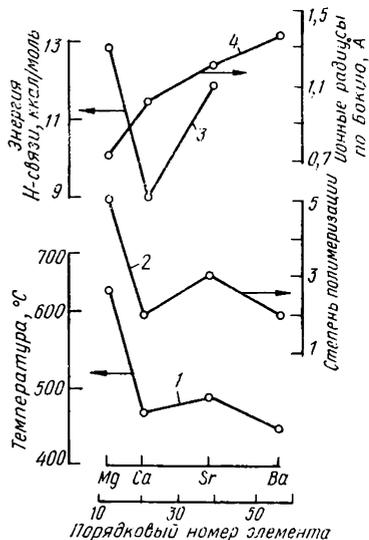


# ХИМИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОФОСФАТОВ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

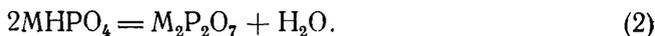
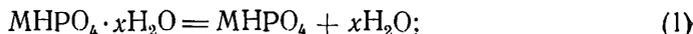
Л. Н. Щегров

В соответствии с современными представлениями о природе и состоянии воды в кристаллогидратах [1—3] геометрическое состояние молекулы воды, входящей в решетку гидрата, может подвергаться сильным искажениям под влиянием трех основных факторов: поляризующих и электроноакцепторных свойств катиона, протонакцепторных свойств аниона и способности молекулы воды участвовать в образовании водородных связей, приводящих к той или иной степени ее протолитической диссоциации. Состояние воды, входящей в состав гидратированных трехзамещенных ортофосфатов двухвалентных металлов, существенно образом предопределяет особенности процесса их обезвоживания [4, 5]. Поэтому химизм образования пирофосфатов двухвалентных металлов



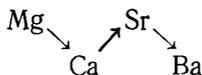
Взаимосвязь порядкового номера элемента и поведения гидроортофосфата при термическом обезвоживании.

не всегда корректно представлять, пользуясь лишь классической схемой



Цель данной работы, методика эксперимента которой описана ранее [6, 7], — установить химизм процессов образования пирофосфатов на примерах дегидратации  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaHPO}_4$ .

При определении особенностей процесса обезвоживания гидроортофосфатов магния и щелочноземельных металлов подтверждено явление вторичной периодичности [8]:



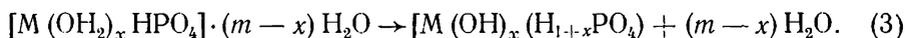
Так, согласно рисунку, наблюдается тенденция к периодичности изменения температуры удаления из исходного фосфата последних количеств воды (кривая 1), степени максимальной полимеризации ортофосфатного аниона (кривая 2) и энергии наиболее прочной водородной связи (кривая 3) в зависимости от порядкового номера элемента.

Установлено, что из рассмотренных в данной работе ортофосфатов только  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaHPO}_4$  превращаются в пирофосфаты согласно схемам (1) и (2). Глубокая дегидратация  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$  приводила вначале к образованию смеси полифосфатов соответствующего металла (таблица). Последующий нагрев объектов исследования при более высоких температурах обуславливал обнаружение в конечных продуктах обжига только пирофосфатного аниона.

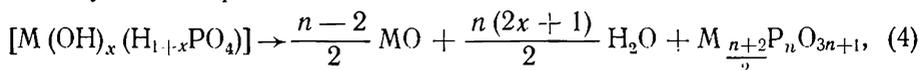
**Зависимость анионного состава продуктов дегидратации ортофосфатов от температуры обжига (продолжительность—1 ч)**

Исходный ортофосфат	Температура обжига, °C											
	150	200	250	300	350	400	450	500	600	700	800	900
MgHPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	орто	орто пиро	орто пиро	орто пиро три	орто пиро три	орто пиро три тетра	орто пиро три тетра	орто пиро три тетра пента	орто пиро три тетра	орто пиро три	орто пиро пиро	орто пиро пиро
CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	орто	орто	орто	орто	орто пиро	орто пиро	орто пиро	орто пиро	орто пиро	орто пиро	орто пиро	орто пиро
SrHPO <sub>4</sub> ·0,1H <sub>2</sub> O	орто	орто	орто	орто пиро	орто пиро	орто пиро	орто пиро три	орто пиро три	орто пиро три	орто пиро три	орто пиро	орто пиро пиро
BaHPO <sub>4</sub>	орто	орто	орто	орто	орто	орто	орто пиро	орто пиро	орто пиро	орто пиро	орто пиро	орто пиро

Схематически общую последовательность такого многостадийного процесса образования пирофосфатов магния и стронция можно представить как состоящую условно из трех этапов. На первом, осуществляемом при относительно низких температурах (150—180°), из гидрата удаляется слабо связанная вода. Другая часть воды, входящая в координационную сферу катиона, находится в особом «преддиссоциативном» состоянии (или переходит в него под влиянием нагрева) и остается в составе частично обезвоженной твердой фазы:

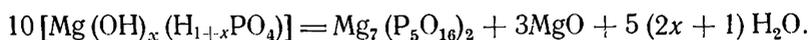
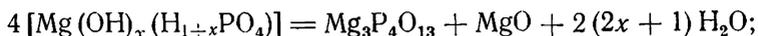
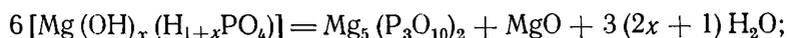


Второй, самый сложный по химизму, этап процесса реализуется при более высоких температурах (200—500°), когда завершается начатая на первом этапе стадия внутримолекулярного гидролиза соли с образованием в фосфате основных и более кислых групп. Дальнейший подвод тепла приводит к разложению таких термодинамически неустойчивых агрегатов на составные части с образованием оксида металла и воды. Выделение оксида металла, образующегося вследствие компенсации заряда катиона продуктами распада молекулы воды, обуславливает возникновение в исходном фосфатном остове дефицита катиона, что приводит к полимеризации ортофосфатного аниона [4, 9]. При этом максимальная степень полимеризации исходного ортофосфатного аниона пропорциональна дефициту катиона, образующемуся при глубокой дегидратации. Итак, суммарную схему сложных превращений, происходящих на втором этапе дегидратации, можно представить следующим образом:

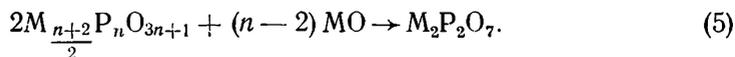


где для исходных MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O и SrHPO<sub>4</sub>·0,1H<sub>2</sub>O максимальная степень полимеризации ортофосфатного аниона *n* равна соответственно 5 и 3 (см. таблицу).

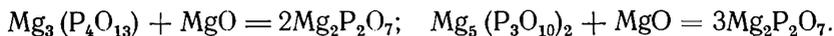
Исходя из схемы (4) и позиций формальной стехиометрии, процесс образования, например, полифосфатов магния можно выразить уравнениями:



Третий, заключительный, этап химизма образования пирофосфата, наступающий у фосфатов магния и стронция лишь после удаления последних количеств воды из продуктов термоллиза (500—800 °), характеризуется схемой, аналогичной приведенной ранее для трехзамещенных ортофосфатов [5]:



Применительно к фосфату магния причину уменьшения максимальной степени полимеризации его аниона с 5 до 2 (см. таблицу) можно объяснить, согласно схеме (5), следующими уравнениями:



Вместе с тем следует понимать, что представленная уравнениями (3), (4) и (5) последовательность физико-химических превращений схематична. Нельзя, например, исключить, что на отдельных стадиях обезвоживания гидратированного ортофосфата в качестве одного из промежуточных продуктов этого процесса выделяется в небольших количествах свободная фосфорная кислота, появление которой было обнаружено при обезвоживании дигидроортофосфатов стронция [10] и кальция [11].

С помощью метода инфракрасной спектроскопии было показано [5], что возможным критерием прогнозирования поведения гидратированного трехзамещенного ортофосфата при его обезвоживании может оказаться величина энергии наиболее нагруженной водородной связи  $\epsilon$ , составляющая более 9 ккал/моль. Если энергия Н-связи была менее 9 ккал/моль, то полимеризация ортофосфатного аниона (например, у ортофосфата цинка) не наблюдалась [5].

В данной работе попытку аналогичной корреляции (см. рисунок, кривые 2 и 3) удалось осуществить для  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  и  $SrHPO_4 \cdot 0,1H_2O$  ( $BaHPO_4$  не содержал в своем составе так называемую кристаллизационную воду). Принимая, согласно данным [12—14], частоту валентного колебания гидроксильной группы изолированной молекулы воды  $\nu_0$  равной  $3700 \text{ см}^{-1}$ , можно оценить энергию водородной связи, пользуясь следующей приближенной формулой [15]:

$$0,016\epsilon = \frac{\Delta\nu}{\nu_0},$$

где  $\Delta\nu$  — величина длинноволнового смещения частоты валентных колебаний гидроксильной группы,  $\text{см}^{-1}$ .

Согласно данным кривых 2 и 3 (см. рисунок), величина степени максимальной полимеризации исходного аниона не превышает 2 (образование пирофосфатного аниона), если значение  $\epsilon$  максимально нагруженной водородной связи в этом фосфате (в частности — у  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) не выходит за пределы 9 ккал/моль. Повышение энергии водородной связи до 12 ккал/моль ( $SrHPO_4 \cdot 0,1H_2O$ ) приводило к образованию триполифосфата, а до 13 ккал/моль ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ) — пентаполифосфата.

Этих данных недостаточно для реализации строгой корреляции между величиной длинноволнового смещения частоты валентных колебаний гидроксильной группы и степенью максимальной полимеризации ортофосфатного аниона. Поскольку работы по количественной характеристике малоизученного внутримолекулярного гидролиза солей единичны, необходимы новые экспериментальные результаты.

1. *Макагун В. Н., Шегров Л. Н.* Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации. — Успехи химии, 1972, 41, № 11, с. 1937—1951.

2. Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия.— М.: Химия, 1980.— 600 с.
3. Грагеров И. П., Погорелый В. К., Франчук И. Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен.— Киев: Наук. думка, 1978.— 205 с.
4. Щегров Л. Н., Манк В. В. О природе полимеризации ортофосфатного аниона при термоллизе гидратов трехзамещенных ортофосфатов двухвалентных металлов.— Теорет. и эксперим. химия, 1983, № 1, с. 120—123.
5. Щегров Л. Н. О закономерностях обезвоживания кристаллогидратов на примере трехзамещенных ортофосфатов двухвалентных металлов.— Журн. неорган. химии, 1975, 20, № 4, с. 998—1001.
6. Щегров Л. Н., Дзюба Е. Д., Печковский В. В. Процесс образования  $Mg_2P_2O_7$  при дегидратации  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ .— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1973, 9, № 10, с. 1783—1787.
7. О состоянии воды в двухзамещенных ортофосфатах щелочноземельных элементов по данным протонного магнитного резонанса / А. Г. Братунец, В. В. Манк, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский.— Докл. АН БССР, 1969, 13, № 11, с. 1005—1008.
8. Шишюкин В. П. Основная и дополнительная периодичность в системе элементов Д. И. Менделеева.— В кн.: Периодический закон и строение атома. М.: Атомиздат, 1971, с. 190—213.
9. Щегров Л. Н., Антратцева Н. М. Исследование процесса и продуктов термического разложения двухзамещенного ортофосфата аммония.— Журн. неорган. химии, 1982, 27, № 7, с. 1667—1670.
10. Щегров Л. Н. Особенности дегидратации однозамещенных ортофосфатов щелочноземельных металлов на примере фосфата стронция.— Докл. АН СССР, 1971, 196, № 4, с. 891—893.
11. Щегров Л. Н., Дзюба Е. Д., Макагун В. Н. Механизм образования метафосфата кальция.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1973, 9, № 11, с. 2022—2025.
12. Пиментел Дж., Клееллан М. Водородная связь.— М.: Мир, 1964.— 380 с.
13. Андреев С. Н., Баличева Т. Г. О состоянии воды в некоторых кристаллогидратах и ее колебательных спектрах в области основного тона валентных колебаний O—H.— В кн.: Водородная связь.— М.: Наука, 1964.— 146 с.
14. Карякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях.— М.: Наука, 1973.— 187 с.
15. Соколов Н. Д. Водородная связь.— Успехи физ. наук, 1955, 57, № 1, с. 205—224.

Украинская  
сельскохозяйственная академия

Поступила  
26 июля 1982 г.

УДК 535.372:541.183

## СПЕКТРЫ ЭПР И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ Mn-СОДЕРЖАЩИХ АМОРФНЫХ СИЛИКАТОВ

Н. П. Смирнова, А. Г. Тропинов, А. М. Еременко, И. П. Белецкий, А. А. Чуйко

Введение ионов переходных металлов в матрицу дисперсных оксидов позволяет использовать методы электронной и радиоспектроскопии для изучения адсорбционных процессов, дефектности структуры, определения локальной симметрии кристаллического поля в местах нахождения примесных ионов в дисперсной матрице [1]. С этой точки зрения большой интерес представляет введение в силикатную матрицу ионов Mn (II), которые могут выступать в роли активаторов люминесценции [2]; их спектры ЭПР обладают хорошо разрешенной структурой [3]. Эти ионы способны к замещению структурных элементов матрицы дисперсного кремнезема. Спектр люминесценции ионов Mn (II) зависит от строения координационной сферы: тетраэдрически координированные ионы люминесцируют в зеленой области спектра, тогда как у ионов с координационным числом 6 полоса смещается в длинноволновую область спектра (оранжевое, красное свечение). Эти свойства обусловили применение ионов Mn (II) в качестве парамагнитных и люминесцентных меток при исследовании процессов де- и регидратации цеолитов [3], изучении условий формирования шпинельных структур [4] и т. п.

С целью определения мест локализации ионов Mn (II) в аморфной матрице, выяснения условий, при которых происходит эффективная люминесценция ионов Mn (II), нами исследованы спектры ЭПР