

УДК 546.41'185—384+546.46'185—384

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. Н. ЩЕГРОВ, А. С. ШУЛЬМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ДЕГИДРАТАЦИИ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФОСФАТОВ
МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

Установлена возможность проведения хроматографического анализа продуктов обжига $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ путем перевода их в соответствующие полифосфорные кислоты с помощью катионного обмена, в частности на катионите Дауэкс-50. Показано, что с ростом температуры обжига $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ увеличивается длина цепи образующихся полифосфатов. Данные ИК-спектров поглощения исследуемых образцов свидетельствуют о том, что конечными продуктами термического разложения $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ являются соответственно циклический тетраметафосфат магния и метафосфаты кальция типа $[Ca(PO_3)_2]_n$.

Известно, что при дегидратации однозамещенных ортофосфатов образуется смесь конденсированных или полимерных фосфатов, обладающих сложной структурой [1]. Поэтому возникает необходимость в комплексном их изучении с привлечением различных физико-химических методов анализа (термография, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ и др.). Представляет интерес исследование полифосфатных смесей с использованием бумажной хроматографии — одного из основных методов идентификации полифосфатных анионов с низкой степенью полимеризации ($n \leq 8$) [2].

В литературе имеются описания процессов термического обезвоживания монозамещенных фосфатов кальция и в меньшей степени магния. Так, в ряде работ [3, 4] был предложен несколько упрощенный механизм их дегидратации:



В других работах [5, 6] приводятся более сложные схемы процессов, протекающих при нагревании рассматриваемых монофосфатов, в которых авторы указывают на образование полифосфатов общей формулы $Me_nH_2P_nO_{3n+1}$. Кроме рентгенографических исследований, для идентификации полифосфатных анионов привлекали хроматографический анализ с использованием в качестве растворителя оксалата натрия и раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты. При этом хроматографировали лишь фракции, полученные в течение продолжительного времени растворения, достигавшего 18—20 суток. В результате этого первоначальный состав изучаемых полифосфатов мог меняться, на что в литературе имеются указания [6]. Это дает основание полагать, что проблема растворения смеси полифосфатов магния или кальция, возникающая при исследовании их состава, недостаточно разрешена.

Целью данной работы являлось исследование состава конденсированных фосфатов магния и кальция, образующихся при дегидратации монозамещенных ортофосфатов, и полимеризации фосфатных анионов в интер-

вале 100—1000° С. При этом имелось в виду нахождение таких методов растворения полифосфатов магния и кальция, которые бы позволили в значительной мере исключить условия для протекания гидролиза и дали возможность изучить продукты обжига методом бумажной хроматографии.

В качестве методов исследования были также использованы термографический, термогравиметрический и метод инфракрасной спектроскопии.

Основой для выбора методики перевода конденсированных фосфатов в растворимое состояние явились работы [7], в которых изучалось взаимодействие труднорастворимых соединений (таких, например, как сульфат бария, хлорид серебра, трехзамещенные фосфаты магния и кальция) с катионообменной смолой в водородной форме и показана возможность их разложения с получением соответствующих кислот. Также учитывалось, что основной особенностью полифосфатных анионов является устойчивость их в водных растворах при комнатной температуре и рН, близких к 7.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

В качестве исходных веществ использованы монозамещенный фосфат магния $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, синтезированный согласно данным работы [8], и реактивный монокальцийфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ марки «ч.», предварительно перекристаллизованный.

Термографические исследования проведены на пирометре Курнакова ПК-59 с платиноплатинородиевой термопарой. Эталоном служила свежeproкаленная окись алюминия. Скорость нагрева была равной 8—10 град/мин, навеска образца составляла 0,5 г.

Термическое разложение исследуемых объектов осуществляли в лабораторной трубчатой печи в интервале 100—1000° С. При проведении обжига соблюдали условия, близкие к условиям термографирования. Области температур, при которых проводился обжиг образцов для определения их состава, выбраны согласно данным термографического анализа.

Перевод образовавшихся полифосфатов в соответствующие им поликислоты проводили в смеси с Н-катионитом «Дауэкс 50Вх12»; оптимальные условия получения поликислот были найдены экспериментально с учетом использования обменной емкости катионита, достижения наименьшего времени контакта образца с катионитом и наименьшего объема воды, взятой для приготовления суспензии (во избежание гидролиза). Была отработана следующая методика: навеска монофосфата, взятая для обжига, составляла 0,15 г; навеска катионита — 5 г; объем воды — 15 мл; время контакта полученных образцов с катионитом увеличивали по мере повышения температуры дегидратации, и оно составляло от 10 до 120 мин. Следует отметить, что условия подобного растворения в данной работе подбирались для смеси фосфатов, полученных при температурах обжига, не превышающих 450° С, т. е. температур, за пределами которых, по данным термографического анализа, не наблюдалось изменений, связанных с процессом дегидратации.

При выборе оптимальных условий перевода смеси конденсированных фосфатов в поликислоты также учитывали условия, при которых возможно проведение четкого хроматографирования. Так, наилучшее разделение фосфатных анионов достигается в случае нанесения на старт хроматограммы раствора в объеме 0,05—0,1 мл с содержанием в нем фосфора в количестве 25—50 γ. Хроматографирование проводилось на бумаге ватмац-3 параллельно в кислом и щелочном растворителях в течение 18—20 ч, согласно методике [2]. Так как при взаимодействии образцов с Н-катиони-

* В экспериментальной работе принимала участие Л. С. Ещенко.

том образуется смесь поликислот с рН 1,8—2, во избежание гидролиза проводили их нейтрализацию, и на старт наносили раствор в виде натриевых солей.

Идентификация фосфатов при хроматографировании производилась по сравнению R_f величин с литературными данными (имеющимися для натриевых солей конденсированных кислот [2]) и по некоторым эталонным образцам.

ИК-спектры поглощения образцов были получены на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14а. Точность определения волновых чисел составила $\pm 6 \text{ см}^{-1}$.

Для приготовления образцов была использована методика прессования в КВг. Рабочая концентрация образца в таблетке составляла 0,5% по массе*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термограмма $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 1, а. На термограмме наблюдаются три четко выраженных эндотермических эффекта при 115, 245, 450° С. Термогравиметрически установлено, что общая убыль массы к концу третьего эффекта составляла 30% и близка к расчетному содержанию воды в однозамещенном фосфате магния, дигидрате.

Хроматографическому анализу подвергнуты продукты обжига исходного $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, проведенного при 100, 160, 200, 250, 350 и 450° С. Анализ образца, нагретого до 100° С, показал, что дегидратация при данных условиях не приводит к изменению ортофосфатного аниона (рис. 2, хроматограммы 1, 2); при 160° С образец представляет собой смесь орто- и пирофосфата магния (рис. 2, хроматограмма 3).

Дальнейшее отщепление воды сопровождается очень сложными превращениями. На основании данных хроматографического анализа можно заключить, что в образцах, дегидратированных в интервале 200—250° С, присутствуют полифосфаты со степенью полимеризации n , равной 6 и 7 соответственно (рис. 2, хроматограммы 4, 5). Судя по хроматограмме 6 (рис. 2), образец, полученный нагреванием до 350° С, представляет еще более сложную смесь, состоящую из восьми фосфатов — от орто- до октаполифосфата включительно. При 450° С также установлено наличие смеси полифосфатов со степенью полимеризации n от 1 до 9 (рис. 2, хроматограмма 7).

Характерно, что наиболее сложная смесь фосфатов образуется в области третьего эндотермического эффекта, где термохимические превращения полифосфатов магния протекают в основном за счет процессов полимеризации.

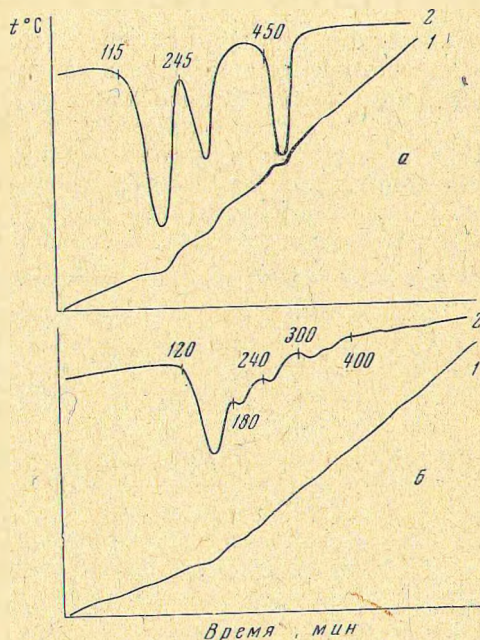


Рис. 1. Термограммы $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б)
1 — t , °С; 2 — Δt , град

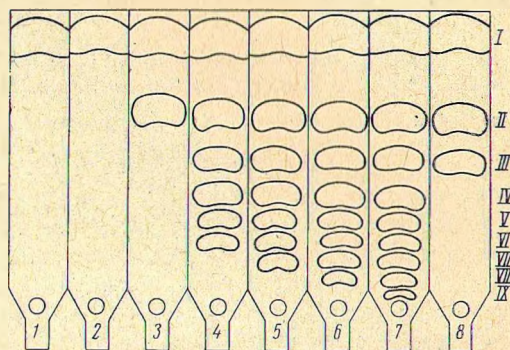
* ИК-спектры поглощения образцов были сняты Р. Я. Мельниковой.

На термограмме монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается один очень отчетливый эндотермический эффект в области $120\text{--}180^\circ\text{C}$ и ряд эндотермических эффектов в интервале $180\text{--}400^\circ\text{C}$ (рис. 1, б). Данные термогравиметрического анализа показали, что процесс обезвоживания $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ заканчивается при 400°C и общая убыль массы составляет 21% .

Получены хроматограммы образцов, прокаленных при $100, 180, 210, 240, 300, 360^\circ\text{C}$.

Рис. 2. Хроматограммы $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и продуктов его термической дегидратации (2—8) при температуре, $^\circ\text{C}$:

2 — 100; 3 — 160; 4 — 200; 5 — 250;
6 — 350; 7 — 450; 8 — этанол. Формы фосфатов: I — орто-; II — пиро-; III — триполи-; IV — тетраполи-; V — пентаполи-; VI — гексаполи-; VII — гептаполи-; VIII — октаполи-; IX — нонаполифосфат



Хроматограмма образца, прокаленного при 100°C , идентична хроматограмме исходного монофосфата кальция (рис. 3, хроматограммы 1, 2). При нагревании до 180°C происходит образование смеси, состоящей из орто-, ди-, триполи- и тетраполифосфатов (рис. 3, хроматограмма 3). Нагрев до 210°C не приводит к изменению числа полифосфатов в смеси; в образцах, прокаленных при 240 и 300°C , появляются пента- и гексаполифосфаты (рис. 3, хроматограммы 5, 6). Достаточно четкое разделение наблюдается на хроматограмме образца, прокаленного при 360°C (рис. 3, хроматограм-

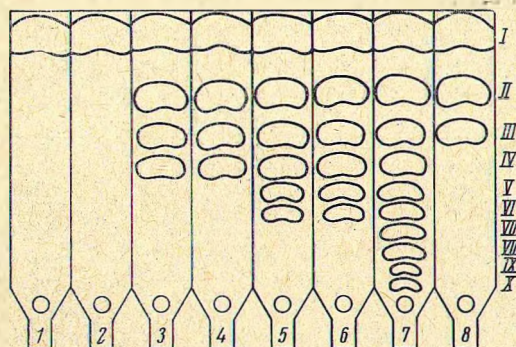


Рис. 3. Хроматограммы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и продуктов его термической дегидратации (2—8) при температуре, $^\circ\text{C}$:

2 — 100; 3 — 180; 4 — 210; 5 — 240;
6 — 300; 7 — 360; 8 — этанол. Формы фосфатов: I — орто-; II — пиро-; III — триполи-; IV — тетраполи-; V — пентаполи-; VI — гексаполи-; VII — гептаполи-; VIII — октаполи-; IX — нонаполи-; X — декаполифосфат

ма 7). Как видно, на хроматограмме проявилось большое количество форм с максимальной степенью полимеризации, равной 10, т. е. в смеси присутствуют декаполифосфаты. Подобная степень разделения находится практически у верхнего предела чувствительности хроматографического метода анализа. Пока нельзя утверждать (без дополнительных экспериментальных исследований), что образец, полученный при данных условиях, не представляет более сложную смесь.

Судя по данным хроматографирования образцов, прокаленных при 360°C , можно утверждать, что и за пределами температур, соответствующих термографическим эффектам, связанных с дегидратацией, происходят процессы, приводящие к образованию сложной смеси полифосфатов (что и обнаружено при использовании в данной работе метода ИКС). Как уже подчеркивалось, основным фактором, влияющим на возможность дальнейшего исследования высокотемпературных полифосфатов методом бумажной хроматографии, является нахождение методики их растворения.

Исследовалась вероятность протекания процесса гидролиза поликислот, получаемых в результате катионного обмена конденсированных фосфатов. Было проведено хроматографирование смеси поликислот сразу же после их получения, через сутки и через пять суток. Количественные формы на хроматограмме не изменялись, что свидетельствовало об отсутствии существенно гидролиз поликислот, перешедших в раствор.

Научное исследование продуктов обжига монозамещенных ортофосфатов магния и кальция методом инфракрасной спектроскопии также подтвердило, что наиболее сложный состав полифосфатов магния и кальция образуется при 450 и 300° С соответственно.

Однако преимущественную фазу при помощи ИК-спектров определить оказалось затруднительно.

Методом ИК-спектров удалось выявить в продуктах обжига $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ наличие кислых фосфатов и проследить за изменениями, происходящими в смеси полифосфатов в интервале 450—1000° С (где не применялся хроматографический анализ). При этом установлено, что конечным продуктом обжига монофосфата магния является циклический тетраметафосфат, а монофосфата кальция — метафосфаты типа $[Mg(PO_3)_2]_n$ (рис. 4). Так, в спектре $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, прокаленном при 900° С (рис. 4, кривая 2), присутствуют группы полос, характерные для тетраметафосфата магния, а именно: 1346, 1326, 1302 cm^{-1} — $\nu_{as}PO$, 1179, 1102 — ν_sPO , 1052 — $\nu_{as}POR$, дублет 749—723 cm^{-1} — ν_sPOR .

Необходимо отметить, что, судя по литературным данным [9], именно дублет 750—725 cm^{-1} характерен для циклического тетраметафосфата.

Спектры метафосфатов кальция (рис. 4, кривая 4) состоят из узких полос, относящихся к характеристическим колебаниям групп PO_2 , проявляющихся при 1310, 1248, 1210 cm^{-1} (асимметричные) и 1150, 1115, 1059 cm^{-1} (симметричные). Для групп POR частоты асимметричных и симметричных валентных колебаний проявляются соответственно при 955, 922 cm^{-1} и при 790, 753, 680 cm^{-1} . Такой спектр характерен для метафосфатов кальция $[Ca(PO_3)_2]_n$.

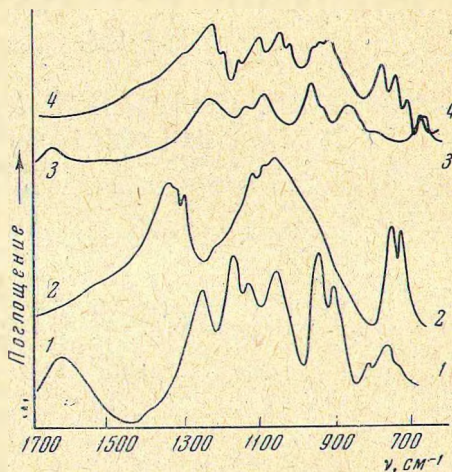


Рис. 4. ИК-спектры $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (1), $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (3) и конечных продуктов их дегидратации: тетраметафосфата магния $[Mg(PO_3)_2]_n$ (2) и метафосфата кальция $[Ca(PO_3)_2]_n$ (4)

Литература

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения., М., И. Л., 1962, стр. 330, 353.
2. E. Karl-Kroupa. *Analyt. Chem.*, **28**, 1094 (1956).
3. О. С. Новикова, Н. А. Парлиев, В. С. Вызго, М. Н. Набиев. Докл. АН УзССР, № 6, 27 (1961).
4. В. С. Вызго, М. Г. Саибова. Докл. АН УзССР, № 3, 28 (1959).
5. E. Thilo, J. Grunze. *Z. anorg. Chem.*, **290**, 209 (1957).
6. S. O. Ohashi, J. R. V. Wazer. *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 830 (1959).
7. Г. Осборн. Синтетические ионообменники. М., «Мир», 1964.
8. С. Я. Шпунт, А. П. Белопольский, М. Н. Шулгина. Ж. прикл. химии, **23**, 813 (1950).
9. E. Steger. *Z. anorg. Chem.*, **294**, 1 (1958).

Поступила в редакцию
9 июля 1967 г.