

7. Сб.: Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов - М.: Химия, 1975, 218 с.
8. Современные методы химического анализа почв и растений. (Метод. указания)// К: НИИ сахарной свеклы, 1984. 258 с.
9. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. К.: Наукова думка, 1987. – 216 с.
10. M.V. Karpets, Yu.V. Milman, O.M. Barabash, N.P. Korzhova, O.N. Senkov, D.B. Miracle, T.N. Legkaya, I.V. Voskoboynik. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al<sub>3</sub>Ti. // Intermetallics. - 2003. N 11. - P. 241-249.
11. Войтенко Л. В. дис... канд. хім. наук. К., 1994. 200 с.
12. Шевченко Ю. Н. Автореф. дис... докт. хім. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1991. 38 с.
13. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты. Под. ред. Печковского В. В. - М.: Наука, 1990. - 244 с.
14. ASTM X-ray Powder Diffraction File. Inorganic. USA, Philadelphia, 1973. № 7-87.

**Л.М. Абарбарчук, В.А. Копілевич**  
**Національний аграрний університет, м. Київ**

**УДК 543.226**

## **ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГІДРОФОСФАТУ СТРОНЦІЮ**

Термічна поведінка фосфатів стронцію цікава в науковому і в прикладному плані, оскільки вони є матрицею для одержання люмінофорів [1,2]. Термічні перетворення гідрофосфату стронцію  $\alpha$ - і  $\beta$ - модифікацій за динамічного режиму нагрівання описані в декількох статтях [3-5], але наведені в них результати суперечать один одному. Виходячи з цього, мета даної роботи - встановити послідовність термічних перетворень гідрофосфату стронцію з конкретизацією умов утворення індивідуальних сполук.

Зразок, що вивчався, SrHPO<sub>4</sub>·0,1H<sub>2</sub>O був одержаний взаємодією карбонату стронцію з фосфорною кислотою.

Знайдено, %: SrO - 55,91; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 38,30; H<sub>2</sub>O - 5,8.

Для SrHPO<sub>4</sub>·0,1H<sub>2</sub>O розраховано, %: SrO - 55,88; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 38,30; H<sub>2</sub>O - 5,82.

Термічний аналіз в межах 20-910<sup>0</sup>С проводили за допомогою дериватографа Q-1500 D. Динамічне нагрівання здійснювали в платинових конічних тиглях з кришкою; наважка зразка 0,400 г, продукти випалу отримані при швидкості підвищення температури печі 2,5 град/хв. В умовах квазіізотермічного вимірювання [6] зразок масою 0,600 г нагрівали в платиновому лабіринтному конічному тиглі (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≈ 0,7-0,8 атм.) або в конічному платиновому тиглі з кришкою (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≈ 0,2 атм.). Послідовність термічних перетворень гідрофосфату стронцію оцінювали за даними кількісної хроматографії на папері [3], ІЧ-спектроскопії зразків [7], які пресували з бромідом калію, і дифрактограм, отриманих за допомогою ДРОН УМ-1 (CuK<sub>α</sub>-випромінювання). Кількісний рентгенофазовий аналіз та розрахунок параметрів елементарної комірки зразків проводили за методикою [8].

Результати термічного аналізу SrHPO<sub>4</sub>·0,1H<sub>2</sub>O з динамічним і квазіізотермічним режимами нагрівання зразків представлені на рис.1 та 2. Порівняння кривих ДТА та ДТГ (рис.1) свідчить, що процес дегідратації SrHPO<sub>4</sub>·0,1H<sub>2</sub>O супроводжується погано вираженим ендотермічним ефектом в межах 100 - 300<sup>0</sup>С і двома добре вираженими ендоефектами з мінімумами при 415 та 520<sup>0</sup>С. При цьому на першій стадії дегідратації від 100 до 320<sup>0</sup>С моль речовини втрачає ~ 0,1 моль води, далі в межах 330 - 475<sup>0</sup>С - ще ~ 0,25 моль і на останній стадії зневоднення від 475 до 520<sup>0</sup>С - 0,25 моль H<sub>2</sub>O, які залишились. При здійснюванні процесу дегідратації SrHPO<sub>4</sub>·0,1H<sub>2</sub>O в квазіізотермічному режимі нагріву (рис.2) з парціальним тиском пари води в реакторі на рівні 0,7 - 0,8 атм. (крива 3) перша і друга стадії втрати маси практично неподільні в межах 195 - 355<sup>0</sup>С, а потім спостерігається різкий перехід до третьої стадії зневоднення, яка здійснюється майже в ізотермічних умовах від 355 до 375<sup>0</sup>С. Якщо цей процес проводити при більш низькому парціальному тиску пари води (≈ 0,2 атм.), то стає реальним розділення другої та третьої стадій дегідратації SrHPO<sub>4</sub>·0,1H<sub>2</sub>O (крива 2). До того ж, незалежно від умов випалювання зразку, на завершальній стадії процесу видаляється завжди 0,25 моль H<sub>2</sub>O з 0,6 в SrHPO<sub>4</sub>·0,1H<sub>2</sub>O.

Дані хроматографічного аналізу (табл.1) продуктів випалу  $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$  свідчать про те, що поліконденсація гідрофосфат-аніона в герметичному тиглі при підвищеному парціальному тиску пари води (рис.2, крива 3) починається практично одночасно з початком першої стадії в межах 195 - 300<sup>0</sup>С. Той факт, що при цьому темп накопичення дифосфатів в продуктах випалу, внаслідок поліконденсації гідрофосфат-аніонів, трохи відстає від швидкості втрати  $\text{H}_2\text{O}$ , мабуть, можна пояснити каталітичною дією іонів  $\text{Sr}^{2+}$  на гідроліз поліфосфатів при розчиненні їх зразків для хроматографування [3].

Тим більше, що за даними рентгенофазового аналізу (порівняння з фазами  $\alpha$ -,  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ - $\text{SrHPO}_4$ ,  $\text{SrH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , які описані [3]) конверсія гідрофосфат-іонів в дифосфати відбувається значно інтенсивніше та при повній дегідратації  $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$  утворюється індивідуальний  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (табл.1).

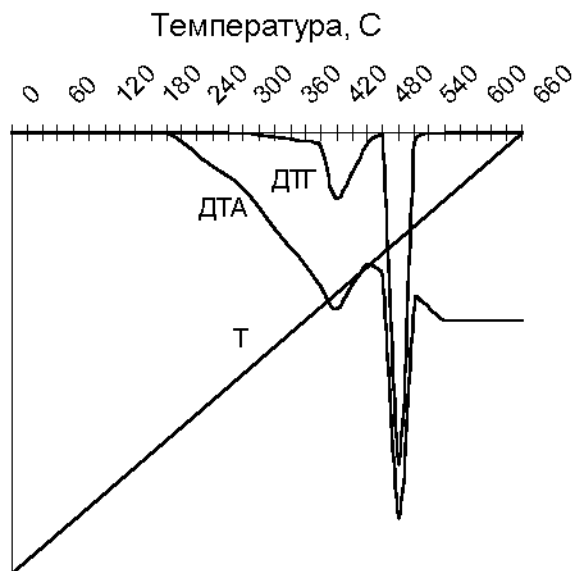


Рис. 1. Криві ДТА і ДТГ процесу зневоднення  $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ .

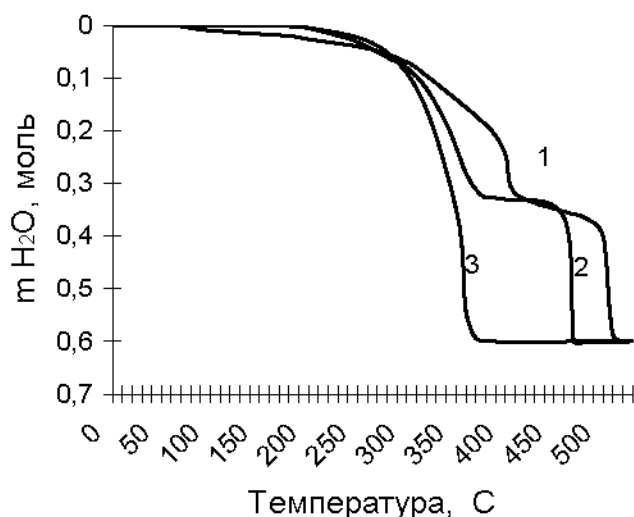


Рис.2. Термогравиметричні криві зневоднення  $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$  при різних режимах нагрівання та парціальному тиску пари  $\text{H}_2\text{O}$ : 1 – динамічний; 2 -  $Q$ -режим  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2$  атм.; 3 -  $Q$ -режим  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7-0,8$  атм.

Порівняльний аналіз рентгенограм також свідчить, що продукт першої стадії термолізу представлений однією фазою і нібито вже при 355<sup>0</sup>С (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≈ 0,7 атм.) або при 400<sup>0</sup>С (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≈ 0,2 атм.) при цьому повністю зникають компоненти системи, які містять гідрофосфат-аніон.

Враховуючи дані хроматографії та термічного аналізу, логічно припустити, що ця стадія дегідратації відповідає утворенню не Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, як вказано в [5], а Sr<sub>4</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Підтвердженням цього є результати перерахунку розподілу P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> за різними типами фосфат-аніонів з врахуванням фаз, які зафіксовані рентгенографічно (табл.2). В варіанті 1 розрахунок виконаний, виходячи з можливості наявності фаз β-SrHPO<sub>4</sub>, Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, а у варіанті 2 - β-SrHPO<sub>4</sub>, Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>4</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Дані розрахунків для системи з фазовим складом варіанта 2 задовільно співпадають з результатами хроматографії за вмістом моно- та дифосфат-аніонів в продуктах випалу (табл. 1).

В табл. 3 наведені результати дослідження методом ІЧ-спектроскопії вихідного гідрофосфату стронцію та продуктів його випалу, які одержали в квазіізотермічному режимі нагрівання при P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≈ 0,2 атм. Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів зразків з даними літератури для ряду гідро- та дифосфатів [9] вказує на характерну для гідрофосфатів смугу поглинання деформаційного коливання РОН при 1260 см<sup>-1</sup> в вихідному та проміжному продуктах, що підтверджує утворення Sr<sub>4</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). При цьому енергію Н-зв'язків для вихідного SrHPO<sub>4</sub>·0,1H<sub>2</sub>O і Sr<sub>4</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) можна оцінити на рівні: E<sub>1</sub> = 22, E<sub>2</sub> = 68 та E<sub>1</sub> = 29, E<sub>2</sub> = 70 кДж/моль відповідно. Така висока різниця ΔE = E<sub>2</sub>-E<sub>1</sub> ≈ 41-46 кДж/моль може свідчити про сильну асиметрію молекули води в системі SrO-H<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і можливості постійної міграції протона до фосфат-аніону в ланцюгу Sr-OH<sub>2</sub>-PO<sub>4</sub>. Цим, зокрема, можна пояснити, відзначений вище (рис.2), взаємозв'язок між температурою повної дегідратації зразка та величиною парціального тиску пари води в реакторі.

Таблиця 1

**Зміна аніонного складу продуктів випалювання SrHPO<sub>4</sub>·0,1H<sub>2</sub>O за різних режимів нагрівання**

Режим випалу	Парціальний тиск пари H <sub>2</sub> O, атм.	Температура одержання зразків, °С	Кількість молекул H <sub>2</sub> O, видалених з SrHPO <sub>4</sub> ·0,1H <sub>2</sub> O		Відносний розподіл P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в аніонах за даними хроматографії, %		Розрахунковий вміст фаз за даними рентгенофазового аналізу, %		
			всього	структурно зв'язаної	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	SrHPO <sub>4</sub>	Sr <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> · (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Квазі-ізотермічний	0,7	300	0,12	0,11	78	22	73	27	-
	0,7	355	0,39	0,23	53	47	-	94	6
	0,7	365	0,56	0,36	27	73	-	19	81
	0,7	435	0,60	0,46	9	91	-	-	100
	0,2	395	0,34	0,27	47	53	-	100	-
	0,2	530	0,60	0,50	9	91	-	-	100
Динамічний	0,2	455	0,37	0,26	49	51	-	100	-
	0,2	755	0,60	0,60	10	90	-	-	100

Таблиця 2.

**Розрахунок розподілу P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> за фосфат-аніонами в залежності від можливого фазового складу продуктів квазіізотермічного випалу SrHPO<sub>4</sub>·0,1H<sub>2</sub>O при P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≈ 0,7-0,8атм.**

Температура одержання зразка, °С	Розподіл P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> за олігоформами (в % відносних) у варіантах розрахунків з наявністю фаз			
	варіант 1: Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O		варіант 2: Sr <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>
300	58	42	79	21
355	-	100	47	53
365	-	100	10	90
435	-	100	-	100

Повне зневоднення  $\text{Sr}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  в реакторі з парціальним тиском пари  $\text{H}_2\text{O}$  на рівні 0,7-0,8 атм. досягається за температури, яка вища  $400^\circ\text{C}$  (рис.2, крива 3) і, за даними рентгенофазового аналізу, вже при  $435^\circ\text{C}$  завершується утворенням індивідуального  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . При зниженні парціального тиску пари води в реакторі до 0,2 атм. (рис.2, крива 2) повне зневоднення зразка при  $490^\circ\text{C}$  відповідає утворенню суміші, що складається приблизно з 50%  $\beta$ - і 50%  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . При подальшому нагріванні навіть до  $750^\circ\text{C}$  співвідношення між  $\beta$ - і  $\alpha$ - формами змінюється незначно і тільки при  $910^\circ\text{C}$  спостерігали утворення індивідуального  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . На нашу думку, це можна пояснити тим, що дифосфат-аніон, який входить до складу  $\text{Sr}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ , має таку саму будову, як і  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , і тому при подальшому зневодненні з нього відразу утворюється  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . А дифосфат-аніон, який утворюється з гідрофосфат-аніону, відповідає  $\beta\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , який лише при значному підвищенні температури перетворюється в  $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Таблиця 3

ІЧ-спектри продуктів дегідратації  $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$

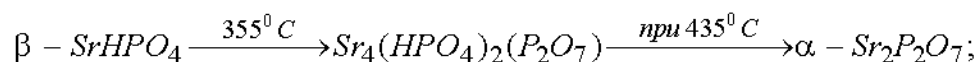
Частоти смуг поглинання ( $\text{cm}^{-1}$ ) в спектрах продуктів, одержаних при температурах, $^\circ\text{C}$			Віднесення
20	395	530	
1	2	3	4
3500-3320 п	3400-3200	-	$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$
3150-3050 п	-	-	$2\nu_2(\text{H}_2\text{O})$
2730 сер	2800-2600	-	$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$
2680 сер	-	-	-
2380 сер	2320 сер	-	-
2260 сер	2250-2050	-	-
1720 с	-	-	-
1665 с	1620 сер	-	} $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$
1260 с	1250 с	-	
1180 с	-	1180 с	} $\nu_s(\text{OPO})$ $\nu_{as}(\text{PO}_3)[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$
-	1155 с	1155 с	
1120 с	1120 с	1135 с	
-	-	1110 с	
-	-	1075 с	
-	-	1060 с	
-	-	1040 сер	
1000 с	1020 с	1010 с	} $\nu_s(\text{PO}_3)$
-	995 с	-	
-	970 п	970 с	} $\nu_{as}(\text{POP})$ $\nu^*(\text{POH})$ $\gamma^*(\text{POH})$
-	-	945 с	
930 с*	910 с	910 с	
880 с*	865 с	870 с	

Продовження табл. 3

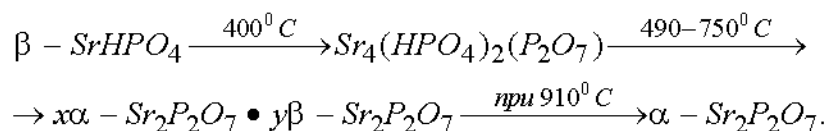
1	2	3	4
-	-	740 сл	} $\nu_s(\text{POP})$
-	710 сер	710 сер	
-	610 с	-	
590 с	580 п	580 п	} $\delta(\text{OPO})$
570 с	560 п	-	
540 с	550 п	550 с	
515 с	535 с	510 сер	
-	480 сер	475 сер	
-	-	445 п	
410 сер	415 п	420 п	

На основі одержаних результатів термічні перетворення  $\beta$ - $\text{SrHPO}_4$  в квазіізотермічному режимі нагріву можна представити у вигляді такої схеми:

1.  $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,7 - 0,8 \text{ атм.}$



2.  $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2 \text{ атм.}$



## РЕЗЮМЕ

Методами термічного аналізу з динамічним та квазіізотермічним режимами нагрівання, кількісної паперової хроматографії, ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу вивчені процеси термічних перетворень гідрофосфату стронцію. Встановлено вплив тиску і температурних режимів зневоднення на умови одержання проміжних і кінцевих продуктів дегідратації. Розроблено схеми термічних перетворень і виявлені фази утворення індивідуальних  $\text{Sr}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  та  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

## РЕЗЮМЕ

Методами термического анализа с динамическим и квазиизотермическим режимами нагревания, количественной бумажной хроматографии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа изучены процессы термических превращений гидрофосфата стронция. Установлено влияние давления и температурных режимов обезвоживания на условия получения промежуточных и конечных продуктов дегидратации. Разработаны схемы термических превращений и найдены фазы образования индивидуальных  $\text{Sr}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  и  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

## SUMMARY

Using methods of the thermal analysis in dynamic and quasi-isothermal heating conditions, qualitative paper chromatography, IR-spectroscopy, X-ray analysis it was studied the processes of the thermal transformations of Strontium Hydrophosphate. It was determined an influence of pressure and temperature regimes of dehydration into condition of preparation for dehydration intermediate and final products. The schemes of the thermal transformations was be worked up and established a phases of individual  $\text{Sr}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  и  $\alpha$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  formation.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Константинова-Шлезингер М.А. Химия ламповых гетеродесмических люминофоров. - М.: Наука, 1970.-158 с.
2. Неорганические люминофоры / О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов и др. - Л.: Химия, 1975. - 210 с
3. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. - Киев: Наук. думка, 1987. - 216 с
4. Щегров Л. Н. Исследование физико-химических превращений в технологии дегидратированных фосфатов двухвалентных металлов: Автореф. дис... д-ра техн. наук. - Л., 1972. - 40 с.
5. Дзюба Е. Д., Мельникова Р. Я., Печковский В. В. и др. Термическая дегидратация  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{SrHPO}_4$  // ЖНХ. - 1980. - Т. 25, № 3. - С. 675-679.
6. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1989. 111 с.
7. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М.: Мир, 1964. 300 с.
8. Нахмансон М.С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами. Л.: Машиностроение, 1990. 357 с.
9. Печковский В. В., Мельников Р. Я., Дзюба Е. Д. и др. Атлас инфракрасных спектров фосфатов: ортофосфаты. - М., Наука, 1981. - 248 с.

М.І. Янчук, Л.М. Іванець

УДК 547.234.1:547.241:541.127