

УДК 546.41'185 — 384.2 : 542.92

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. Н. ШЕГРОВ, А. С. ШУЛЬМАН,
Р. Я. МЕЛЬНИКОВА, М. Д. МОЧАЛИНА

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Процесс термической дегидратации двузамещенных ортофосфатов (кристаллогидратов) в отличие от монозамещенных фосфатов протекает по сравнительно несложной схеме — с образованием на первой стадии безводных ортофосфатов, а затем пирофосфатов. Однако большой интерес вызывает конечный продукт дегидратации — пирофосфат. Отмечено, что при нагревании он претерпевает структурные превращения, приводящие к образованию различных полиморфных модификаций. Их наличие, температурные границы существования, а также структура привлекают внимание многих авторов.

В отношении пирофосфата кальция имеются указания на наличие трех его полиморфных модификаций, условно названных γ , β , α . Для изучения этих модификаций применяются методы термографии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов [1—6]. Интересна работа [7], в которой изучалась термическая дегидратация дикальцийфосфата (дигидрата) и полиморфные превращения пирофосфата кальция методом ЭПР; при этом в качестве парамагнитной метки в решетку исходного ортофосфата внедряли ионы Mn^{2+} .

Целью данной работы являлось исследование термической дегидратации $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обнаружение полиморфизма пирофосфата кальция и выявление некоторых особенностей, отличающих эти модификации. В качестве методов исследования были выбраны термографический, термогравиметрический, метод инфракрасной спектроскопии и ЭПР. Представляло интерес сравнить при этом чувствительность применяемых методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дикальцийфосфат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с внедренными в его решетку ионами Mn^{2+} синтезировали согласно методике [7]. Соотношение $\text{Ca}^{2+} : \text{Mn}^{2+}$ в препарате было равным 10^3 .

Термографическое исследование проводили на пирометре Курнакова ПК-59 с платино-платинородиевой термопарой. В качестве эталона применяли свежепрокаленную окись алюминия. Получены кривые нагревания в интервале $20\text{--}900^\circ\text{C}$. Скорость нагрева поддерживали постоянной и равной $8\text{--}10$ град/мин; навеска образца $0,5$ г. Образец и эталон помещали в кварцевые сосуды, находящиеся в металлическом блоке. Изменение убыли массы препарата в процессе нагревания фиксировали периодически с помощью торсионных весов. Навеска образца для термогравиметрирования составляла $40\text{--}50$ мг.

Термическое разложение $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осуществляли в лабораторной трубчатой печи в интервале $80\text{--}1200^\circ\text{C}$. Скорость нагрева печи поддерживали равной $8\text{--}10$ град/мин с помощью самопишущего потенциометра ЭПП-09 и платиноплатинородиевой термопары. Были исследованы продукты обжига, полученные прокалкой исходного вещества при температурах: $80, 100, 155, 200, 300, 400, 430, 500, 550, 600, 700, 800, 900, 1000, 1150$ и 1200°C (образцы при данных температурах выдерживали в печи в течение часа).

ИК-спектры поглощения получены на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14А в интервале частот $2000\text{--}660$ cm^{-1} (призма NaCl). Точность определения волновых чисел составляла ± 6 cm^{-1} .

Для приготвления образцов использовали методику прессования в КВг (рабочая концентрация образца составляла $0,5$ масс. %).

ЭПР-спектры сняты на радиоспектрометре РЭ-1301; чувствительность установки 10^{-11} г·моль дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Градуировку проводили при помо-

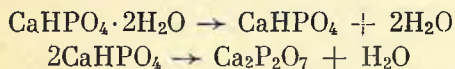
щи эталонных образцов ДФПГ и ионов двухвалентного марганца в нейтральной решетке. Образцы для измерения представляли собой поликристаллические порошки. Все измерения проведены при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термограмма $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с регистрацией убыли массы образца представлена на рис. 1. На термограмме наблюдаются два четко выраженных эндотермических эффекта в области температур 80—155 и 425—545° С.

Процесс дегидратации заканчивается в области 550° С; общая убыль массы — 25,6%, что соответствует потере 2,5 молекулы воды с образованием пирофосфата.

Этот процесс схематично может быть выражен уравнениями:



Применение метода ИК-спектроскопии к исследованию термохимических превращений $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволило обнаружить полиморфные переходы пирофосфата кальция, образующегося в процессе дегидратации $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Были получены ИК-спектры исходного $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его обжига, полученных при температурах: 80, 155, 300, 435, 550, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200° С (рис. 2).

В соответствии с известной интерпретацией ИК-спектров поглощения фосфатов [8—10] полосы поглощения исходного $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, кривая 1) можно отнести следующим образом: 1650 см^{-1} — $\delta\text{H}_2\text{O}$; 1214 см^{-1} — плоскостное $\delta\text{P} - \text{OH}$; 1130, 1056 см^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$; 992 см^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$; 877 см^{-1} — νPO ; 795 см^{-1} — внеплоскостное $\delta\text{P} - \text{OH}$ -колебание.

При нагревании $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 155° С (рис. 2, кривая 3) ИК-спектры практически не изменились, за исключением того, что относительно уменьшилась интенсивность полосы 1650 см^{-1} и полос поглощения группы $\text{P} - \text{OH}$ (1214, 795 см^{-1}).

Согласно данным термографического и термогравиметрического анализов, при нагревании до 155° С происходит отщепление молекул кристаллизационной воды. Относительные изменения интенсивностей полос поглощения групп $\text{P} - \text{OH}$ обусловлены, по-видимому, тем, что удаление кристаллизационной воды сопровождается частичным разрушением структуры ионов HPO_4^{2-} .

При дальнейшем нагревании до 300° С (рис. 2, кривая 4) в ИК-спектрах продуктов дегидратации $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ исчезают полосы с максимумами поглощения при 1214, 1130, 1056, 992 см^{-1} , сливаясь в сплошную размытую полосу с нечетко выраженными максимумами при 1126 и 1062 см^{-1} . Происходит некоторое перераспределение интенсивности с увеличением полуширины полосы при 1648 см^{-1} . Появление двух новых максимумов при 909 и 749 см^{-1} обязано присутствию пирофосфата кальция; при этом максимум 909 см^{-1} относится к асимметричному валентному (ν_{as}) колебанию PO_3 -группы пирофосфат-иона, а 749 см^{-1} — к симметричному валентному (ν_{s}) колебанию группы PO_3 [11, 12]. Таким образом, продукт термической дегидратации, полученный нагреванием $\text{CaHPO}_4 \cdot$

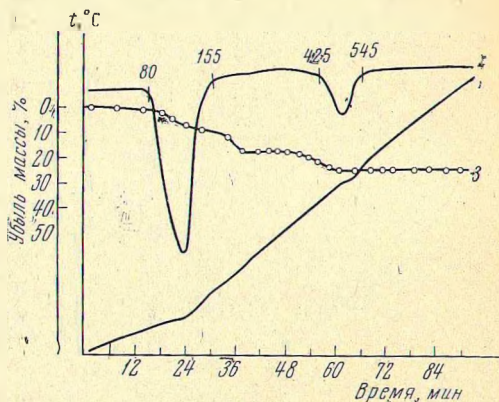


Рис. 1. Термограмма $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1 — простая запись; 2 — дифференциальная; 3 — кривая убыли массы (в процентах от первоначально взятой навески)

·2H₂O до 300° С, может представлять собой смесь ортофосфата и пирофосфата.

Последующий нагрев приводит к дальнейшему превращению ортофосфата в пирофосфат кальция, и спектр продукта дегидратации, полученного прокаливанием СаНРО₄·2Н₂O до 550° С (рис. 2, кривая 6), соответствует спектру пирофосфата кальция [13]. По данным работ [8, 11], полосы при 1201, 1166, 1142, 1082 см⁻¹ относятся к валентным асимметричным (ν_{as}) колебаниям РО₃-групп, входящих в состав иона Р₂O₇⁴⁻; 1038—1002 см⁻¹ — к валентным симметричным (ν_s) колебаниям РО₃-групп; 943 см⁻¹ — ν_{as} РОР, 725 см⁻¹ — ν_s РОР. При повышении температуры обжига до 800° С

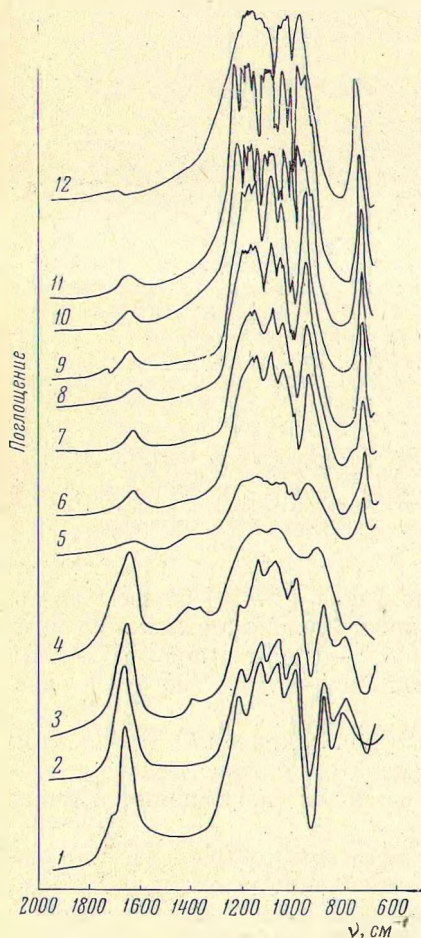


Рис. 2. ИК-спектры СаНРО₄·2Н₂O и продуктов его термической дегидратации.

ИК-спектры: 1 — СаНРО₄·2Н₂O; 2—12 — продуктов его дегидратации при температуре (° С): 2 — 80; 3 — 155; 4 — 300; 5 — 430; 6 — 550; 7 — 600; 8 — 700; 9 — 800; 10 — 900; 11 — 1000; 12 — 1200

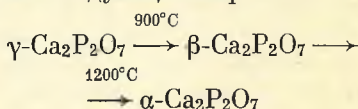
(рис. 2, кривые 7—9) ИК-спектры практически не меняются, лишь четче становятся максимумы при 1201, 1166, 1142 см⁻¹, что можно объяснить упорядочением структуры пирофосфата кальция.

С повышением температуры обжига до 900° С и выше (рис. 2, кривые 10, 11) пирофосфат кальция претерпевает превращения, которые приводят к усложнению спектра, проявляющемуся, прежде всего, в увеличении числа полос от 8 (555° С) до 16 (900° С).

Эти изменения спектра связаны с переходом γ-Са₂Р₂О₇, образовавшегося в результате дегидратации СаНРО₄, в β-Са₂Р₂О₇, симметрия кристаллического поля которого, по-видимому, более низкая, что и является причиной увеличения числа полос в спектре β-Са₂Р₂О₇, по сравнению с γ-Са₂Р₂О₇.

Дальнейшее нагревание до 1150° С не приводит к изменению спектра. При последующем нагревании до 1200° С (рис. 2, кривая 12) спектр становится более расплывчатым, число полос поглощения резко уменьшается. Это изменение можно объяснить начавшимся образованием высокотемпературной α-модификации пирофосфата кальция.

Исходя из полученных данных, схему полиморфных превращений пирофосфата кальция можно представить следующим образом:



Эта схема подтверждается исследованием термохимических превращений дифосфата и пирофосфата кальция методом ЭПР (рис. 3, 4).

Спектр ЭПР ионов Мп²⁺ в исходном СаНРО₄·2Н₂O имеет протяженность по полю порядка 4000 эрстед, что говорит о сильном взаимодействии кристаллического поля основного вещества с ионами Мп²⁺, и соответствует данным, имеющимся в литературе [7] (рис. 3, кривая 1).

Так как электронный спин иона марганца $S = 5/2$, а ядерный спин $Mn^{2+} I = 5/2$, то в кристаллическом поле моноклинного типа, которое приписывают решетке $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ [14], можно ожидать появления пяти различных электронных переходов, каждый из которых разделен на шесть компонент сверхтонкой структуры (СТС). Наряду с этим в данном случае происходит дальнейшее усложнение спектра, причиной чего может служить, например, наличие суперсверхтонкого взаимодействия со спинами протонов.

Широкая линия ($\Delta H \simeq 430$ эрстед), вероятно, обязана фосфату марганца, образовавшемуся при синтезе $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и присутствующему в виде групп молекул, наряду с внедренными в решетку дифосфата кальция отдельными ионами Mn^{2+} .

Отщепление кристаллизационной воды приводит к таким изменениям в решетке дифосфата кальция, когда значительно повышается порядок симметрии внутрикристаллических полей. Спектр ЭПР $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, прокаленного при $100^\circ C$ (рис. 3, кривая 2), еще не отличается от спектра исходного образца. После обжига при $200^\circ C$ спектр ЭПР (рис. 3, кривая 3) уже не содержит пяти электронных переходов и представляет собой шесть линий СТС иона Mn^{2+} .

Так как образцы порошкообразны, следует учесть, что линии СТС оказываются размытыми за счет анизотропии g -фактора и сверхтонкого взаимодействия [15]. Поэтому и по причине наложения широкой линии фосфата марганца нельзя однозначно заключить, что после обжига при $200^\circ C$ система полностью представляет собой безводный дифосфат кальция, а не смесь с дигидратом, что является вполне вероятным.

Продукт обжига при $500^\circ C$, по данным термографирования и ИК-спектров, представляет собой пирофосфат кальция. Спектр ЭПР этого образца (рис. 3, кривая 6) состоит из двух групп линий по шесть компонент СТС. Одна из групп (А) совпадает по положению в магнитном поле с группой линий СТС в спектре продукта обжига при $200^\circ C$ (рис. 3, кривая 3), и g -фактор близок к g -фактору ДФПГ. Вторая группа линий (В) несколько смещена в сторону низких полей. Впервые следы линий этой группы появляются в спектре $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, прокаленного при $300^\circ C$ (рис. 3, кривая 4). Линии формируются в отчетливую группу только в спектре пирофосфата кальция. При этом можно провести аналогию с формированием полос поглощения пирофосфат-иона в ИК-спектрах.

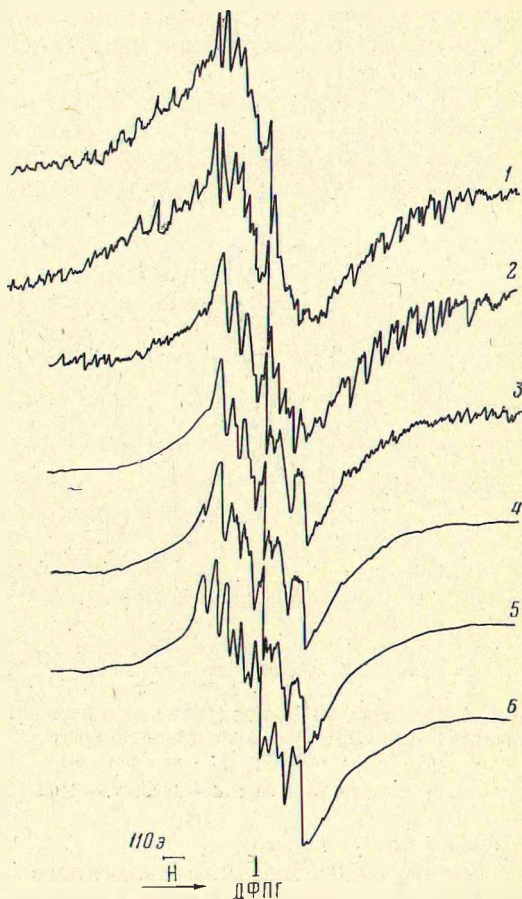


Рис. 3. Спектры ЭПР $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и продуктов его термической дегидратации.

Спектры ЭПР: 1 — $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; 2—6 — продукты его термической дегидратации при температурах: 2 — 100; 3 — 200; 4 — 300; 5 — 400; 6 — 500

Спектры ЭПР образцов, прокаленных при 600, 700, 800° С (рис. 4, кривые 1, 2), практически не менялись. Произошло лишь некоторое сужение каждой из двенадцати компонент.

Возможно, что структура пирофосфата кальция имеет два неэквивалентных положения, в которых ионы Mn^{2+} замещают ионы Ca^{2+} . Однако типы симметрии кристаллических полей, создаваемых в местах таких локализаций, должны быть достаточно близки и, видимо, высокого порядка.

Число полос поглощения пирофосфат-иона в ИК-спектрах при этих температурах также не меняется. Таким образом, $\gamma-Ca_2P_2O_7$ стабилен в интервале температур 500—800° С.

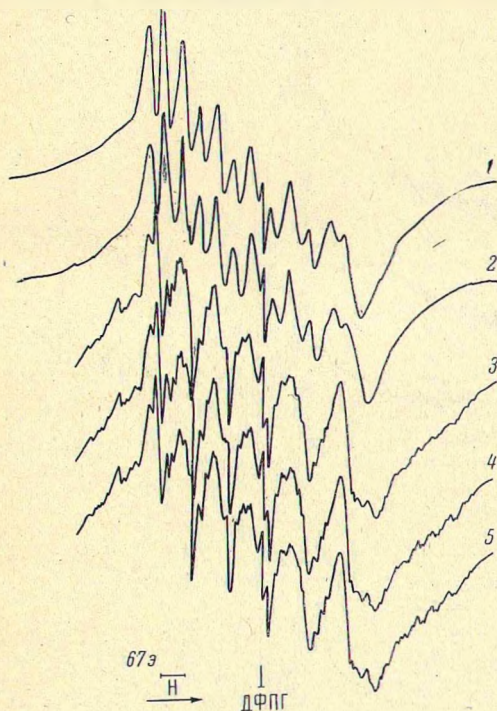


Рис. 4. Спектры ЭПР продуктов термической дегидратации $CaMPO_4 \cdot 2H_2O$. Температура обжига (°С):

1 — 700; 2 — 800; 3 — 900; 4 — 1000; 5 — 1100

Спектр ЭПР образца, прокаленного при 1200° С, еще более усложняется. Его протяженность в поле возрастает до 3000 эрстед. Это можно объяснить появлением высокотемпературной α -модификации пирофосфата кальция. Имеет место тенденция к понижению порядка симметрии кристаллической решетки.

Следует обратить внимание, что именно при этой температуре вновь резко изменяется ИК-спектр (рис. 2, кривая 12). Образование более диффузного спектра может происходить либо за счет увеличения взаимодействия между пирофосфат-ионами в решетке, либо за счет того, что при данных условиях кристаллическая структура α -модификации еще окончательно не сформировалась.

Таким образом, термохимические превращения дифосфата кальция (дегидратация и полиморфные переходы) одинаково четко отразились в ИК-спектрах поглощения прокаленных образцов и в спектрах ЭПР ионов Mn^{2+} , изоморфно замещающих ионы Ca^{2+} в решетке исходного дифосфата и продуктах его обжига. Это позволяет предположить, что небольшие ко-

При дальнейшем прокаливании пирофосфат кальция претерпевает превращения, которые приводят к значительному усложнению в спектрах ЭПР. Спектры ЭПР продуктов обжига при 900, 1000, 1100° С (рис. 4, кривые 3—5) содержат пять групп по шесть линий СТС; однако общая протяженность спектров, в отличие от спектров исходного, около 600 эрстед. Одна из групп имеет большую интенсивность и по положению в магнитном поле совпадает с группой (В) спектра пирофосфата. В целом спектр с большим количеством линий указывает на изменения в решетке пирофосфата с понижением симметрии, что приписывают полиморфному переходу с образованием β -модификации.

Характерно, что при этом наблюдается значительное увеличение числа полос и в ИК-спектре (от 8 до 16), что также связывают с понижением симметрии кристаллического поля пирофосфата кальция.

личества ионов Mn^{2+} не оказывают существенного влияния на происходящие термохимические процессы, а будучи изоморфно введенными в решетку дифосфата кальция, испытывают действие его изменяющихся внутрикристаллических полей.

Благодаря проведенному сравнительному исследованию данная методика внедрения индифферентной парамагнитной метки в решетку изучаемого вещества, вероятно, может быть принята также для исследования и других подобных объектов.

ВЫВОДЫ

1. Удаление кристаллизационной воды при нагревании $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ приводит к упорядочению структуры с повышением симметрии кристаллической решетки. Однако одновременно происходит превращение некоторой части ионов HPO_4^{2-} в ионы $P_2O_7^{4-}$.

2. В интервале температур $300-430^\circ C$ продукт термической дегидратации $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ представляет собой смесь безводного фосфата и пирофосфата кальция. Выше $500^\circ C$ продуктом дегидратации является $\gamma-Ca_2P_2O_7$, кристаллическая решетка которого имеет два неэквивалентных положения иона Ca^{2+} с близкой симметрией.

3. При температурах выше $800^\circ C$ образуются β - и α -модификации пирофосфата кальция, что подтверждается методами ИКС и ЭПР.

В заключение авторы выражают благодарность А. К. Потаповичу и С. С. Гусеву за постоянный интерес к работе и участие в обсуждении полученных результатов.

Литература

1. Н. М. Домбровский. Тр. Второго совещания по термографии. Казань, 1964, стр. 284.
2. I. B. Rabatin, R. H. Gal, A. E. Newkirk. *J. Phys. Chem.*, **64**, 491 (1960).
3. A. O. Meintosh, W. L. Jblonsku. *Analyt. Chem.*, **28**, 1424 (1956).
4. J. Fox, K. B. Clark. *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 1264 (1943).
5. R. E. Mesmer, R. R. Irani. *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 530 (1963).
6. N. S. Welb. *Acta Crystallogr.*, **21**, 845 (1966).
7. I. A. Parodi, R. L. Niekok, W. E. Segecken, I. R. Cooper. *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 688 (1965).
8. D. E. Corbridge, E. Lowe. *J. Chem. Soc.*, 493 (1954).
9. A. S. Charman, L. E. Thirweel. *Spectrochim. acta*, **20**, 937 (1964).
10. Г. В. Юхневич. *Оптика и спектроскопия*, **2**, 223 (1960).
11. W. Bues, H. W. Gehrke. *Z. anorg. allgem. Chem.*, **288**, 291 (1956).
12. К. А. Авдученская, И. В. Тананаев. *Ж. неорган. химии*, **10**, 366 (1965).
13. D. Grandjean, A. Hadni. *J. Chim. Phys.*, **62**, 981 (1965).
14. А. В. Казаков. Тр. Н.-и. ин-та удобрений, вып. 139 (1937).
15. P. H. Kasai. *J. phys. Chem.*, **66** (1962).

Поступила в редакцию
10 июля 1967 г.