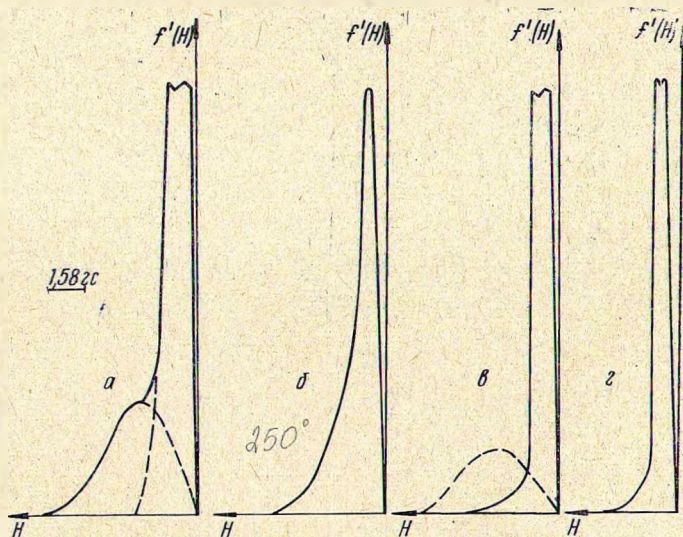


Рис. 3. Производная сигнала поглощения $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$:

а—исходный образец; б, в, г—образцы, дегидратированные при 250, 350 и 450° С соответственно

Промежуточную по ширине полосу спектров исходных $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и более широкую для $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ можно отнести как к протонам гидроксильных групп, так и к молекулам воды ограниченной подвижности. Незначительное уширение этих полос при охлаждении образцов до -120°C свидетельствует о принадлежности протонов к гидроксильным группам ионов $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$.

Значения ширины линий спектров, относящихся к протонам гидроксильных групп, величины вторых моментов и наиболее вероятные межпротонные расстояния приведены в таблице.

Результаты измерения спектров ПМР

Образец	Температура дегидратации образца, °С	Гидроксильная вода			Подвижные протоны
		ширина линии ΔH , гс	второй момент ΔH^2 , гс ²	расстояние между протонами r_{H-N} , Å	ширина линии ΔH , гс
Mg(H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	исходный	4,4	3,6	2,2	0,6
	250	4,0	2,5	2,3	0,6
	350	3,6	2,4	2,3	0,5
	450	0,3	0,3	—	0,5
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	исходный	4,7	5,0	2,1	0,2
	250	1,1	0,9	2,7	0,5
	350	1,0	0,8	2,7	0,4
	450	0,9	0,3	—	0,3
Ba(H ₂ PO ₄) ₂ ·0,1H ₂ O	исходный	4,8	4,4	2,1	0,2
	250	1,1	0,8	2,7	0,3

Весьма узкая линия на рис. 1—3 соответствует протонам, обладающим значительной подвижностью, обусловленной либо молекулярной диффузией воды, либо протонным обменом. Относительный вклад узкой полосы увеличивается с увеличением веса катиона.

В спектрах образцов Mg(H₂PO₄)₂·2H₂O и Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, высушенных при 250 °С (рис. 1, б, 2, б), линия кристаллизационной воды исчезает. Интенсивность и ширина полосы гидроксильных групп дегидратированного фосфата магния уменьшаются по сравнению с интенсивностью исходного образца, что свидетельствует о разложении аниона H₂PO₄⁻¹. Форма линии спектра фосфата магния, высушенного при 350 °С (рис. 1, в), заметно не отличается от предыдущей (рис. 1, б). Наблюдается лишь дальнейшее уменьшение интенсивности и ширины линий. Полоса гидроксильных групп практически полностью отсутствует для образца, высушенного при 450 °С (рис. 1, г). Узкая же линия еще остается и после дегидратации при 600 °.

Интенсивность широкой полосы спектра, соответствующей кристаллизационной воде, содержащейся в Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, значительно уменьшается после сушки образца при 130° (рис. 2, а, б). Одновременно отмечается резкое уменьшение на спектре интенсивности узкой линии. Отсюда следует, что вклад в эту узкую линию дают протоны слабо связанных молекул воды, обладающих относительно высокой подвижностью. Однако попытки избирательно удалить эту «подвижную» воду (без удаления кристаллизационной воды) оказались безуспешными.

Природа узкой линии, интенсивность которой резко возрастает после сушки Ca(H₂PO₄)₂·H₂O при температуре 250° и выше (рис. 2, в, г), иная. Слабо связанные молекулы воды из этих образцов уже удалены. Ширина и интенсивность линий, отвечающих протонам гидроксильной воды, также уменьшается. Последнее свидетельствует о разрушении аниона H₂PO₄⁻¹, которое ведет к перестройке структуры исходного фосфата. Можно допустить, что образованию новой структуры предшествуют процессы, связанные, как считается в ряде работ [9, 10], с миграцией водорода (протонов), необходимой для образования молекул воды. Тогда эти «блуждающие», подвижные протоны и обуславливают появление на спектре узкой интенсивной линии (рис. 2, в, г). Подвижность протонов может быть приписана как межпротонному обмену, так и появлению свободных протонов, диффундирующих по кристаллической решетке.

Для подтверждения того, что вклад в эту узкую линию большей интенсивности дают подвижные протоны, были сняты спектры образцов

фосфатов кальция и бария при -120°C . Известно, что при охлаждении соединений, содержащих слабо связанные молекулы воды, ниже -110° поступательное и вращательное движения молекул воды практически исчезают. В этом случае в спектрах образцов, содержащих свободные протоны, могут наблюдаться только одиночные уширенные линии. Подобный сигнал ПМР образца $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$, дегидратированного при 350° и охлажденного затем до -120° , приведен на рис. 3, в (штриховая линия).

По данным спектров ПМР, в составе исходного $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ имеются слабо связанные протоны, входящие в состав подвижных молекул воды. Так, интенсивность узкой линии (рис. 3, а) резко уменьшается после дегидратации образца при 250° (рис. 3, б). Дальнейший ее рост с повышением температуры сушки до 350° связан с образованием свободных протонов, сопровождающим выделение воды при разложении гидроксильных ионов.

Согласно увеличению интенсивности узкой линии в исходных $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а, 2, а, 3, а), доля подвижных молекул воды увеличивается с уменьшением напряженности силового поля катиона.

В заключение следует отметить, что, по данным ПМР, состояние водорода в исследованных образцах различно по своей природе. Так, в исходных фосфатах магния и кальция, помимо кристаллизационной воды, обнаружено присутствие молекул подвижной воды. На спектрах ПМР зафиксировано наличие в исследуемых образцах гидроксильной воды. Показано, что одновременно с уменьшением интенсивности и ширины полосы, отвечающей гидроксильной воде, на спектрах появляется интенсивная узкая линия, вклад в которую дают свободные протоны, образовавшиеся при перестройке структуры исходного фосфатного аниона.

Литература

1. E. Thilo, H. Grunze. *Zs. anorg. allg. Chem.*, **290**, 209, 1957.
2. А. Б. Бектуров, Д. З. Серазетдинов, Ю. А. Кушников, Э. В. Полетаев, С. М. Дивненко. *ЖНХ*, **12**, 2355, 1967.
3. В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, Р. Я. Мельникова, А. С. Шульман, С. С. Гусев. *Изв. АН БССР, сер. хим.*, № 1, 36, 1968.
4. В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман. *ЖНХ*, **14**, 1, 1969.
5. K. W. Round, W. D. Knight. *Rev. Scient. Instr.*, **21**, 219, 1950.
6. А. Г. Брехунец, В. В. Манк, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский. *ДАН БССР*, **13**, 11, 1005, 1969.
7. I. H. Van Vleck. *Phys. Rev.*, **74**, 1168, 1948.
8. R. Chidambaram. *J. Chem. Phys.*, **36**, 2361, 1962.
9. Н. М. Домбровский, Р. Н. Домбровская. *ЖНХ*, **12**, 1478, 1967.
10. Н. М. Домбровский. *Кинетика и катализ*, **9**, 251, 1968.

Поступило в редакцию 8 января 1969 г.,
после доработки — 10 ноября 1969 г.