

УДК 546.185:543.226.46'712

INFLUENCE OF CRYSTAL HYDRATE WATER ON THE PRODUCTS OF HEAT TREATMENT OF MAGNESIUM-MANGANESE(II) DIHYDROGENPHOSPHATES**ВПЛИВ КРИСТАЛОГІДРАТНОЇ ВОДИ НА ПРОДУКТИ ТЕРМООБРОБКИ МАГНІЮ-МАНГАНУ(II) ДИГІДРОГЕНФОСФАТІВ**

Antraptseva N.M. / Антрапцева Н.М.

d.c.s., prof. / д.х.н., проф.

Filkin I.I. / Фількін І.І.

*student / студент**National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,**Kyiv, Geroev Oboroni, 15**Національний університет біоресурсів і природокористування України,**Київ, вул. Героїв Оборони 15, 03041*

Анотація. Визначено, що під час термообробки тетрагідратів складу $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ кристалогідратна вода впливає на зміни кількісного складу продуктів і характеристики процесу в цілому. Максимальна кількість вмісту вільних моно- і поліфосфатних кислот, що виділяються у складі проміжних продуктів термообробки, при термолізі тетрагідратів в 1.6 рази більша, ніж у дигідратів з тим же співвідношенням катіонів. Ступінь перетворення монофосфатного аніона на поліфосфатний в продуктах термообробки тетрагідратів в 1,1–1,2 рази більший, ніж на аналогічних стадіях термолізу дигідратів $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Максимальний ступінь поліконденсації також вищий у поліфосфатів в складі продуктів термообробки тетрагідратів ($n=8$ для $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $n=7$ для $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$).

Ключові слова: дигідрогенфосфати, тетрагідрати, кристалогідратна вода, термообробка.

Вступ. Дослідженню фосфатів двовалентних металів завдяки їх здатності до утворення сполук з технічно цінними властивостями присвячено значну кількість робіт. Багато уваги приділяється й дослідженню їх термічних властивостей, оскільки саме зневодненням гідратованих фосфатів одержують різноманітні функціональні матеріали. Встановлено, наприклад, що на процес утворення полімерних продуктів термообробки фосфатів впливає гідратність кристалогідрату [1,2]. Для дигідрогенфосфатів цей вплив можна було б оцінити на прикладі описаного тетрагідрату $Mn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [3] і дигідрату з тим же співвідношенням катіонів – $Mn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [4]. Однак в дослідженнях [3] хімізм дегідратації тетрагідрату представлений у вигляді спрощеної схеми термічних перетворень, яка не враховує реальний процес.

Мета цієї роботи – дослідити вплив кристалогідратної води на продукти термообробки твердого розчину складу $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Методика експерименту. Твердий розчин тетрагідратів $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 1.00$) одержували взаємодією при 30–40°C механічної суміші магнію і мангану(II) гідроксокарбонатів з 60–80% розчином H_3PO_4 при фіксованих значеннях рН. Як основний об'єкт дослідження використовували тетрагідрат складу $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Для чистоти експерименту виконували аналіз продуктів зневоднення, одержаних нагріванням до реперних

температур дигідрату з тим же співвідношенням катіонів – $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Диференціально-термічний аналіз виконували в інтервалі температур 25–700°C в умовах динамічного і квазіізотермічного режимів нагрівання (деріватограф Q-1500D). Продукти термообробки одержували при температурах, що відповідають тепловим ефектам на кривих ДТА. Для їх ідентифікації використовували комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий, ІЧ-спектроскопію. Аніонний склад визначали за допомогою кількісної хроматографії на папері, згідно описаному в [4].

Результати та їх обговорення. Відповідно до результатів термоаналітичного експерименту, $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ стійкий при нагріванні на повітрі до 60°C, $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – до 80°C. Підвищення температури до 700°C супроводжується втратою маси, яка відбувається в чотири основні стадії у тетра- і в три у дигідрата. На кривій ДТА процес зневоднення $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ описуються рядом ендотермічних ефектів в інтервалах температур 60–120°, 120–180°, 180–235° і 290–345°C, $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 80–155°, 185–260° і 280–330°C.

Результати комплексного аналізу продуктів термообробки показали, що склад всіх продуктів часткового зневоднення тетрагідрату – $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – гетерофазний, починаючи з 80°C і практично до 345°C. Утворення, крім твердої фази, рідкої – вільної фосфатної кислоти – реєструється практично одночасно з початком зневоднення тетрагідрату (0,89 % мас. у перерахунку на P_2O_5 вже під час видалення при 80°C 0,23 моль кристалогідратної H_2O). Кількість її у разі подальшого нагрівання збільшується, досягаючи максимального значення під час видалення 0,58 моль конституційної води (25,87 % мас. P_2O_5 кисл. при 210°C), потім зменшується. При втраті маси більше 5,77 моль H_2O фосфатні кислоти не реєструються (рис., а).

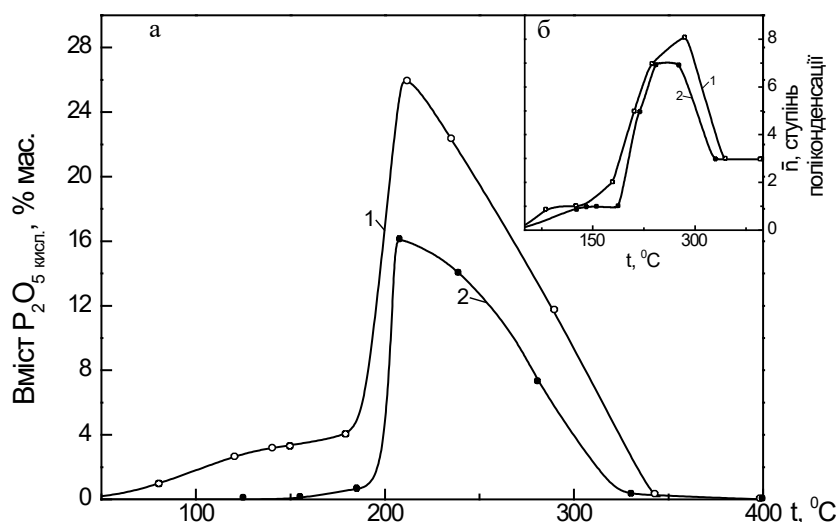


Рис. Температурна залежність: а – кількості вільної фосфатної кислоти в продуктах термообробки $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) і $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2); б – ступеня поліконденсації фосфатного аніону в сольовому компоненті

Утворення в продуктах термообробки дигідрату $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ вільної H_3PO_4 відбувається по іншому. Під час видалення двох моль кристалогідратної води (нагрівання до $155^\circ C$) фосфатні кислоти не рееструються. Незначна їх кількість утворюється з початком видалення конституційної води (біля 0,7 % мас. $P_2O_{5\text{кисл}}$ при $185^\circ C$) і набуває максимального значення 16,28 % мас. $P_2O_{5\text{кисл}}$ при $205^\circ C$ під час видалення близько 0,5 моль конституційної води (рис., а).

Склад кислотного компоненту при нагрівання $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ до $180^\circ C$, а $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ до $185^\circ C$ представлений лише монофосфатною кислотою. При подальшому нагріванні відбувається її конденсація з утворенням поліфосфатних кислот із загальною формулою $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$. Значення ступеня поліконденсації (n) при $210^\circ C$ для тетра- і $205^\circ C$ для дигідрату становить $2 \leq n \leq 4$. Максимального ступеня поліконденсації набувають поліфосфатні кислоти під час видалення з тетрагідрату 5,21 моль H_2O ($n = 7$ при $290^\circ C$). В продуктах термообробки дигідрату поліфосфатні кислоти з $n = 5$ фіксуються при $280^\circ C$ (під час видалення 3.24 моль H_2O).

Речовинний склад твердофазних продуктів часткового зневоднення $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ на перших двох стадіях також представлений лише монофосфатним аніоном. Початок процесів аніонної конденсації з утворенням суміші конденсованих фосфатів лінійної будови відзначається на третій стадії термолізу під час видалення в інтервалі $180-235^\circ$ конституційної води. У разі подальшого підвищення температури процеси аніонної конденсації поглиблюються. Значення ступеня поліконденсації збільшується з $n=5$ для поліфосфатів, отриманих при $210^\circ C$ до $n=7$ – при $235^\circ C$, до $n=8$ і більше при $290^\circ C$ – температурі утворення найбільш складної суміші високомолекулярних фосфатів (рис.,б). При $345^\circ C$ відбувається четверта стадія втрати маси (значення Δm досягає 5,77 моль H_2O). Склад продуктів термообробки спрощується. Він представлений лише одним конденсованим фосфатом із циклічною будовою аніона – циклотетрафосфатом.

Структурні перебудови, що супроводжують термообробку $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, фіксуються одразу з початком видалення з тетрагідрату навіть незначної кількості кристалогідратної води. Рентгенограми і ІЧ спектри частково зневодненого при $80^\circ C$ тетрагідрату свідчать про утворення поряд з тетрагідратом іншої фази – дигідрату. Кількісні співвідношення між тетра- і дигідратом з підвищенням температури зсуваються у бік останнього. При $120^\circ C$, коли втрати маси тетрагідрату становлять 1,86 моль H_2O дигідрат є основною складовою сольового компонента.

Друга стадія зневоднення $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($120-180^\circ C$) характеризує дегідратацію дигідрогенфосфату дигідрату і гідрогенфосфату, що утворюються як проміжні продукти. Вона практично відповідає першій стадії дегідратації дигідрату. Склад частково зневоднених фосфатів, отриманих внаслідок видалення кристалогідратної води як з тетра-, так і з дигідрату, в основному, представлений безводним $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2$, ідентифікованим на підставі рентгенометричних і ІЧ спектроскопічних характеристик.

Структурні перебудови, що відбуваються в складі продуктів термообробки

$Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ під час видалення конституційної води (третя і четверта стадії дегідратації), пов'язані з утворенням рентгеноаморфних полімерних фосфатів з лінійною будовою аніона з $2 \leq n \leq 8$ і їх наступною циклізацією. Вони характеризують послідовне формування структур двох кристалічних фаз: $Mg_{0,5}Mn_{0,5}H_2P_2O_7$ з домішкою $(Mg_{0,5}Mn_{0,5})_2P_2O_7$ (210–290°C) і циклотетрафосфату складу $(Mg_{0,5}Mn_{0,5})_2P_4O_{12}$ (345–470°C). Рентгенометричні і ІЧ спектроскопічні характеристики їх аналогічні отриманим під час зневоднення дигідрату $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Перехід суміші рентгеноаморфних олігофосфатів до кристалічної структури кінцевого продукту термообробки – циклотетрафосфату складу $(Mg_{0,5}Mn_{0,5})_2P_4O_{12}$ – конденсованого фосфату з $n=4$ і кільцевою будовою аніона – відбувається під час нагрівання до 345–470°C.

Кінцевим продуктом повного зневоднення дигідрату, незважаючи на структурні відміни і різний вміст кристалогідратної води, також є циклотетрафосфат.

Узагальнення отриманих результатів дає можливість визначити спільні та відмінні риси продуктів і процесу зневоднення тетра- і дигідратів (табл.2). Аналіз наведених даних свідчить про те, що вплив кристалогідратної води на процес термообробки тетрагідрату $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ виявляється, в основному, на перших двох стадіях зневоднення, коли з кристалогідрату в інтервалі 60–180°C видаляється близько 4 моль H_2O .

Вплив кристалізаційної води на третій і четвертій стадіях зневоднення тетрагідратів $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, пов'язаних з видаленням конституційної води, менш значимий. Відміни стосуються глибини реалізації аніонної конденсації і кількісного складу високомолекулярних поліфосфатів, що утворюються.

Висновки.

Вплив кристалогідратної води на процес і продукти термообробки магнію-мангану(II) дигідрогенфосфатів полягає в зміні кількісних характеристик процесу і, в першу чергу, у збільшенні вмісту вільних моно- і поліфосфатних кислот, що виділяються у складі проміжних продуктів.

Ступінь перетворення монофосфатного аніона на поліфосфатний у продуктах дегідратації тетрагідратів в 1,1-1,2 рази більший, ніж для аналогічних стадій термолізу дигідратів.

Утворення повністю зневоднених фосфатів – циклотетрафосфатів із загальною формулою $(Mg_{1-x}Mn_x)_2P_4O_{12}$, реалізується по двох аналогічних напрямках, кількісні співвідношення яких для тетра- і дигідратів різні.

Література:

1. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application / A. Q. Acton. – Atlanta, Georgia : Scholarly Editions, 2013. – 374 p.
2. Антрапцева Н.М., Солод Н.В. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів. – К : "Центр поліграфії "КОМПРИНТ", 2018. – 443 с.
3. Trojan M., Brandova D. Study of Thermal Dehydration of $Mn_{0,5}Mg_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ // *Therthnochim. Acta*, 1990. – V.161. – P. 11–17.

4. Щегров Л.Н, Антрапцева Н.М, Пономарева И.Г. Термолиз твердого раствора дигидрофосфата магния-марганца на примере $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ // Журн. неорган химии, 1988. – Т. 33. – С. 118–124.

Abstract. It is determined that during heat treatment of tetrahydrates $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ crystal hydrate water effects on the changes in the quantitative composition of products and the characteristics of the process as a whole. The maximum amount of free mono- and polyphosphate acids released as part of the heat treatment intermediates in the thermolysis of tetrahydrates is 1.6 times greater than that of dihydrates with the same ratio of cations. The degree of conversion of monophosphate anion to polyphosphate in the heat treatment products of tetrahydrates is 1.1–1.2 times higher than at similar stages of thermolysis of $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ dihydrates. The maximum degree of polycondensation is also higher in polyphosphates in the products of heat treatment of tetrahydrates ($n = 8$ for $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $n = 7$ for $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$).

Key words: dihydrogenphosphates, tetrahydrates, crystal hydrate water, heat treatment.

Стаття відправлена: 19.05.2020 г.
© Антрапцева Н.М., Фількін І.І.