

Рентгенограммы полученных гидрофосфатов по набору дифракционных отражений полностью совпадают с рентгенограммами индивидуальных изоструктурных $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Они отличаются только перераспределением интенсивностей отдельных дифракционных отражений. Закономерное изменение значений межплоскостных расстояний характеризует их как непрерывный твёрдый раствор, структурно однотипный с $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Общую формулу твёрдого раствора гидрофосфатов можно представить в виде $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$). Значение x определяется составом исходных гидрокарбонатов и изменяется от 0 для $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до 1,00 для $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Полученные гидрофосфаты магния—марганца (II) представляют собой достаточно хорошо огранённые кристаллы в форме усечённых гексагональных бипирамид размером до 0,6...0,8 см. Кристаллизуются они в орторомбической сингонии (пространственная группа *Pbca*).

Значения параметров и объёма элементарной ячейки, плотности, показателя преломления поликристаллических $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$) определяются их составом и изменяются по линейной зависимости, характеризуя высокую степень гомогенности твёрдого раствора на всём протяжении составов.

Содержание магния и марганца в составе твёрдого раствора возможно управляемо изменять от 22,00 до 1,60 мас. % (MgO) и от 1,50 до 34,00 мас. % (MnO), варьируя для этого во время синтеза содержание их в исходных реагентах.

Заключение. Оптимальными для получения твёрдого раствора гидрофосфатов магния и марганца общей формулы $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$) являются такие условия процесса: pH — 2,8, температура — 45°C, 55%-й раствор H_3PO_4 . Изменяя во время синтеза содержание магния и марганца в смеси исходных реагентов, возможно целенаправленно варьировать состав твёрдого раствора.

Разработанная технология твёрдого раствора гидрофосфатов магния и марганца практически исключает потери сырья. Выход готового продукта достигает 98...99%.

Список цитируемых источников

1. Kanazawa T. Inorganic Phosphate Materials. Amsterdam, 1989. 298 p. ; Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев : Наук. думка, 1987. 216 с.
2. Антрапцева Н. М., Дегтяренко Л. Н., Рябцева Н. В. Определение марганца, кобальта, цинка в двойных фосфатах // Изв. ВУЗов. Химия и химич. технология. 1992. Т. 35. № 10. С. 40–45.
3. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / [В. В. Печковский и др.]. М. : Наука, 1981. 248 с. ; Durif A. $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, unisotype de la newberyite // Bull. Soc. franc. miner. et cristallogr. 1971. V. 94. № 5/6. P. 556–557 ; Sutor D. J. The Crystal and Molecular Structure of Newberyite, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. № 3. P. 418–422.

УДК 543.226:546.185.47'46

Н. М. Антрапцева,

доктор химических наук, профессор

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Киев, Украина

Л. Б. Коваль,

кандидат химических наук

*Институт общей и неорганической химии имени В. И. Вернадского
Национальной академии наук Украины, Киев, Украина*

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ ЦИНКА—МАГНИЯ

Установлен анионный состав, температурные интервалы образования и термической стабильности продуктов термообработки дигидрофосфатов общей формулы $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$). Определены условия направленного синтеза конденсированных фосфатов цинка—магния с линейным (от ди- до октафосфата) и циклическим (циклотетрафосфат) строениями аниона. Предложена последовательность физико-химических и структурных превращений, сопровождающих их образование.

Anionic composition, temperature intervals of education and thermal stability of products of heat treatment of dihydrogenphosphates with the general formula of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$) is studied. The terms of the directed synthesis of the condensed phosphates of zinc—magnesium with linear (from di- to octaphosphate) and with cyclic (cyclotetraphosphate) structure of anion are certain. The sequence of physical and chemical and structural transformations accompanying their education is offered.

Введение. Неорганические фосфатные материалы на основе конденсированных фосфатов двухвалентных металлов, в том числе цинка, магния, широко используют в различных областях современного производства в качестве катализаторов, пигментов, протонпроводящих электролитов и т. д. [1].

Одним из наиболее технологичных и рациональных методов их получения является термообработка соответствующих кристаллогидратов. Для практической реализации синтеза конденсированных фосфатов обезвоживанием гидратированных солей и управления этим процессом необходимы надёжные сведения о составе продуктов частичного и полного обезвоживания, температурные интервалы их образования и термической стабильности, о термических твёрдофазных преобразованиях, сопровождающих термообработку кристаллогидратов. Такие данные для дигидрофосфатов цинка—магния в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучить последовательность физико-химических и структурных превращений, сопровождающих термообработку дигидрофосфатов цинка—магния, определить состав, температурные интервалы образования и термической стабильности полимерных продуктов обезвоживания.

Основная часть. В качестве основного объекта исследования использовали дигидрофосфат состава $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Получали его взаимодействием механической смеси гидроксокарбонатов цинка (73,31% ZnO) и магния (42,68% MgO) с фосфатной кислотой (64,13% P_2O_5). Термические превращения изучали с помощью дериватографа Q-1500D при нагревании на воздухе в условиях динамического и квазиизотермического режимов. Продукты термообработки, полученные на каждой стадии обезвоживания, изучали аналогично исследованиям [2] с помощью рентгенофазового (ДРОН-4М, CuK_α) и инфракрасного спектроскопического (спектрометр Nexus-470, диапазон частот $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$, прессование фиксированной навески (0,05%) в матрицу бромида калия) анализов. Анионный состав устанавливали, используя количественную хроматографию на бумаге.

Согласно результатам дифференциально-термического анализа, $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ устойчив при нагревании на воздухе со скоростью 2,5 град / мин до 70°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к потере его массы, которая происходит в три основные стадии, характеризующиеся на кривой дифференциально-термического анализа эндотермическими эффектами в интервалах 70...150, 150...180, 180...240, 240...340 и 340...410°C с максимумами скоростей процессов при 105, 170, 210, 285 и 400°C.

Обезвоживание $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ в условиях квазиизотермического режима, при котором парциальное давление паров воды над образцом близко к равновесному, сопровождается повышением термической устойчивости образца до 130°C и также протекает в три основные стадии. Первая из них соответствует удалению двух молекул воды конституционной воды. Удаление каждой из них фиксируется отдельной ступенью и происходит при постоянных температурах (215 и 380°C), практически соответствующих таковым для динамического нагрева. Полное удаление воды заканчивается при 380°C.

Результаты комплексного исследования состава продуктов термообработки $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ показали, что состав твёрдой фазы, образующейся в результате удаления двух молекул кристаллизационной воды (первая стадия дегидратации), представлен двумя новыми кристаллическими фазами. Основной из них является безводный дигидрофосфат $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2$, аналогичный по структуре $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2$. На рентгенограммах фиксируются также дифракционные отражения ($d = 12,1, 2,43 \text{ \AA}$), характеризующие образование кристаллической фазы, идентифицированной как $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Кроме того, на рентгенограммах твёрдой фазы, полученной при 110°C, присутствуют рефлексы, свидетельствующие о наличии незначительных количеств исходного $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и кристаллогидратов меньшей гидратности, образующихся в результате частичного обезвоживания дигидрата. Наряду с многокомпонентной твёрдой фазой в составе продуктов термообработки присутствует свободная фосфорная кислота 2,2 и 3,7% (в пересчёте на P_2O_5) при 110 и 150°C соответственно (таблица 1).

Нагревание $Mg_{0,5}Zn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ до 180°C сопровождается частичной конденсацией монофосфатного аниона. В составе как солевого, так и кислотного компонентов образуются дифосфатные анионы: 7,4% в твёрдой фазе и 1,8% — $H_4P_2O_7$ (см. таблицу 1). Дальнейшее увеличение температуры нагрева характеризуется глубоким эндотермическим эффектом (180...240°C), соответствующим второй стадии дегидратации исходного $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Ступенчатое удаление из образца 0,83 моля приводит к глубокой анионной конденсации; степень превращения монофосфатного аниона в полифосфатный при 240°C достигает 90%. Состав твёрдой фазы, полученной при 215...240°C, представлен сложной смесью конденсированных фосфатов линейного строения, включая гепта- и октафосфаты. Большая часть полимерных фосфатов представлена дифосфатным анионом (62% от общего содержания полифосфатов при 215°C и 94% — при 240°C).

Изменения в анионном составе твёрдой фазы продуктов термообработки сопровождаются значительными структурными превращениями. Кристаллическая решётка $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2$ разрушается, происходит формирование новой кристаллической фазы, идентифицированной как $Zn_{0,5}Mg_{0,5}H_2P_2O_7$ с примесью $ZnMgP_2O_7$. Структура полученного соединения, судя по результатам рентгенофазового анализа, однотипна структуре индивидуального $MgH_2P_2O_7$ и твёрдого раствора $Mg_{0,5}Mn_{0,5}H_2P_2O_7$. Присутствующие наряду с дифосфатами высококонденсированные олигофосфаты с $n = 3 \dots 8$ рентгеноаморфны.

Т а б л и ц а 1 — Анионный состав и условия направленного синтеза конденсированных продуктов термообработки $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (скорость нагрева 2,5 град / мин)

Температура, °С	Потери массы, моль H_2O	P_2O_5 общее, мас. %	Содержание полифосфатов (P_2O_5 , мас. %) в виде									
			моно-	ди-	три-	тетра-	цикло-тетра-	пента-	гекса-	гепта-	окта-	
110	1,50	<u>55,02</u> 2,17	<u>55,00</u> 2,20	<u>0,00</u> 0,00	—	—	—	—	—	—	—	—
150	1,98	<u>55,18</u> 3,71	<u>55,20</u> 3,70	<u>0,00</u> 0,00	—	—	—	—	—	—	—	—
180	2,13	<u>50,33</u> 9,01	<u>42,90</u> 7,20	<u>7,40</u> 1,80	<u>0,00</u> 0,00	—	—	—	—	—	—	—
215	2,66	<u>55,71</u> 4,52	<u>21,10</u> 0,60	<u>22,60</u> 2,30	<u>4,80</u> 1,60	<u>3,20</u> 0,00	<u>0,00</u> 0,00	<u>2,60</u> 0,00	<u>1,40</u> 0,00	<u>0,00</u> 0,00	—	—
240	2,96	<u>61,18</u> 3,02	<u>3,70</u> 2,10	<u>36,10</u> 1,00	<u>7,80</u> 0,00	<u>5,40</u> 0,00	<u>0,00</u> 0,00	<u>2,80</u> 0,00	<u>1,70</u> 0,00	<u>2,10</u> 0,00	<u>1,60</u> 0,00	—
340	3,18	<u>66,66</u> 0,00	<u>3,40</u> 0,00	<u>32,20</u> 0,00	<u>9,20</u> 0,00	<u>7,20</u> 0,00	<u>3,80</u> 0,00	<u>3,20</u> 0,40	<u>2,20</u> < 0,10	<u>1,00</u> 0,00	<u>1,30</u> 0,00	—
410	3,98	<u>70,00</u> 0,00	<u>1,80</u> 0,00	<u>0,30</u> 0,00	<u>0,40</u> 0,00	<u>0,00</u> 0,00	<u>67,50</u> 0,00	<u>0,00</u> 0,00	—	—	—	—
730	4,00	<u>70,50</u> 0,00	<u>1,30</u> 0,00	<u>1,20</u> 0,00	<u>0,90</u> 0,00	<u>0,00</u> 0,00	<u>67,10</u> 0,00	<u>0,00</u> 0,00	—	—	—	—

Примечание. В числителе приведено содержание P_2O_5 в солевом компоненте, в знаменателе — в свободных фосфорных кислотах.

Наиболее сложный состав имеют продукты термообработки, полученные при нагревании $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ до 340°C (см. таблицу 1). Удаление 0,22 моля конституционной воды, регистрируемое в интервале 240...340°C, приводит к образованию конденсированного фосфата кольцевого строения — циклотетрафосфата (до 3,8% P_2O_5), который присутствует в составе продуктов термолитиза наряду с полифосфатами с $n > 8$. Степень превращения монофосфатного аниона в полифосфатный достигает 96%.

Гетерофазный состав продуктов обезвоживания $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ упрощается в результате удаления второй молекулы воды в интервале 340...410°C. Линейные конденсированные фосфаты в составе конечного продукта термообработки практически отсутствуют (см. таблицу 1). В качестве полностью обезвоженного фосфата образуется новая кристаллическая фаза — циклотетрафосфат цинка—магния состава $ZnMgP_4O_{12}$. Структура его однотипна с индивидуальными $Mg_2P_4O_{12}$, α_1 - $Zn_2P_4O_{12}$ [3] и относится к моноклинной сингонии (пр. гр. C_2/c). Циклотетрафосфат $ZnMgP_4O_{12}$ устойчив при нагревании до 730°C.

Заключение. Комплексный анализ экспериментальных данных показал, что при термообработке дигидрофосфата $Zn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ образуются конденсированные фосфаты с линейным (от ди- до октафосфата) и циклическим (циклотетрафосфат) строением аниона. Эти процессы сопровождаются сложными твёрдофазными превращениями, протекающими одновременно по двум параллельным направлениям. Первое из них предусматривает образование до 85% $ZnMgP_4O_{12}$ в результате дегидратации промежуточно образовавшихся кислых низкомолекулярных конденсированных фосфатов. Согласно второму направлению около 15% $ZnMgP_4O_{12}$ образуется при участии промежуточно выделяющихся свободных фосфатных кислот.

Список цитируемых источников

1. Kanazawa T. Inorganic Phosphate Materials. Amsterdam, 1989. 298 p. ; Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев : Наук. думка, 1987. 216 с. ; Robertson L. Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II. Bordeaux, 2010. 312 p.
2. Антрапцева Н. М., Ткачёва Н. В. Синтез и термические свойства $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ // Журн. прикладной химии. 2009. Т. 82. № 7. С. 1153—1159.
3. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / Р. Я. Мельникова [и др.]. М. : Наука, 1985. 240 с.