

УДК 661.635+546.633

А. Г. БРЕХУНЕЦ, В. В. МАНК, Л. Н. ЩЕГРОВ,  
В. В. ПЕЧКОВСКИЙ**О СОСТОЯНИИ ВОДЫ В ДВУЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФОСФАТАХ  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ ЯМР***(Представлено академиком АН БССР Н. Ф. Ермоленко)*

Целью данной работы явилось изучение процессов дегидратации двузамещенных ортофосфатов магния, кальция, стронция и бария с использованием протонного магнитного резонанса (ПМР) — весьма перспективного метода исследования состояния воды в кристаллогидратах (1).

Объектами исследования служили  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $SrHPO_4 \cdot 0,1H_2O$ ,  $BaHPO_4$  реактивной чистоты (марка ч.) и продукты их дегидратации, выдержанные при 250 и 430° в течение 2 час в атмосфере воздуха.

Спектры ПМР записаны на спектрометре ЯМР типа РЯ2301. Для повышения чувствительности и упрощения эксплуатации прибора вместо скрещенных катушек, применяемых в типовом спектрометре, был использован автодинный детектор (2). Спектры образцов получены при 25° и минус 120 °С. Исследуемые порошкообразные образцы помещали в ампулы, которые затем запаивали.

Для получения информации об относительном расположении ионов водорода в структуре двузамещенных фосфатов использовали метод расчета моментов жесткой решетки поликристаллических образцов, предложенный Ван Флеком (3).

Записанные при комнатной температуре спектры ПМР исходных  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $SrHPO_4 \cdot 0,1H_2O$ ,  $BaHPO_4$  и продуктов их дегидратации приведены на рис. 1. Вследствие симметричности спектра относительно резонансного значения поля протонов на рис. 1 для упрощения приведены лишь половины производных линий поглощения.

Как свидетельствуют данные рис. 1, количество видов воды, входящей в состав образцов, существенно зависит от природы катиона соли. Так, спектры исходных  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  и  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  состоят не менее чем из трех компонент.

Наиболее широкая компонента ( $\Delta H = 12,3$  гс), форма которой хорошо совпадает с рассчитанным теоретически дублетом Пейка (4) для двухкомпонентных систем, характерна для протонов, входящих в состав молекул кристаллизационной воды. Форма этой части спектра указывает на то, что молекулы  $H_2O$  в  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  и  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  находятся на довольно значительном (более 3 Å) расстоянии друг от друга. Расстояние между протонами этой воды, рассчитанное по формуле Ван Флека (3), составило 1,58 Å.

Известно, что увеличение радиуса катиона (а следовательно, уменьшение напряженности его поля) приводит к ослаблению связей  $Me-H_2O$ , что обуславливает уменьшение количества кристаллизационной воды в кристаллогидрате. Это положение полностью подтверждается

спектрами ПМР. Так, если данные рис. 1, а, б, кривые 1 свидетельствуют о наличии в составе фосфата кальция уменьшающегося (по сравнению с фосфатом магния) количества кристаллизационной воды, то в составе фосфатов стронция и бария этот вид воды практически отсутствует (рис. 1, в, г, кривые 1).

Необходимо также отметить, что после выдерживания исходных фосфатов магния и кальция при  $250^\circ$  в течение 2 час в составе фосфата магния кристаллизационная вода, по данным ПМР, еще остается, в то

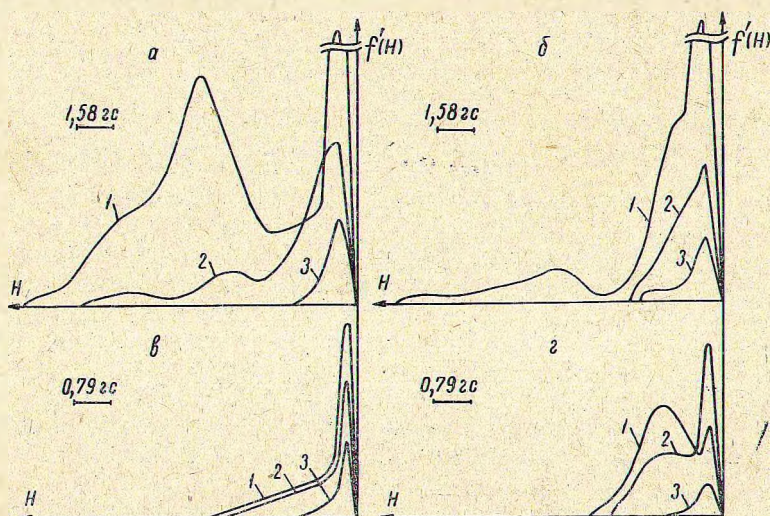


Рис. 1. Экспериментальные производные линий поглощения протонов при  $25^\circ\text{C}$ :

а —  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; б —  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; в —  $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ ; г —  $\text{BaHPO}_4$ ;  
1 — исходный образец; 2, 3 — образцы, дегидратированные при 250 и  $430^\circ$  соответственно

время как фосфат кальция теряет ее полностью. Рассчитанная по экспериментальным данным величина второго момента ПМР оставшейся в фосфате магния кристаллизационной воды ( $17,0 \text{ гс}^2$ ) меньше соответствующей величины ( $23,0 \text{ гс}^2$ ) для исходной. Межпротонное расстояние при этом увеличивается с 1,58 до 1,66 Å, что может свидетельствовать о некоторой деформации молекул кристаллизационной воды, осуществляемой за счет образования более прочных водородных связей.

Наличие гидроксильной воды, входящей в состав аниона  $\text{HPO}_4^{2-}$ , зафиксировано на спектрах ПМР для всех образцов. Энергия связи этого вида воды с фосфатным остовом достаточно велика, так как на спектре даже после выдерживания образцов при  $430^\circ$  остаются соответствующие гидроксильным полосам поглощения (таблица). Форма этой компоненты спектра практически не меняется при высушивании образцов до  $250^\circ$  (рис. 1), а также снятии спектра ПМР при понижении температуры исходных  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$  до  $-120^\circ\text{C}$  (рис. 2). По мере увеличения температуры дегидратации образцов ширина и интенсивность этой полосы уменьшаются, что свидетельствует о разрушении исходной структуры, приводящем к выделению воды и соответствующей полимеризации фосфатного аниона.

Следует особо отметить появление на спектрах ПМР (рис. 1, кривые 2) узкой компоненты с  $\Delta H$  от 0,22 гс для фосфата магния до 0,32 гс для  $\text{BaHPO}_4$ . Существование этой компоненты можно было бы отнести к протонам легко подвижных молекул воды (типа адсорбированной). Однако возможность существования такой воды в образцах, высушенных в течение 2 час при  $250^\circ$ , практически исключена. Следовательно, нали-

Результаты измерения спектров ПМР

Образец	Температура обработки образца, °C	Гидроксильная вода		
		ширина линии $\Delta H$ , $\text{гс}$	второй момент $\Delta H^2$ , $\text{гс}^2$	расстояние между протонами $r_{\text{H-O-H}}$ , $\text{А}$
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	исходный	2,84	1,73	$>2,4$
	250°	2,21	1,43	$>2,6$
	430°	1,50	0,58	$>3,0$
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	исходный	2,52	1,92	$>2,4$
	250°	2,50	1,91	$>2,4$
	430°	1,26	1,28	$>2,5$
$\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$	исходный	1,80	1,15	$>2,5$
	250°	1,58	1,10	$>2,5$
	430°	0,95	0,20	$>3,0$
$\text{BaHPO}_4$	исходный	2,25	0,77	$>2,8$
	250°	2,20	0,72	$>2,8$
	430°	0,47	0,15	$>3,0$

чие этой линии на спектрах ПМР объясняется присутствием в структуре двузамещенных ортофосфатов щелочноземельных металлов подвижных, как считают авторы (5), ионов водорода. Аналогичные данные получены нами также и при изучении процессов дегидратации однозамещенных ортофосфатов щелочноземельных элементов.

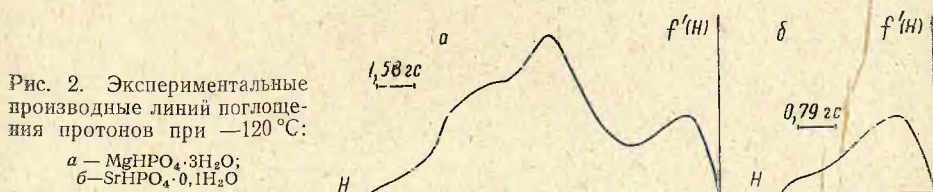


Рис. 2. Экспериментальные производные линий поглощения протонов при  $-120^\circ\text{C}$ :

*a* —  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  
*б* —  $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, исследование методом ЯМР исходных  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaHPO}_4$  и продуктов их дегидратации показало, что содержащиеся в них ионы водорода находятся не менее чем в трех состояниях, отвечающих кристаллизационной воде, гидроксильным группам и подвижным протонам.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило 6.IX 1968

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Александров, Ф. И. Скрипов, УФН, 75, 585, 1961. <sup>2</sup> K. W. Pound, W. D. Knight, Rev. Scient. Instr., 21, 219, 1950. <sup>3</sup> I. H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168, 1948. <sup>4</sup> G. E. Rake, J. Chem. Phys., 16, 327, 1948. <sup>5</sup> Н. М. Домбровский, Р. Н. Домбровская, ЖНХ, 12, 1478, 1967.