



УДК 546.185.712:543.226

**THERMAL PROPERTIES OF MAGNESIUM DIHYDROGENPHOSPHATE  
ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНІЙ ДИГІДРОГЕНФОСФАТУ****Antrapitseva N.M. / Антрапцева Н.М.***d.c.s., prof. / д.х.н., проф.***Primak S.A. / Примак С.А.***student / студент**National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,**Kyiv, Geroev Oboroni, 15**Національний університет біоресурсів і природокористування України,**Київ, Героїв Оборони 15, 02041*

**Анотація.** *Визначено термічні властивості та аніонний склад продуктів термообробки  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в ізотермічних умовах. Встановлено кількісні залежності вмісту конденсованих фосфатів з різною будовою аніона (лінійною і циклічною) і вільних фосфатних кислот, що утворюються як проміжні продукти термообробки, від температурного режиму і тривалості випалу. Конкретизовано умови утворення кінцевого продукту зневоднення – циклотетрафосфату складу  $Mg_2P_4O_{12}$ .*

**Ключові слова:** *термічні властивості, конденсовані фосфати, ізотермічні умови, поліфосфатні кислоти.*

**Вступ.**

Фосфати двовалентних металів широко використовують для створення на їх основі різноманітних неорганічних матеріалів для потреб сучасної науки і техніки [1,2]. Одним з найбільш технологічних і раціональних методів їх одержання є термообробка відповідних кристалогідратів. Для практичної реалізації синтезу безводних фосфатів зневодненням гідратованих солей та керування цим процесом необхідні надійні дані про склад продуктів часткового і повного зневоднення, температурні інтервали їх утворення і термічної стабільності, про термічні твердофазні перетворення, що відбуваються під час їх зневоднення.

Стосовно термолізу  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  такі дані одержані за зневоднення його в динамічних умовах нагрівання [3,4]. Зокрема встановлено, що термоліз  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  супроводжується складними фізико-хімічними і структурними перетвореннями, внаслідок яких в проміжних продуктах утворюються конденсовані фосфати і вільна фосфатна кислота. Утворення кінцевого продукту – результат їх твердофазної взаємодії [4]. Однак, більшість практичних технологічних процесів випалювання кристалогідратів здійснюють в ізотермічних умовах за витримування їх певний час при заданій температурі. Такі дані про  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в літературі відсутні.

Мета цієї роботи – встановити склад, інтервали утворення та термічної стабільності продуктів часткового і повного зневоднення  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в ізотермічних умовах термообробки.

**Методика експерименту.**

Магній дигідрогенфосфат дигідрат складу  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  одержували взаємодією магній гідроксокарбонату з фосфатною кислотою відповідно до умов, наведених в [4]. Термообробку його виконували в інтервалі температур



100-350°C ( $\pm 2$ ), витримуючи зразок при заданій температурі протягом 0.5, 1.5, 3.0, 5.0, і 7.0 годин. В продуктах часткового і повного зневоднення визначали загальний вміст і аніонний склад сольового і кислотного компонентів (у перерахунку на  $P_2O_5$ ) з кількісною оцінкою кожного з конденсованих аніонів. Для цього їх розділяли за допомогою хроматографії на папері і визначали вміст фосфору ваговим хінолінмолібдатним методом. Фосфатні кислоти попередньо екстрагували органічним розчинником. Методична частина роботи аналогічна описаній в [4].

### Результати та їх обговорення.

Аналіз одержаних експериментальних даних свідчить про те, що термообробка  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  при 100°C протягом 0.5–7.0 годин супроводжується втратою маси, яка відповідає видаленню 0.65 – 1.2 моль  $H_2O$ . Продукти часткового зневоднення, одержані за цих умов, являють собою гетерофазну суміш твердої і рідкої фаз, які містять лише монофосфатний аніон. Причому, загальний вміст фосфору в складі сольового компонента (тверда фаза) зменшується, у складі кислотного – адекватно зростає, досягаючи за 7 годин термообробки 6.14%  $P_2O_5$  <sub>кисл.</sub>. Протилежний характер зміни вмісту фосфору спостерігається у разі термообробці  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в інтервалі 150-300°C: вміст фосфору в складі сольового компонента зростає, у складі кислотного – зменшується (табл.).

Результати кількісного хроматографічного аналізу аніонного складу сольового компонента продуктів часткового зневоднення  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  показали, що конденсація монофосфатного аніона починається при нагріванні його до 150°C (12,6% ди- і 1,2% трифосфату при термообробці протягом 0,5 годин). Збільшення тривалості випалу за цієї температури до 7 годин сприяє збільшенню ступеня поліконденсації до  $n = 4$ . Зразок, витриманий протягом 7 годин при 225°C, являє собою найбільш складну суміш конденсованих фосфатів з лінійною будовою аніона (ступінь поліконденсації  $n$  досягає 9).

Утворення фосфату з циклічною будовою аніона – циклотетрафосфату (до 5,8%  $P_2O_5$ ) відбувається за витримання  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  при 275°C протягом 3 години. У разі збільшення тривалості термообробки за цієї температури до 7 годин 86% від загального вмісту  $P_2O_5$  <sub>соли</sub> перебуває у вигляді фосфату з циклічною будовою аніона. При 350°C тверда фаза представлена практично одним конденсованим фосфатом, надійно ідентифікованим як безводний магній циклотетрафосфат складу  $Mg_2P_4O_{12}$  (табл.). Незначна кількість низькомолекулярних фосфатів, що реєструються на хроматограмах, є наслідком часткового гідролізу циклотетрафосфату під час підготовки його до аналізу.

Визначення загального вмісту вільних фосфатних кислот показало, що він максимальний у разі термообробки  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  при 150°C протягом 0.5 годин і складає 8,78 %  $P_2O_5$  <sub>кисл.</sub> у вигляді монофосфатної кислоти. За збільшення тривалості до 1.5 годин поряд із зменшенням загального вмісту фосфору розпочинаються процеси аніонної конденсації. У складі кислотного компоненту крім моно- утворюється дифосфатна кислота, вміст якої складає до 6% від загального  $P_2O_5$  <sub>кисл.</sub>. Аналогічний характер змін як загального вмісту фосфору, так і аніонного складу кислотного компоненту зберігається за умов



**Таблиця**  
**Аніонний склад сольового компонента продуктів термообробки**  
**Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O**

Умови термообробки		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> солі заг., % мас.	Вміст фосфатів (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % мас.) у вигляді										
Температура, °C	Тривалість, год		моно-	ди-	три-	тетра-	циклотетра-	пента-	гекса-	гепта-	окта-	нано-	вищих конденсованих
100	0,5	50,34	50,3										
	1,5	50,58	50,5										
	3,0	49,67	49,7										
	5,0	49,38	49,4										
	7,0	48,25	48,3										
150	0,5	49,36	35,5	12,6	1,2								
	1,5	50,62	26,7	19,7	3,7	0,5							
	3,0	52,13	21,6	23,3	6,4	0,8							
	5,0	51,72	20,4	23,6	6,6	<0,1							
	7,0	54,16	15,2	25,7	10,4	2,7							
225	0,5	60,31	18,0	26,7	10,9	1,7	0,0	1,8	1,0				
	1,5	61,42	11,6	27,9	12,7	3,8	0,0	2,7	1,8	0,9			
	3,0	61,95	9,4	28,1	10,0	5,4	0,0	4,6	2,2	1,8	0,4		
	5,0	62,17	8,7	28,9	8,9	5,7	0,0	4,7	2,5	1,9	1,2		
	7,0	62,22	7,0	19,8	7,2	8,3	0,0	5,2	5,6	4,5	3,8	0,8	
275	0,5	63,27	6,9	14,5	8,1	12,2	<0,1	5,9	4,4	0,0	0,0	0,0	11,2
	1,5	63,86	6,2	9,4	7,9	10,0	<0,1	7,2	6,7	0,0	0,0	0,0	16,3
	3,0	64,37	5,4	7,6	7,0	7,4	5,8	5,3	6,2	0,0	0,0	0,0	19,6
	5,0	64,62	4,9	5,9	5,3	6,5	16,7	4,9	0,0	0,0	0,0	0,0	20,4
	7,0	64,76	4,6	4,4	0,0	0,0	55,7	0,0					
350	0,5	64,58	2,6		0,6			61,4					
	1,5	65,47	0,3		1,1			64,0					
	3,0	65,70	0,2		2,0			63,4					
	5,0	65,82	0,5		1,9			63,4					
	7,0	66,07	0,7		2,1			63,2					

*Авторська розробка*

термообробки в інтервалі 150 – 185°C. За подальшого підвищення температури до 350°C, поряд із зменшенням загального змісту вільних фосфатних кислот, відбувається спрощення їхнього аніонного складу. У продуктах зневоднення Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O при 350°C дифосфатна кислота відсутня. Невисокий вміст дифосфатної кислоти, яка, відповідно до [5], утворюється внаслідок конденсації монофосфатної кислоти, пояснюється її більшою активністю ніж H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Завдяки чому дифосфатна кислота швидше витрачається на вторинні взаємодії з конденсованими фосфатами, що утворюються як проміжні продукти



зневоднення. Присутність у складі кислотного компоненту триполі- і більш висококонденсованих фосфатних кислот не фіксується.

Результати кількісної характеристики аніонного складу продуктів часткового і повного зневоднення  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в ізотермічних умовах знаходяться у повній відповідності з одержаними за умов динамічного нагрівання [4]. Вони підтверджують багатостадійність термічних і структурних твердофазних перетворень, що передують утворенню кінцевого продукту термолізу  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  – магній циклотетрафосфату складу  $Mg_2P_4O_{12}$ .

Узагальнення одержаних результатів дозволяє простежити утворення, накопичення, перерозподіл і участь кожного з конденсованих фосфатів і вільних фосфатних кислот у складних фізико-хімічних процесах, що відбуваються під час термообробки  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Це особливо важливо для їх коректної інтерпретації та оптимізації умов одержання різних за складом і будовою аніона конденсованих фосфатів магнію.

### Висновки.

Досліджено поведінку  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  під час термообробки в ізотермічних умовах в інтервалі 100-350°C. Визначено аніонний склад продуктів термообробки та кількісні залежності вмісту кожного з конденсованих фосфатів від температурного режиму і тривалості випалу. Встановлено температурні режими утворення і термічної стабільності конденсованих фосфатів з різною будовою аніона (лінійною і циклічною) і вільних фосфатних кислот, що утворюються як проміжні продукти термолізу. Показано, що продукт повного зневоднення  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  – циклотетрафосфат складу  $Mg_2P_4O_{12}$  – утворюється при випалюванні кристалогідрату при 350°C протягом 0,5-7,0 годин.

### 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. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів / Н. М. Антрапцева, Н. В. Солод. – К : ТОВ "Центр поліграфії "КОМПРИНТ", 2018. – 443 с.
3. Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Мельникова Р.Я. ИК спектроскопическое исследование продуктов дегидратации  $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $M = Mg, Mn, Cd$ ) // Журн. неорган. химии. – 1982. – Т.27, № 9. – С. 2194–2198.
4. Щегров Л. Н., Антрапцева Н. М., Пономарева И. Г. Процесс и продукты термоліза  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1989. – Т.25, № 2. – С. 308–312
5. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Новые представления о процессе образования полимерных кислот на основе оксида фосфора (V) // Доповіді НАН України. – 2002. – N 3. – С. 127–130.

### References:

1. Acton A.Q. (2013). Phosphates – advances in research and application. – Atlanta, Georgia:



Scholarly Editions, 374 p.

2. Antraptseva N.M., Solod N.V. (2018). Solid solutions and double phosphates of bivalent metals. – K. : TOV «Center of polygraphy «KOMPRINT», 443 p.

3. Pechkovskiy V.V., Dzyuba E.D., Melnikova R.J.(1982). IR spectroscopy research of dehydration products  $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $M = Mg, Mn, Cd$ ) [Russian Journal of Inorganic Chemistry], vol. 27, N9. pp. 2194–2198.

4. Shchegrov L.N., Antraptseva N.M., Ponomareva I.G.( 1989). Process and products of  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  and  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  thermolysis [News AS of USSR. Inorganic materials], vol. 25, N2. pp. 308–312.

5. Shchegrov L.N., Antraptseva N.M. (2002). New ideas about the process of formation of polymeric acids on the basis of oxide of phosphorus (V) [Lectures of NAS of Ukraine], N3. pp. 127–130.

**Abstract.** *The thermal properties and anionic composition of products of heat treatment  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  in isothermal conditions are established. Quantitative dependences of the maintenance of the condensed phosphates with a various structure of anion (linear and cyclic) and the free phosphoric acids formed as intermediate products of heat treatment, from a temperature mode and duration to roasting are established. Conditions of formation of an end-product of dehydration – cyclotetraphosphate of composition  $Mg_2P_4O_{12}$  are concretised.*

**Key words:** *thermal properties, the condensed phosphates, isothermal conditions, polyphosphoric acids.*

Стаття відправлена: 07.03.2019 р.  
© Антрапцева Н.М., Примак С.А.