

УДК 546.41'185:546.431'185

*В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Г. И. САЛОНЕЦ, Е. Д. ДЗЮБА,
А. В. ЧУБАРОВ*

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОДНОЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРАТАЦИИ

Получены кривые изменения электропроводности фосфатов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в интервале температур 20–700° С. Показано, что применение метода электропроводности позволяет различить и охарактеризовать те стадии процессов, которые связаны с разупорядочением кристаллической структуры вещества и сопровождаются перестройкой анионной подрешетки.

Среди разнообразных методов исследования превращений твердых веществ при нагревании ведущее место занимает термография. Значительно реже для этой цели используют метод электропроводности, хотя электрические свойства твердого образца наиболее чувствительны к нарушениям структуры кристаллической решетки. Поэтому изменение электропроводности вещества в зависимости от температуры нагрева может служить идентификационным признаком той или иной стадии обезвоживания кристаллогидратов [1, 2]. В работах [3–5] метод электропроводности использован при исследовании фосфатов, в частности для изучения особенностей термоллиза $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4], исследования протонной проводимости кристаллов [5]. При изучении химизма обезвоживания $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [6–8] также отмечены некоторые особенности дегидратации указанных соединений, связанные с их структурными превращениями, наличием и состоянием гидратной воды в $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Целью данной работы явилось изучение структурных изменений однозамещенных фосфатов кальция и бария в процессе их термической дегидратации с использованием метода электропроводности.

Синтез $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ осуществляли по методике, описанной ранее [8]. $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ синтезировали аналогично $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Зависимость изменения электропроводности исследуемых соединений в процессе их нагревания изучали в интервале температур 20–700° С. Образец в виде прессованной таблетки диаметром 20 мм и толщиной 0,3–0,5 мм помещали между дисковыми молибденовыми электродами через платиновую фольгу. На электроды подавали постоянное стабилизированное напряжение 6 в. Предварительно снятые вольтамперные характеристики исследуемых веществ показали, что при указанном напряжении величина тока в цепи подчиняется закону Ома. Нагрев образцов проводили в электрической реостатной печи. Запись кривых изменения электропроводности образцов от температуры нагрева проводили на потенциометре ПДС-021.

Для сопоставления результатов изменения электропроводности (κ) с данными дифференциального термического анализа дериватограммы исследуемых фосфатов также получали для прессованных образцов. Тер-

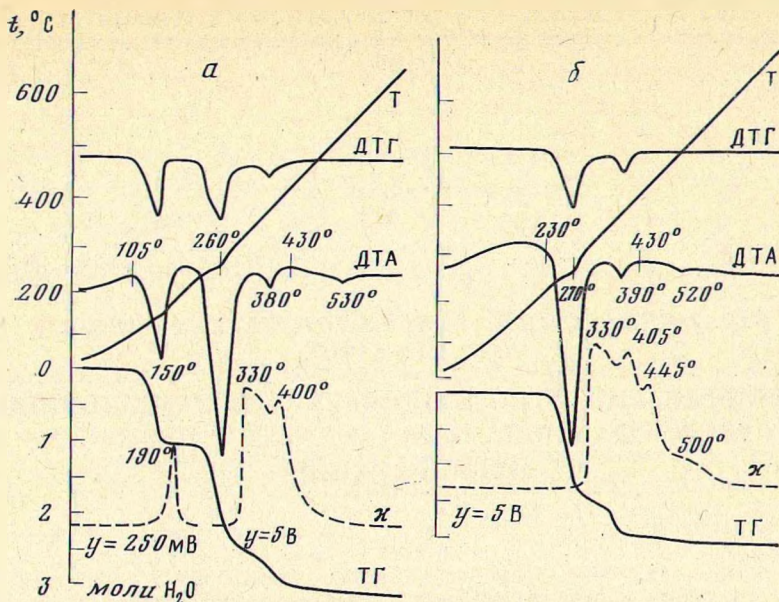


Рис. 1. Дериватограммы и кривые электропроводности $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (б) (y на кривых электропроводности — предел измерений шкалы ПДС по оси ординат)

мический анализ проводили на дериватографе системы Паулик. Скорость нагревания и навески образцов были одинаковы как при термографировании, так и при записи кривых электропроводности: 5 град/мин и 400 мг соответственно (для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ навеска — 370 мг).

Результаты исследований (рис. 1) показали, что для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в интервале 20–150° С изменения электропроводности не наблюдается (горизонтальный участок кривой κ , рис. 1, а). Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению максимумов на кривой κ при температурах 190, 330 и 400° С. Для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (рис. 1, б) максимумы проводимости наблюдаются при температурах 330, 405 и 445° С. Как известно [1], ионные кристаллы обычно относятся к диэлектрикам. Поэтому начальные значения проводимости для исследуемых фосфатов не превышали $10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Начиная с температуры 160°, электропроводность $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а) увеличивается почти на четыре порядка, достигая в максимуме (при 190° С) значения $0,015 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а затем уменьшается. Согласно экспериментальным данным, этот пик повышения электропроводности связан с разупорядочением исходной фазы $\text{Ca} \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в результате удаления из нее кристаллизационной воды и с появлением свободной фосфорной кислоты.

По литературным данным [9], структура $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ состоит из рифленых широких полос $[\text{CaH}_2\text{P}(1)\text{O}_4]^+$. Ионы $[\text{H}_2\text{P}(2)\text{O}_4]^-$ между этими полосами образуют с молекулами H_2O водородно-связанную сетку. Удаление кристаллогидратной воды при дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приводит к разрушению водородных связей внутри молекулярной решетки, в результате чего, как указывалось нами ранее [8], образуется свободная фосфорная кислота. Именно наличие H_3PO_4 в виде жидкой фазы в продукте дегидратации моногидрата однозамещенного фосфата кальция, а не плавление $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в собственной кристаллизационной воде, обуславливает повышение проводимости образца в интервале температур 150–200° С. Длинные молекулярные цепи и слои типа полимеров в решетке $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ затрудняют плавление соли вследствие большого числа связей между молекулами и потому при нагревании гидрата происходит только термическое разложение.

Как показано в данной работе, количество кислоты, определяемое в ацетоновой вытяжке прогретых образцов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и температура, соответствующая максимуму ее выделения, зависят от скорости нагревания образца: изменение скорости от 2,5 до 20 град/мин приводит к увеличению содержания свободной кислоты в образце при 190°C от 0,5 до 20% P_2O_5 соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается на кривых электропроводности: площадь и высота первого пика (190°C) на кривой κ (рис. 1, а), полученной при скорости нагревания 5 град/мин, значительно возрастают (примерно в 5 раз) при записи кривой электропроводности со скоростью нагрева образца 10 град/мин. Такая зависимость свидетельствует о том, что чем больше скорость нагрева, тем выше степень разупорядочения структуры. Однако сравнительно узкий температурный интервал выделения свободной фосфорной кислоты при дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ связан, очевидно, со значительной скоростью процесса перестройки структуры исходной фазы в структуру продуктов его дегидратации, в частности $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, который по параметрам элементарной ячейки несущественно отличается от $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и имеет одинаковую с ним триклинную решетку с числом формульных единиц, равным 2 [10, 11]. Уменьшение проводимости $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ после максимума 190°C объясняется переходом от внутренней разупорядоченности системы к некоторому структурному порядку образующейся кристаллической решетки промежуточного продукта дегидратации.

Кривая электропроводности $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, образующегося при дегидратации его моногидрата, отличается от кривой κ для синтезированного $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$: температурный интервал изменения проводимости для последнего несколько шире ($300\text{--}600^\circ\text{C}$), чем для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ из моногидрата ($300\text{--}450^\circ\text{C}$), кроме того, кривая κ для синтезированного $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ имеет более сложный характер (рис. 1, б). По результатам термического анализа [8] $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, как однокомпонентная твердая фаза, при обезвоживании $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не образуется.

Одной из особенностей структуры $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ является наличие симметричных водородных связей, которые объединяют группы $\text{P}(2)\text{O}_4$ в бесконечные цепи. Кроме того, пары ионов $[\text{H}_2\text{P}(1)\text{O}_4]^-$ связаны водородной связью в димеры через центры симметрии [10]. Разрушение водородно-связанной структуры при нагревании $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ свыше 300°C приводит к появлению свободных носителей заряда — протонов [11], в результате чего электропроводность образца резко повышается до значения $\kappa \approx 0,3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что примерно в 20 раз превышает электропроводность $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 190°C (рис. 1). Появление проводимости как для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ из моногидрата в интервале температур $300\text{--}450^\circ\text{C}$, так и для синтезированного $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ при $300\text{--}500^\circ\text{C}$, отмечено при удалении из образцов только последнего моля воды (рис. 1, кривые ТГ). Характер кривых в указанных интервалах температур свидетельствует о нескольких стадиях перестройки анионной подрешетки с участием свободных протонов. Формирование кристаллической решетки $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ конечного продукта обезвоживания однозамещенного фосфата кальция происходит наряду с удалением последних количеств воды из образца, при этом число подвижных протонов в системе снижается и электропроводность уменьшается. Характер процесса разупорядочения продуктов дегидратации определяется наличием жесткости кристаллической решетки исходной фазы [2], поэтому разрушение дефектной структуры $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ из моногидрата происходит значительно легче, чем в случае кристаллической решетки синтезированного $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (рис. 1, кривые κ).

По данным термического анализа последние $\sim 0,07$ моля воды удаляются при термообработке образцов фосфата кальция свыше 430°C , что на кривых ДТА отображается в виде небольших эндозффектов с минимумами при 530 и 520°C (рис. 1, кривые ДТА). При этом заканчивается структурообразование метафосфата кальция, происходит устранение де-

фектов кристаллической молекулярной решетки, и значение электропроводности для $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ не превышает κ для исходных $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Аналогичные структурные превращения фосфатного аниона отмечены при дегидратации $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Как и в случае однозамещенного фосфата кальция, температура, при которой кривая κ резко возрастает, не соответствует температуре начала дегидратации $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (рис. 2). Увеличение электропроводности зарегистрировано только после удаления половины всего количества H_2O и при температуре более низкой (250°C), чем для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (300°C). Сравнивая структуру $\text{Ba} \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ со структурой $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, следует отметить, что в случае фосфатов кальция решетка из $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ -ионов — трехмерная, а группы $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ в фосфате бария образуют двухмерную решетку, и фосфатные тетраэдры связаны в волнистые цепочки водородными связями [12]. Геометрия ионов $[\text{H}_3\text{PO}_4]^-$ в однозамещенном фосфате бария похожа на таковую в структурах указанных фосфатов кальция, поэтому и повышение электропроводности при термической дегидратации $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ также можно объяснить появлением свободных протонов, способных к трансляционным перемещениям. Небольшой эффект изменения электропроводности с максимумом при 560°C обусловлен, очевидно, структурными преобразованиями $\text{Ba} \cdot (\text{PO}_3)_2$, что сопровождается, по данным дилатометрии [13], изменением геометрических размеров образца.

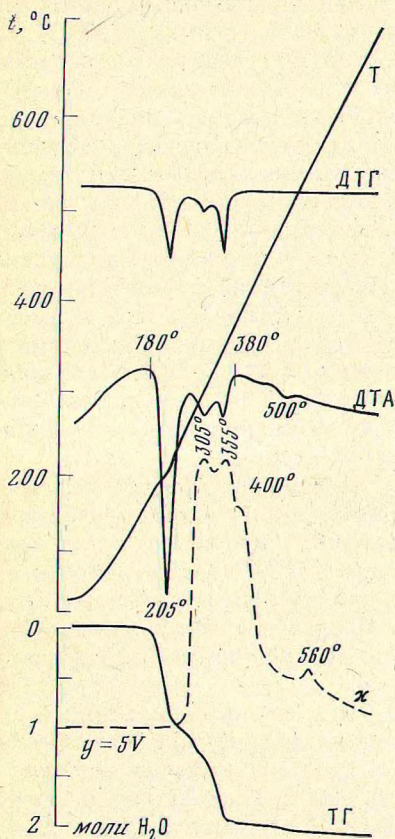


Рис. 2. Дериватограмма и кривая электропроводности $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Таким образом, применение метода электропроводности позволяет различить и охарактеризовать те стадии процессов, которые связаны с разупорядочением кристаллической структуры вещества, сопровождаются перестройкой анионной подрешетки, участвующей в образовании водородных связей, и определяются другими структурными изменениями, происходящими при термическом разложении твердых веществ.

Литература

1. В. В. Болдырев. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Изд. Томск. ун-та, Томск, 1963, стр. 246.
2. Д. Янг. Кинетика разложения твердых веществ. М., «Мир», 1969, стр. 264.
3. Д. Ф. Янченко, П. С. Лидоренко. Докл. АН СССР, 226, 1144 (1976).
4. Л. В. Кобец, Т. А. Колевич, Д. С. Умрейко. Коорд. хим., 4, 1856 (1978).
5. В. Morosin. Phys. Lett., A65, 53 (1978).
6. Л. Н. Щегров, Е. Д. Дзюба, В. Н. Макатуш. Ж. неорганич. материалы, 9, 2022 (1973).
7. В. В. Печковский и др. Ж. неорганич. материалы, 13, 2092 (1977).
8. В. В. Печковский и др. Ж. неорганич. химии, 24, 894 (1979).
9. V. Dickens, J. S. Bowen. Acta crystallogr., B27, 2247 (1971).
10. V. Dickens et al. Acta crystallogr., B29, 2057 (1973).
11. А. Г. Брехунец и др. Ж. прикл. спектроскопии, 20, 509 (1970).
12. J. D. Gilbert, G. P. Lenhart, L. K. Wilson. Acta crystallogr., B33, 3533 (1977).
13. М. И. Кузьменков и др. Ж. неорганич. химии, 17, 1898 (1972).

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 18 апреля 1979 г.