

Л. Н. ЩЕГРОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. Г. РЯДЧЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ  
МАРГАНЕЦАММОНИЙФОСФАТА

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

Аммонийные фосфаты марганца находят применение в качестве пигментов [1, 2] антикоррозионных покрытий [3], микроудобрений [4]. Дальнейшее расширение использования аммонийных фосфатов марганца требует более глубокого изучения свойств как исходного  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , так и промежуточных продуктов его обжига.

Исследованию химических превращений, происходящих при нагревании  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , посвящен ряд работ [5—9]. Однако данные различных авторов противоречивы и не дают достаточно полного представления как о химизме термического разложения  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , так и о составе продуктов, образующихся на различных стадиях процесса.

Целью данной работы явилось исследование химизма термического разложения  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ .

Объектом исследования служил  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , полученный при комнатной температуре обменной реакцией из растворов сернокислого марганца и двузамещенного фосфата аммония, взятых в стехиометрическом соотношении. Отношение  $Mn : NH_4 : PO_4$  в синтезированном продукте, отмытом от сульфат-ионов и высушенном до постоянного веса при  $40^\circ C$ , составляло 1 : 1 : 1,01. Результаты рентгенофазового анализа синтезированного  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  хорошо согласуются с данными, приведенными в литературе [10].

Дериватограмма  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  записана с помощью дериватографа системы «Паулик» в области температур  $25-800^\circ$ . Навеска соли — 0,8 г. Скорость нагрева образца — 3,4 град/мин. Методика эксперимента соответствовала ранее описанной [11].

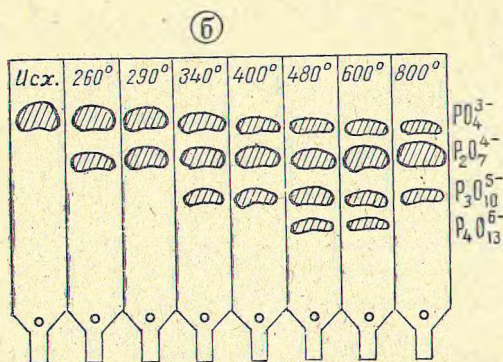
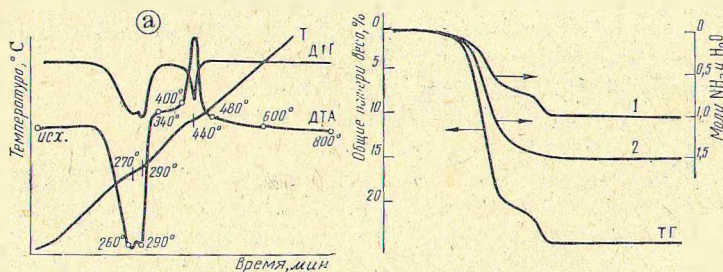


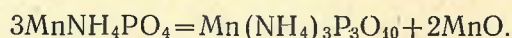
Рис. Дериватограмма (а) и хроматограммы (б)  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  и продуктов его термического разложения. 1 и 2 — выделение из образца аммиака и воды соответственно.

На кривой ДТА (рис. а) фиксируется глубокий эндотермический эффект, состоящий из двух (накладывающихся друг на друга) эффектов с минимумами при  $270^\circ$  и  $290^\circ$ , и экзотермический эффект с максимумом при  $440^\circ$ . Согласно кривой ТГ, выделение воды и аммиака при нагревании  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  наблюдается при температуре выше  $130^\circ$ . Полное удаление воды и аммиака происходит при  $480^\circ C$ .

Эндотермические эффекты обусловлены одновременным частичным удалением воды и аммиака. В области первого эндоэффекта (минимум 260°) удаляется 0,3 моля  $\text{NH}_3$  и 0,7 моля воды. При нагревании до 290° образец теряет 0,6 моля аммиака и 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . По данным хроматографического анализа (рис. б) в образцах, прогретых до 260 и 290°, обнаруживается пирофосфат марганца.

В интервале 340—400°С на кривой ДТА (рис. а) заметных тепловых эффектов не наблюдается. На кривых выделения  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. а, кр. 1 и 2) в указанном температурном интервале происходит незначительное удаление аммиака (0,06 моля) и воды (0,07 моля).

По данным хроматографического анализа (рис. б) в образцах, полученных при 340 и 400°С, обнаруживается триполифосфат-ион. Так как в интервале 340—400° удаление  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  незначительно, то можно предположить, что образующийся продукт содержит в своем составе относительно термостойкий аммонийтриполифосфат  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Образование аммонийного триполифосфата марганца можно схематически представить в виде уравнения

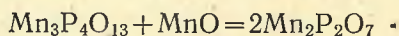


Продукты обжига  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в интервале 290—400° рентгеноаморфны.

Экзотермический эффект с максимумом при 440° является эффектом кристаллизации аморфного  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и сопровождается значительными потерями аммиака (0,2 моля). По данным рентгенофазового анализа кристаллическая фаза продукта, полученного после экзоэффекта (480°), представляет собой, согласно [12], пирофосфат марганца. Выделение аммиака и воды в области 400—480° осуществляется, по-видимому, за счет разложения аммонийного триполифосфата марганца. При этом на хроматограмме образца, прогретого до 480°, присутствуют триполи- и тетраполифосфат-ионы.

Однако как триполи- и тетраполифосфат марганца, так и  $\text{MnO}$  не являются, по всей вероятности, индивидуальными соединениями, а представляют сложную фазу переменного состава. Поэтому в продуктах разложения  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не наблюдается темной окраски, характерной для окислов марганца.

Повышение температуры нагрева  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с 480 до 600° не приводит к качественному изменению состава продуктов разложения (рис. б). Только при нагревании исходного  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до 800° происходит исчезновение тетраполифосфата марганца. Это связано, вероятно, с взаимодействием



Количественное определение вещественного состава продукта, полученного нагреванием  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до 800°, показало, что содержание в нем пирофосфата составляет около 72%, ортофосфата — 10% и триполифосфата марганца — 18%. Валовой состав этого продукта, по данным химического анализа, отвечает брутто-формуле  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , а его рентгенограмма содержит пики, которым отвечают межплоскостные расстояния, характеризующие, согласно [12], пирофосфат марганца.

ИК-спектр поглощения исходного  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  хорошо согласуется с результатами, представленными авторами в работах [9, 13]. Данными, полученными с помощью ИК-спектроскопии, подтверждено также, что конечным продуктом при полном удалении  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  из  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  является  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .



## ВЫВОДЫ

Экспериментальными исследованиями термического разложения  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$  показано, что выделение аммиака и воды осуществляется одновременно. На промежуточных стадиях разложения образуются полифосфаты марганца. Основным продуктом конечного разложения является пирофосфат марганца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Рискин, Т. В. Калининская. Ж. прикл. химии, **40**, 19 (1967).
2. Е. Ф. Бельский, И. В. Рискин. Химия и технология пигментов. Госхимиздат, Л., 1960.
3. Б. А. Голынкин. Булл. по обмену опытом в лакокрас. пром-сти, № 1, 16 (1952).
4. Л. М. Лапина, Н. И. Усачева, А. Ю. Кизас. Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов и солей. Изд. «Наука», М., 1966, стр. 265.
5. L. Erdey, G. Liptay, S. Gal, F. Paulik. Periodica Polytechnica, **5**, 211 (1961).
6. J.—J. Etienne, A. Dupin, A. Bouille. Compt. rend. Acad. sci., **256**, 172 (1963).
7. J.—J. Etienne, A. Bouille. Compt. rend. Acad. sci., **264**, 1593 (1967).
8. J.—J. Etienne, A. Bouille. Bull. soc. chim. France, № 4, 1805 (1968).
9. Б. В. Мартыненко, М. В. Голощанов, Ю. Т. Торгашин. Изв. АН СССР: Неорган. материалы, **7**, 1200 (1971).
10. Л. И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, М., 1961.
11. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, А. Г. Рядченко, Р. Я. Мельникова. Ж. неорган. химии, **16**, 3056 (1971).
12. ASTM-картотека, № 3—0555.
13. B. Soptrajanow, I. Petrow. Bull. Scient. conseil. Acad. sci. et arts RSEY, **A12**, №9—10, 242 (1967).

Кафедра технологии  
неорганических веществ

Поступила в редакцию  
27 января 1972 года