

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. Н. ШЕГРОВ, Р. Я. МЕЛЬНИКОВА,  
А. С. ШУЛЬМАН, С. С. ГУСЕВ

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

При исследовании термического разложения кислых ортофосфатов — одного из основных технологических способов получения конденсированных фосфатов — возникает ряд важных вопросов, связанных с установлением состава продуктов дегидратации и изучением механизма их молекулярных превращений. Естественно, что при решении таких задач необходимо привлечение как химических, так и физических способов исследования.

В данной работе для установления состава продуктов термического разложения монозамещенных фосфатов магния и кальция были получены и исследованы ИК-спектры поглощения и использованы данные термографического анализа.

Монозамещенный фосфат магния был синтезирован на основе диаграммы растворимости тройной системы  $MgO-P_2O_5-H_2O$  [1], а моно-

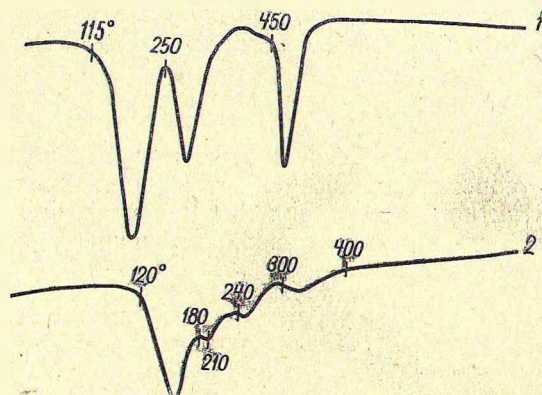


Рис. 1. Термограммы  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (1)  
и  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  (2)

фосфат кальция приготовлен путем перекристаллизации реактива марки «ч» [2].

Термограммы  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  приведены на рис. 1. Скорость нагрева образцов составляла 8—10 град/мин.

Получение образцов для исследования процесса термической дегидратации  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  с помощью метода ИК-спектроскопии проводилось путем термического разложения указанных фосфатов в лабораторной трубчатой печи. Скорость нагрева поддерживалась, как и при термографировании, в пределах 8—10 град/мин.

ИК-спектры поглощения исследуемых продуктов были сняты на инфракрасном спектрометре ИКС-14А в интервале  $1700-660\text{ см}^{-1}$  (призма NaCl). Спектральная ширина щели изменялась в пределах  $6-4\text{ см}^{-1}$ . Точность определения волновых чисел  $\pm 6\text{ см}^{-1}$ . Для приготовления образцов была использована методика прессования в КВт (концентрация образца в таблетках составляла  $0,5\%$  по весу).

Спектральному исследованию были подвергнуты исходный  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и продукты его дегидратации при температурах

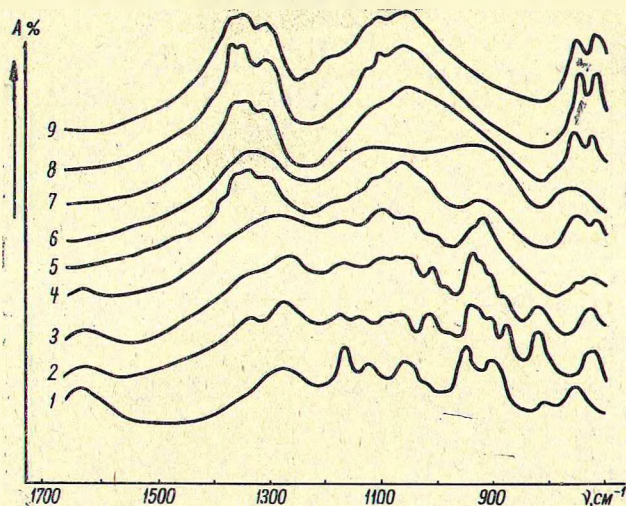


Рис. 2. ИК-спектры  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его дегидратации:

1— $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 2—9 — продукты его дегидратации при температуре (в °С): 2—160; 3—200; 4—250; 5—450; 6—600; 7—700; 8—800; 9—1000

$160^\circ, 200, 250, 450, 600, 700, 800, 1000^\circ\text{C}$  (рис. 2) и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $180^\circ, 210, 240, 300, 360, 400, 500, 600, 700, 800, 1000^\circ\text{C}$  (рис. 3).

В работах Корбриджа [3] и Чампена [4] приведена интерпретация основных характеристических частот структурных элементов монозамещенных фосфатов. Согласно этим данным, наблюдаемые частоты максимумов поглощения в спектре исходного  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2, кривая 1) могут быть отнесены следующим образом:  $1632\text{ см}^{-1}$ — $\delta\text{H}_2\text{O}$ ;  $1261\text{ см}^{-1}$ —плоскостное  $\delta\text{P}-\text{OH}$ ;  $1177$  и  $1134\text{ см}^{-1}$ — $\nu_{as}\text{ PO}_2$ ;  $1057\text{ см}^{-1}$ — $\nu_s\text{ PO}_2$ ;  $952$  и  $908\text{ см}^{-1}$ — $\nu\text{P}-\text{O}$ ;  $815\text{ см}^{-1}$ —внеплоскостное  $\delta\text{P}-\text{OH}$ .

Нагревание монофосфата магния до  $160-200^\circ$  (рис. 2, кривые 2, 3) приводит к появлению в спектре дополнительной полосы с частотой  $1335\text{ см}^{-1}$  (область, характерная для  $\delta\text{P}-\text{OH}$  колебаний); к перераспределению интенсивностей в интервале  $1200-1000\text{ см}^{-1}$ , где число полос увеличивается от трех до шести. В области ниже  $1000\text{ см}^{-1}$  фиксируются новые полосы при  $925, 886, 834$  и  $726\text{ см}^{-1}$ .

Определенное суждение можно высказать относительно полосы в области  $815-835\text{ см}^{-1}$ ; интенсивность ее с ростом температуры изменяется симбатно с изменением интенсивности поглощения при  $1330\text{ см}^{-1}$  и, вероятно, ее можно связывать с проявлением колебаний элементов  $\text{P}-\text{OH}$  (разновидность внеплоскостных деформационных колебаний [3, 4]). Что касается частот  $925$  и  $726\text{ см}^{-1}$ , то их соответственно можно отнести к характеристическим колебаниям  $\nu_{as}\text{ PO}_2$  и  $\nu_s\text{ PO}_2$  образующихся цепочек  $\text{PO}_2$  пирофосфатов [5]. Тогда частота при  $886\text{ см}^{-1}$  представляет разновидность валентного колебания  $\text{P}-\text{O}$ .



Такие изменения в спектрах поглощения вызваны, очевидно, тем, что на данном этапе разложения, наряду с отщеплением молекул кристаллизационной воды, происходят процессы конденсации монофосфата магния, ведущие к образованию смеси фосфатов различного состава.

Наличие трех характеристических частот структуры P—OH ( $1335$ ,  $1270$  и  $834\text{ см}^{-1}$ ), частот  $925\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{as}\text{POP}$ ) и  $725\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s\text{POP}$ ) пирофосфат-иона свидетельствует о присутствии смеси кислых фосфатов,

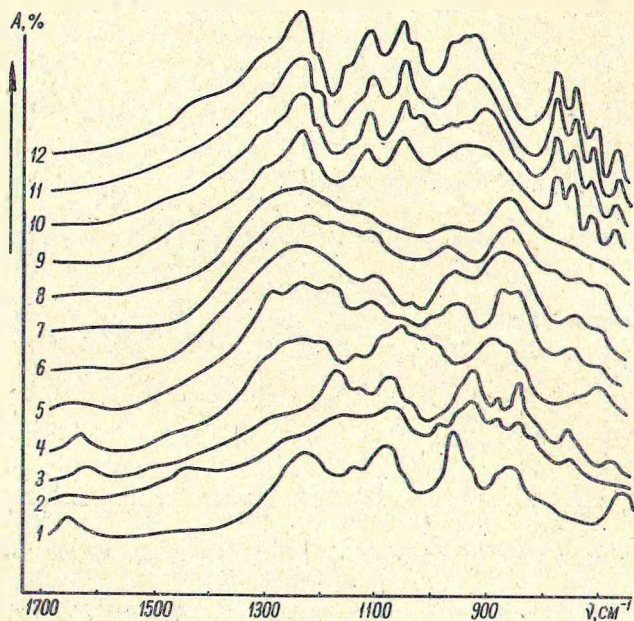


Рис. 3. ИК-спектры  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и продуктов его дегидратации:

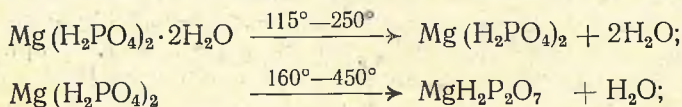
1— $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 2—12 — продуктов его дегидратации при температуре ( $^{\circ}\text{C}$ ): 2—180; 3—210; 4—240; 5—300; 6—360; 7—400; 8—500; 9—600; 10—700; 11—800; 12—1000

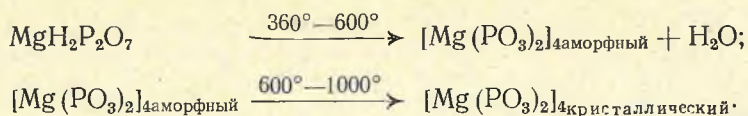
в частности кислых орто- и пирофосфатов магния. Вполне вероятно присутствие и более высокомолекулярных фосфатов.

Резкие изменения в спектре происходят при достижении температуры  $450^{\circ}$  (рис. 1, кривая 5), где, наряду с полосами, присущими пирофосфат-иону, появляются группы полос, характерные для тетраметафосфата магния [6], а именно:  $1346$ ,  $1326$ ,  $1302\text{ см}^{-1}$ — $\nu_{as}\text{PO}$ ,  $1179$ ,  $1102$ — $\nu_s\text{PO}$ ,  $1052$ — $\nu_{as}\text{POP}$ , дублет  $749$ — $723\text{ см}^{-1}$ — $\nu_s\text{POP}$ .

Спектр тетраметафосфата магния (область температур  $500$ — $600^{\circ}$ ) является диффузным (рис. 2, кривая 6), и только при достижении  $700^{\circ}$  можно наблюдать спектр, характерный для кристаллического тетраметафосфата магния (рис. 1, кривая 7). Последующее нагревание его до  $1000^{\circ}$  не приводит практически к каким-либо дальнейшим спектральным изменениям. Необходимо отметить, что дублет  $750$ — $725\text{ см}^{-1}$  характерен для циклического тетраметафосфата.

На основании обработки данных ИК-спектров поглощения и результатов термографического анализа (рис. 1) механизм термической дегидратации  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  можно представить следующей схемой:





Следует оговориться, что указанные температурные интервалы превращений фосфатов магния найдены в условиях нагревания исследуемых образцов со скоростью 8—10 град/мин. Уменьшение скорости нагрева приведет к соответствующему сужению этих интервалов.

Наряду с изложенной схемой дегидратации  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не исключена возможность образования на отдельных стадиях этого процесса смеси таких промежуточных соединений, как  $\text{Mg}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{MgH}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$  и т. д. Наличие  $\text{MgHPO}_4$  в продуктах дегидратации не установлено.

Изучение спектров поглощения продуктов термической дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 3) приводит к выводу, что процесс его разложения протекает с образованием довольно сложных промежуточных состояний конденсированных систем, особенно при температурах обжига ниже  $400^\circ$ , что также подтверждается данными ДТА.

Спектр поглощения исходного  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  характеризуется наличием следующих полос поглощения:  $1650 \text{ см}^{-1}$ — $\delta\text{H}_2\text{O}$ ;  $1235 \text{ см}^{-1}$ —плоскостное  $\delta\text{P—OH}$ ;  $1170 \text{ см}^{-1}$ —характерное колебание  $\nu\text{PO}$  иона  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $1151, 1098 \text{ см}^{-1}$ — $\nu_{\text{ас}}\text{PO}_2$ ;  $969 \text{ см}^{-1}$ — $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ ;  $869 \text{ см}^{-1}$ —внеплоскостное  $\delta\text{P—OH}$ .

При нагревании  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до  $210^\circ$  в спектре происходят значительные изменения: отщепление части кристаллизационной воды приводит к изменению характера поглощения в области  $1650$ — $1600 \text{ см}^{-1}$ ; уменьшается по интенсивности и смещается до  $1280 \text{ см}^{-1}$  полоса поглощения структур  $\text{P—OH}$ ; полоса  $969 \text{ см}^{-1}$  смещается в область  $930 \text{ см}^{-1}$ ; разделяются частоты  $890, 850 \text{ см}^{-1}$  и появляются новые полосы с максимумами при  $760$  и  $680 \text{ см}^{-1}$ . Характер указанных изменений обусловлен, по-видимому, тем, что процесс дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  протекает значительно сложнее, чем  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и продукты дегидратации представляют собой смесь нескольких фосфатов различного состава. Так, наряду с образовавшейся безводной формой  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , о чем свидетельствует сохранение интенсивного поглощения в участке  $1150$ — $1050 \text{ см}^{-1}$ , наличие частот  $930$  и  $870 \text{ см}^{-1}$ ,  $760$  и  $680 \text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие фосфатов, в частности пирофосфата и триполифосфата кальция, имеющих связь  $\text{P—O—P}$ . По данным Буша и Герке [7], указанные частоты относятся соответственно к асимметричным и симметричным колебаниям структур  $\text{P—O—P}$ .

В интервале температур  $240$ — $360^\circ$  происходит дальнейшее усложнение состава продуктов термического разложения монокальцийфосфата. Спектрально это выражается в резких изменениях характера спектров во всем исследованном интервале. К сожалению, спектрально определить преимущественную фазу затруднительно. Можно отметить, что наличие широких полос в интервалах  $900$ — $1000 \text{ см}^{-1}$ ,  $800$ — $900 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует об образовании смеси сложных полифосфатов кальция.

Спектр поглощения дегидратированного фосфата кальция при  $500^\circ$  представляет собой две широкие размытые полосы в областях  $1350$ — $1100 \text{ см}^{-1}$  и  $1000$ — $800 \text{ см}^{-1}$ . Такой вид спектра обусловлен, очевидно, наличием аморфной структуры образующихся полимерных метафосфатов.

При нагревании до  $600^\circ$  они переходят в кристаллическое состояние, которое описывается спектрами (рис. 3, кривые 9—12), состоящими из довольно узких полос, относящихся к характеристическим колебаниям



групп  $\text{PO}_2$  и цепочек  $\text{POP}$  в полимерных метафосфатах типа  $[\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_2]_n$ , где  $n \gg 4$ , при этом ассиметричные валентные колебания  $\nu_{as}\text{PO}_2$ -групп проявляются при 1310, 1248, 1210  $\text{см}^{-1}$ , симметричные — при 1150, 1115, 1059  $\text{см}^{-1}$ .

Для цепочек  $\text{POP}$  частоты ассиметричных и симметричных валентных колебаний проявляются соответственно при 955, 922  $\text{см}^{-1}$  и при 790, 753, 680  $\text{см}^{-1}$  [5, 8].

### Выводы

1. Методом ИКС установлено, что конечным продуктом термической дегидратации  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является циклический тетраметафосфат магния. Промежуточными продуктами конденсации выступают кислые орто- и пирофосфаты магния. Намечена схема процесса дегидратации  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

2. Термическая дегидратация  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  приводит к образованию при 450—500° аморфного метафосфата кальция типа  $[\text{Me}^{II}(\text{PO}_3)_2]_n$ , переходящего при 600° в кристаллическое состояние. Для температур ниже 400° характерно образование сложных смесей полифосфатов кальция.

### Литература

1. Шпунт С. Я., Белополюский А. П., Шульгина М. П. ЖПХ, 24, в. 4, 1951.
2. Flatt R., Brunisholt G., Clere R. *Helv. Chimica Acta*, 34, № 7, 1951.
3. Corbridge D. E., Lorve E. G. *G. Chem. Soc.*, № 2, 1954.
4. Chapman A. C., Thirwell L. E. *Spectrochim. Acta*, 20, № 6, 1964.
5. Bues W., Gehrke H. W. *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, 288, 307, 1956.
6. Steger E. *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, 294, 1, 1958.
7. Bues W., Gehrke H. W. *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, 288, 291, 1956.
8. Grandjean D., Hadni A. J. *Chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 62, № 9, 1965.

Белорусский технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию  
5.VI 1967