

УДК 546.46.185:542.91

Л. Н. ЩЕГРОВ, Е. Д. ДЗЮБА, В. В. ПЕТКОВСКИЙ

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ  $Mg_2P_2O_7$   
ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ 

Фосфаты магния различной степени замещенности используются как люминофоры [1, 2], связующие [3, 4] и являются составной частью минеральных удобрений, получаемых из фосфоритов Каратау [5]. Несмотря на широкое использование этих соединений число работ, посвященных изучению фосфатов магния, незначительно. Термическое разложение двухзамещенного фосфата магния изучали авторы работ [6—9]. Однако результаты, полученные различными авторами, противоречивы. Так, авторы работы [6] указывают, что все 3,5 моль  $H_2O$  из  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  удаляются в одну стадию с образованием  $Mg_2P_2O_7$ . По данным работы [7], выделение воды при термическом обезвоживании  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  осуществляется в две ступени с образованием в качестве промежуточного продукта индивидуального  $MgHPO_4$ . Совершенно другую схему химизма предлагают авторы работы [8], которые указывают, что в качестве промежуточных продуктов образуются  $Mg_2P_2O_7 \cdot H_2O$ ,  $Mg_2P_4O_{12}$  и  $MgO$ .

Цель данной работы — исследование химизма образования пирофосфата магния при дегидратации  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ .

Объектом исследования служил  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ , полученный путем взаимодействия карбоната магния и ортофосфорной кислоты. По данным химического анализа синтезированный продукт соответствовал брутто-формуле  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ . Его рентгенограмма согласуется с данными [10].

Последовательность химических превращений, происходящих при дегидратации  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ , исследовали с помощью дериватографа. Скорость нагревания образца составляла 2,5 град/мин, навеска — 1,3 г. Состав продуктов дегидратации  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  на различных стадиях определяли, используя методы хроматографии на бумаге, ИК-спектроскопии и рентгенографии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным термографического анализа (рис. 1, а), потери в весе образца регистрируются при нагревании исходного  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  выше  $130^\circ C$ . Обезвоживание  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  протекает в две стадии. Основное количество воды (3 моль) удаляется при  $130—300^\circ C$ , что на кривой ДТА отображается в виде глубокого эндотермического эффекта. Остальные 0,5 моль  $H_2O$  выделяются в широком интервале температур ( $300—580^\circ C$ ). На кривой ДТА этот процесс регистрируется в виде широкого эндотермического эффекта, накладывающегося на первый.

При большей скорости нагревания образца (5,1 град/мин) процесс выделения всех 3,5 моль  $H_2O$  протекает практически в одну стадию. На кривой ДТА наряду с эндотермическим эффектом регистрируется более четкий экзотермический эффект (рис. 1, б).

Результаты, полученные при хроматографировании образцов (рис. 1, в), показали, что пирофосфат Mg в составе продуктов дегидратации  $MgHPO_4 \cdot$



$\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  появляется раньше, чем полностью удаляется 3 *моль* кристаллизационной воды. Такое же явление было установлено ранее при исследовании дегидратации двухзамещенных ортофосфатов Co и Ni [11, 12]. Пирофосфат Mg обнаруживается в составе образца, нагретого до  $200^\circ\text{C}$ . При удалении 3 *моль*  $\text{H}_2\text{O}$  продукты дегидратации  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  содержат наряду с орто- и пирофосфатом триполифосфат (рис. 1, *в*), а при повышении температуры нагревания образца до  $440^\circ\text{C}$  — тетраполифосфат. Наиболее сложный состав имеет образец, полученный при нагревании  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до  $490^\circ\text{C}$ . С помощью метода хроматографии на бумаге идентифицировано пять форм линейных фосфатных анионов (орто-, пиро-, триполи-, тетраполи- и пентаполифосфат).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что образец, нагретый до  $200^\circ\text{C}$ , сохраняет структуру исходного кристаллогидрата  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , но интенсивность пиков на рентгенограмме значительно меньше. Следовательно, наряду с исходным  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  присутствует аморфная фаза, образующаяся в результате дегидратации последнего. Однако интенсивность некоторых пиков (например, 5,35; 4,54; 2,58 Å) несколько возрастает по сравнению с интенсивностью пиков на рентгенограмме исходного образца (рис. 2, *а*). Возможно, что наряду с  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в смеси имеется также безводный  $\text{MgHPO}_4$ , но из-за отсутствия его рентгенограммы в литературе провести идентификацию последнего не представилось возможным.

Продукты, полученные при  $230\text{--}350^\circ\text{C}$ , рентгеноаморфны. На рентгенограмме образца, нагретого до  $440^\circ\text{C}$ , появляются пики, которые, согласно работе [10], относятся к  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

В зависимости от скорости нагревания образца при  $580\text{--}660^\circ\text{C}$  наблюдается растянутый или отчетливый экзотермический эффект. При большой скорости нагревания (5,1 *град/мин*) максимум экзотермического эффекта находится при  $650^\circ\text{C}$ , при малой (2,5 *град/мин*) этот эффект растянут и не имеет явно выраженного максимума.

По данным хроматографического анализа (рис. 1, *в*) состав продуктов дегидратации  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  после экзотермического эффекта значительно упрощается. Как свидетельствуют результаты, представленные на рис. 1, *в*, уже в области экзотермического эффекта на хроматограмме образца, полученного при  $640^\circ\text{C}$ , отсутствует пентаполифосфат. Образец, полученный при более высокой температуре ( $760^\circ\text{C}$ ) за область экзоэффекта, состоит в основном из пирофосфата и содержит небольшие количества орто- и триполифосфата Mg. По-видимому, экзотермический эффект является суммарным эффектом взаимодействия полифосфатов Mg и  $\text{MgO}$  с образованием  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и кристаллизации последнего. Разделить эти процессы не удалось.

Особенностями процесса дегидратации  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  является то, что пирофосфат магния в продуктах обезвоживания появляется раньше, чем полностью удалится расчетное количество кристаллизационной воды (3 *моль*  $\text{H}_2\text{O}$ ) и, кроме того, на промежуточных стадиях дегидратации образуются полифосфаты, содержащие различное количество атомов P в цепи. Причиной этого является состояние воды в гидратированном фосфате. Трехводный двухзамещенный фосфат Mg, аналогично фосфатам Co и Ni [12, 13], следует рассматривать, очевидно, как аквакомплекс, в котором часть воды (из 3 *моль*) координирована ионом  $\text{Mg}^{2+}$ , а другая часть, кроме того, еще связана прочными водородными связями с фосфатным анионом. О различии в состоянии кристаллизационной воды, входящей в состав  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [14], свидетельствует наличие двух максимумов полос поглощения ( $1645$  и  $1705\text{ см}^{-1}$ ) в области деформационных колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в ИК-спектре поглощения исходного кристаллогидрата (рис. 2, *б*).

Образование водородных связей между водой и фосфатным анионом подтверждается значительным смещением максимумов полос поглощения



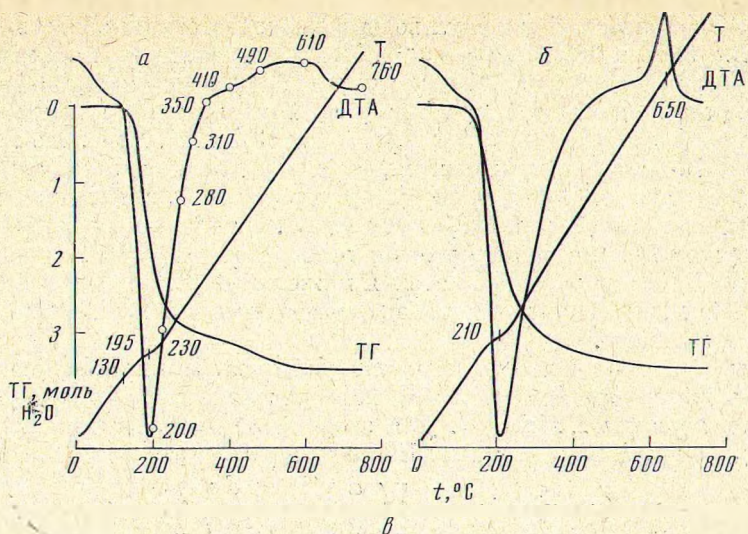


Рис. 1. Дериватограммы (а и б) и хроматограммы (в)  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его дегидратации. Скорость нагревания 2,5 (а) и 5,1 град/мин (б)

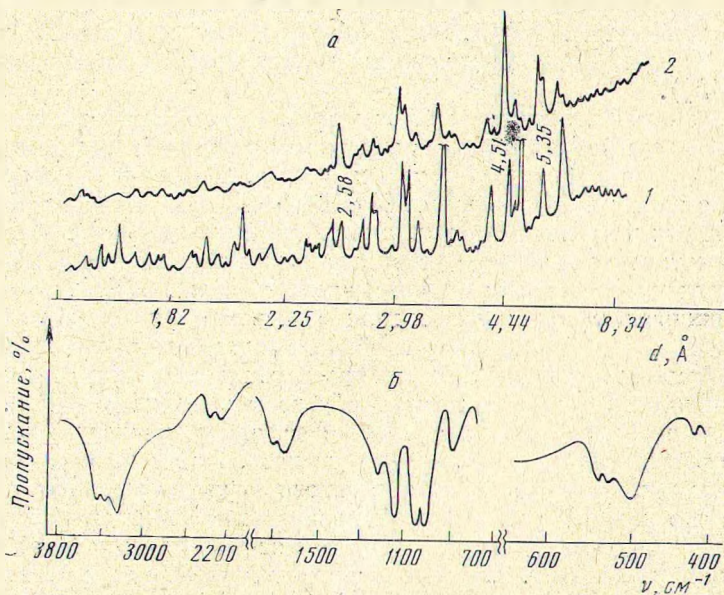


Рис. 2. Рентгенограммы (а) и ИК-спектр (б)  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
1 — исходный  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 2 — нагретый до 200° С



валентных ОН-колебаний молекул воды в низкочастотную область (поглощение 3470—3240 и 2870—2800  $\text{см}^{-1}$ ). Исходя из величин смещения этих частот, проведен оценочный расчет энергии образующейся водородной связи по формуле, приведенной в работе [15]. Рассчитанные величины энергий водородной связи составляют 3,7; 7,3 и 13,2 ккал/моль. Поглощение в области 3470—3240  $\text{см}^{-1}$  относится, вероятно, к молекулам воды, координированным атомом Mg и участвующим в образовании межмолекулярных водородных связей (3,7 и 7,3 ккал/моль). Смещение в область 2870—2800  $\text{см}^{-1}$  указывает на возможность образования довольно прочной водородной связи (13,2 ккал/моль), которая может осуществляться в  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  только между атомом кислорода фосфатного аниона и атомом водорода молекулы воды.

По величине смещения частоты валентного колебания ОН-группы можно оценить длину водородной связи или подсчитать расстояние между атомами кислорода  $\text{O} \dots \text{OH} - \text{O}$ . Для этого было использовано полуэмпирическое уравнение, предложенное Беллами в работе [16]

$$(\nu_0 - \nu) = \Delta\nu = 50 \left[ \left( \frac{d}{R} \right)^{12} - \left( \frac{d}{R} \right)^6 \right],$$

где  $d$  принимают равным 3,35 Å, а  $\nu_0 = 3700 \text{ см}^{-1}$ ;  $R$  — расстояние между атомами O. Рассчитанное по данному уравнению значение  $R$ , равное 2,59 Å, подтверждает возможность образования прочной водородной связи.

При дегидратации  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  наряду с полифосфатами должна образовываться  $\text{MgOH}_2$ , которая, по данным работы [17], при температурах выше 345°С разлагается с образованием  $\text{MgO}$ . Однако однозначно установить присутствие  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  или  $\text{MgO}$  в смеси с помощью рентгенофазового анализа или метода ИК-спектроскопии не удалось. На рентгенограммах и в ИК-спектрах имеются пики и полосы поглощения, которые, согласно работам [10, 18], можно было бы отнести к  $\text{MgO}$  (как это делают авторы работы [8]), но однозначность такого отнесения не доказана, так как эти же частоты в ИК-спектрах одновременно относятся и к  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Кроме того,  $\text{MgO}$  не представляет, по-видимому, индивидуальной фазы, а вместе с полифосфатами образует соединение переменного состава.

Сложная фаза, состоящая из смеси различных конденсированных фосфатов Mg и  $\text{MgO}$ , существует до 580°С. После удаления последних количеств воды (выше 580°С) происходит, по-видимому, разрушение этой фазы с образованием  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Частично протекает взаимодействие также между  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{MgO}$  с образованием  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  (аналогично ранее описанному [12]).

Представленная последовательность физико-химических превращений, составляющих суммарный процесс образования  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  при дегидратации  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , носит схематический характер. Нельзя исключить, что на отдельных стадиях обезвоживания  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в качестве одного из промежуточных продуктов этого процесса выделяется фосфорная кислота, появление которой однозначно установлено нами при дегидратации однозамещенных ортофосфатов щелочноземельных металлов [19].

О возможности такого явления можно косвенно судить по экспериментально обнаруженному возрастанию величины электропроводности продуктов дегидратации  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в области тех температур процесса, где хроматографически констатируется образование полифосфатов. Однако определить в этих продуктах свободную фосфорную кислоту с использованием химического метода анализа не удалось. По-видимому, состав частично дегидратированного двухзамещенного ортофосфата Mg настолько подвижен, что даже за тот короткий промежуток времени, который необходим для охлаждения нагретого образца фосфата до комнатной температуры, взятая навеска и т. д., в нем происходят изменения с превращением свободной фосфорной кислоты в полифосфаты соответствующей степени полимеризации.

## ВЫВОДЫ

Глубокая дегидратация  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  приводит к изменениям исходного фосфатного аниона с получением смеси конденсированных фосфатов и  $MgO$  при сохранении постоянства брутто-состава продукта. Образование кристаллического  $Mg_2P_2O_7$  при дальнейшем повышении температуры — следствие вторичных процессов взаимодействия  $MgO$  с высшими фосфатами.

## Литература

1. Л. Я. Марковский, Ф. М. Пекерман, Л. И. Петошина. Люминофоры. «Химия», М.—Л., 1966.
2. М. А. Константинова-Шлезингер. Химия ламповых гетеродесмических люминофоров. «Наука», М., 1970.
3. С. Л. Голынько-Вольфсон, М. М. Сычев, Л. Г. Судакас, Л. И. Скобло. Химические основы технологии и применения фосфатных связей и покрытий. «Химия», Л., 1968.
4. П. П. Будников, Л. Б. Хорошавин. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. «Металлургия», М., 1971.
5. М. Е. Позин. Технология минеральных удобрений, ч. II. «Химия», Л., 1970.
6. И. С. Рассонская, О. С. Новикова. Ж. неорган. химии, 10, 1423 (1965).
7. В. В. Печковский, Т. Г. Мальцева, М. С. Гайсинович. Сб. научн. тр. Пермск. политехн. ин-та, № 71, 99 (1970).
8. Л. Б. Хорошавин, В. М. Устьянцев, Г. А. Таксис, В. К. Богатикова, Э. П. Косолапова. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 5, 1566 (1969).
9. А. С. Шульман. Канд. дис., М., 1969.
10. X-Ray Powder Data File. Philadelphia, 1949—1967.
11. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба. Ж. прикл. химии, 44, 465 (1971).
12. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 6, 276 (1970).
13. Е. Д. Дзюба, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова. Ж. прикл. спектроскопии, 12, 893 (1970).
14. А. Г. Брехунец, В. В. Манк, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский. Докл. АН БССР, 13, 1005 (1969).
15. Н. Д. Соколов, Успехи физ. наук, 57, 205 (1955).
16. L. J. Bellamy, A. J. Owen. Spectrochim. acta, 25A, 329 (1969).
17. В. П. Чалый, О. И. Шор, С. П. Роженко. Укр. хим. ж., 27, 3, (1961).
18. H. Ripoud. J. Amer. Ceram. Soc., 48, 376 (1965).
19. Л. Н. Щегров. Докл. АН СССР, 196, 891 (1971).

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила  
27 марта 1972 г.