

А. И. Волков, Г. И. Новиков, Н. А. Ивкович
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$

Фосфаты титана впервые были получены в виде объемистых белых осадков [1].

Получение фосфатов титана осуществляют в основном двумя методами: взаимодействием растворимых солей титана с фосфорной кислотой и ее солями [1--8] и путем обработки оксигидратов титана растворами фосфорной кислоты [9--14].

В первом случае получают продукты, в которых отношение $TiO_2 : P_2O_5$ зависит от условий опыта [2].

Возможность существования ортофосфатов титана постоянного состава подвергается сомнению [3] из-за их нестойкости к гидролитическому разложению. Так, при промывании водой состав фосфата титана изменяется вследствие гидролиза от соотношения $Ti : P = 1:1$ до $1,5:1$ [4]. Из фосфорнокислых растворов обычно осаждается фосфат титана переменного состава, близкого к $TiO(H_2PO_4)_2 \cdot TiOHPO_4 \cdot 3H_2O$ при pH 3--3,7 [5].

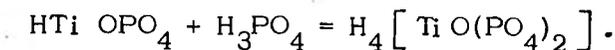
Различные сведения о составе получающихся продуктов объясняются [6], возможно, тем, что состав фосфата титана зависит от условий получения, концентрации исходных растворов, pH осаждения, отношения $Ti : P$ в растворах, порядка сливания и т.д.

Если по первому методу получают в основном рентгеноаморфные продукты, то по второму - кристаллические. Так, у кипящих растворов фосфата титана в 5,10 М фосфорной кислоты получают кристаллический $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ [9]. $Ti(HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$ образуется при нагревании концентрированной H_3PO_4 с $TiCl_4$ [10]. Появление кристаллического осадка наблюдали Д.И.Курбатов и С.А.Павлова [11].

Различие рентгенограмм для одних и тех же двухзамещенных ортофосфатов $Ti(HPO_4)_2$ [15], очевидно, указывает на существование различных модификаций.

Возможность титрования $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ гидроокисью натрия [9], его хорошие ионообменные свойства [16], очевидно, легли в основу предположения [17] о представлении этого фосфата титана в виде диортофосфатоортотитановой кислоты $H_4TiO(PO_4)_2$ (белые нерастворимые кристаллы), об-

разующейся по второму методу синтеза фосфатов титана --
путем кипячения с H_3PO_4 :



Следует отметить, что получена и неорганическая соль этой кислоты $Ba_2 [TiO(PO_4)_2]$.

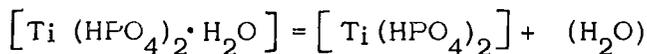
Обобщая литературные данные, Э.Н. Береснев [16] пришел к заключению о том, что кристаллические двухзамещенные ортофосфаты металлов IV группы (а в нашем случае титана) с отношением $PO_4^{-3} : Ti^{+4} = 2$ состава $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ нельзя рассматривать как однозамещенные ортофосфаты катионов $M=O^{+2}$.

При нагревании $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ при температуре выше $100^\circ C$ [9] или при $300^\circ C$, согласно [13], образуется безводный $Ti(HPO_4)_2$. При нагревании до $800^\circ C$ [18] или до $1000^\circ C$, согласно [16], он превращается в пиррофосфат TiP_2O_7 .

Моногидрат гидрофосфата титана получен и проанализирован по методике [9].

Термографическое исследование $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (дериватограф "Paulik", скорость нагрева 5 град/мин) указывает, что процесс дегидратации происходит довольно сложно и характеризуется несколькими стадиями (рис.1). На кривой потери веса ТГ наблюдаются три четкие ступеньки, отвечающие последовательному удалению 1; 0,2 и 0,5 моль H_2O , которым соответствуют эндоэффекты с минимумами при 230, 410 и $540^\circ C$ на кривой ДТА. Эндоэффекта, отвечающего удалению последних 0,3 моль воды на кривой ДТА до $850^\circ C$, не наблюдается.

Образовавшийся $Ti(HPO_4)_2$ после удаления молекулы кристаллизационной воды



претерпевает два обратимых полиморфных превращения. На кривой ДТА это регистрируется в виде эндотермических эффектов при 290 и $300^\circ C$.

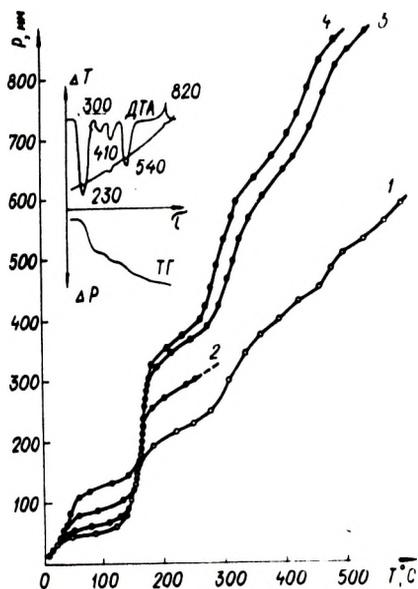


Рис. 1. Кривые термического разложения $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Удаление конституционной воды из $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ происходит в несколько стадий, очевидно, с образованием ряда промежуточных продуктов. В результате их дегидратации и взаимодействия в конечном итоге получают пирофосфат титана.

ИК-спектры поглощения образцов приведены на рис. 2. Спектр исходного фосфата титана характеризуется увеличением числа полос в области частот колебаний тетраэдра PO_4 , что является результатом снижения симметрии иона PO_4^{3-} в случае замены атома кислорода на гидроксил. В области валентных колебаний ν_{OH} у исходного фосфата отмечен дублет с довольно высокими значениями частот (3475 и 3550 см^{-1}), что авторы [12] объясняют наличием в структуре $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ молекул воды, связанной слабыми водородными связями и носящей цеолитный характер. В ИК-спектре $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 180°C (см. рис.2) данный дублет сохраняется, что указывает на отсутствие цеолитного характера воды. Это подтверждают и термодинамические характеристики процесса дегидратации. Наличие же широкой полосы в области ν_{OH} свидетельствует о присутствии в структуре фосфата титана, кроме того, молекул

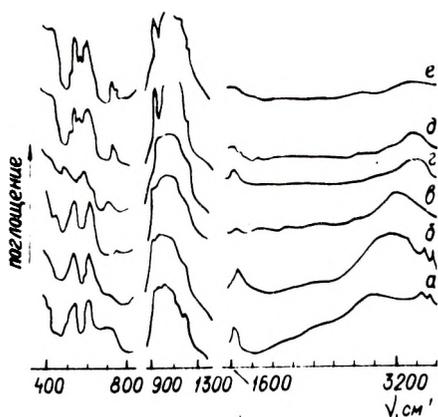


Рис. 2. ИК-спектры моногидрата гидрофосфата титана и продуктов его дегидратации при разных температурах: а--исходный; б--180°C (р.у.); в--375°C (р.у.); г--500°C; д--750°C; е--1 000°C.

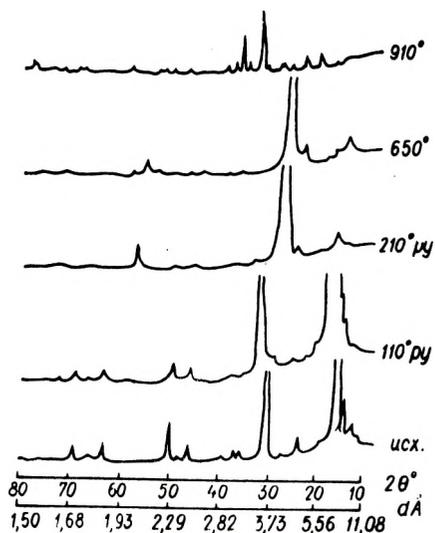
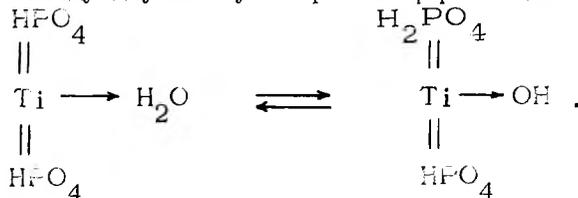


Рис. 3. Рентгенограммы моногидрата гидрофосфата титана и продуктов его дегидратации при различных температурах.

воды, вовлеченных в систему водородных связей. Очевидно, наличие четкой полосы поглощения группы OH^- при $3500\text{--}3700\text{см}^{-1}$, согласно [19], может быть связано с присутствием гидроксильной группы в ортофосфате титана. Можно допустить, учитывая изоморфизм $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13], что и у кристаллического двухзамещенного ортофосфата титана аналогично цирконию [20] существует равновесие между двумя таутомерными формами:



Однако вопрос о существовании второй таутомерной формы окончательно не выяснен. Поэтому кислый ортофосфат титана с отношением $\text{PO}_4^{-3} : \text{Ti}^{+4} = 2$ назван в работе двухзамещен-

ным ортофосфатом титана, которому соответствует состав $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

По мере усиления термической дегидратации выше $350-400^\circ C$ образуется связь P-O-P (рис.2, в), о появлении пирофосфата свидетельствуют и данные рентгенофазового анализа (рис.3). Идентичность рентгенограмм, полученных при температурах $300-500^\circ C$ с изменяющейся только их интенсивностью, косвенно свидетельствует об образовании фазы твердого раствора, что подтверждают также и результаты тензиметрического исследования. Последующий распад фазы твердого раствора с образованием титанилфосфата в качестве индивидуального соединения не является четко установленным, так как частоты 530 и 665 см^{-1} в продукте дегидратации при $550^\circ C$ [21] не только могут относиться к связи $Ti = O$ в титанилфосфате, но и обуславливаться колебаниями δPO_3 .

Кристаллизация $Ti_2P_2O_7$ наступает при температуре $820^\circ C$, чему отвечает экзоэффект на кривой ДТА. Наличие в ИК-спектре $Ti_2P_2O_7$ полосы 750 см^{-1} , приписываемой колебаниям $\nu_S PO_3$ ионов $P_2O_7^{4-}$ [22, 23], не согласуется, однако, с центросимметричным строением групп P_2O_7 , а указывает на слегка изогнутую ее конфигурацию ($\angle P-O-P \neq 180^\circ$). Поэтому, возможно, низкотемпературная модификация кристаллов $Ti_2P_2O_7$ не является строго кубической. Пирофосфат титана, полученный при $1000^\circ C$ (см. рис.3), подтверждает хорошее соответствие с литературными данными: ИК-спектра с [12], рентгенофазового анализа с [15].

На рис. 1 представлена и серия кривых, выражающая зависимость равновесного давления пара воды над $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ от температуры.

Тензиметрические данные подтверждают сложный характер дегидратации. На первой стадии выделяется 1 моль кристаллизационной воды. Затем от 200 до $600^\circ C$, т.е. в широком интервале температур, последовательно выделяется $0,5; 0,2$ и $0,1$ моль конституционной воды. Удаление оставшейся конституционной воды, возможно, происходит при более высокой температуре. Очевидно, в статических равновесных условиях значительное давление пара воды, образующееся в процессе де-

Табл. 1. Количество выделившейся воды при дегидратации $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ в равновесных условиях

Стадия дегидратации				Ад- сорб. H_2O	Стадия					
Номер кри- вой	m, г	m _a , г	V, з см		I	II	III	IV	V	
				n_{H_2O}	n_{H_2O}	n_{H_2O}	n_{H_2O}	n_{H_2O}		
1	0,0192	0,00048	14,71	0,4	1,09	0,51	0,18	0,08	>670°C	
2	0,0135	0,00113	12,25	1,3	1,07	-	-	-	...	
3	0,0321	0,00098	15,92	0,5	1,05	0,50	0,18	0,12	>630°C	
4	0,0197	0,00035	8,38	0,3	1,08	0,51	0,17	-	...	
Среднее значение					1,07	0,51	0,18	0,10	$\sum n_{H_2O}$	=1,86

гидратации, препятствует выделению последней части этой воды, что является объектом специального изучения. Опытные данные по изучению качественных характеристик процесса дегидратации представлены в табл.1.

Следует отметить, что исследуемый кристаллогидрат может содержать различное количество адсорбируемой влаги (от 0,3 до 1,3 моль воды по отношению к кристаллогидратной воде) в зависимости от степени дисперсности и условий хранения препарата. Табличные данные для кривых 1 и 4 соответствуют дегидратации крупнодисперсных кристаллов, которым отвечает небольшое количество адсорбируемой влаги 0,4 и 0,3 моль H_2O . Для мелкодисперсных кристаллов количество адсорбируемой влаги сильно увеличивается (1,3 моль H_2O) при их продолжительном хранении на воздухе (кривая 2).

Экспоненциальной форме кривой $P = f(T)$ соответствует моновариантное состояние системы, поэтому константа равновесия процесса удаления кристаллизационной воды численно равна давлению пара воды над $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Обработка

экспериментальных данных методом наименьших квадратов для первой ступени дегидратации позволила получить уравнение

$$\lg P_{\text{мм}} = 9,76 - \frac{3190}{T},$$

исходя из которого рассчитаны термодинамические характеристики этого процесса:

$$\Delta H_T^0 = 14,6 \pm 1,6 \text{ ккал-моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 31,5 \pm 2,7 \text{ э. е.}$$

Дальнейшим стадиям дегидратации соли, возможно, отвечает образование фазы твердого раствора, поэтому, согласно термодинамическим обоснованиям, приведенным в работе [24], расчет соответствующих термодинамических характеристик процессов дегидратации затруднен.

Трудность определения этих характеристик в отношении к фосфату титана может быть связана и с его последующей разветвленной полимеризацией.

Л и т е р а т у р а

1. Mellor J.W. -- A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, 26, p.447-468.
2. Pugh A.J. -- Soil.Sci, 38, 315 (1938).
3. Tcheng Da-Tchang, Li-Houong. Compt.rend., 200, 2173 (1935).
4. Спицын В.И. Ипполитова Е.А. -- Ж.аналит.химии, 6, 5 (1951).
5. Курбатов Д.И., Павлова С.А. -- Тр. ин-та химии. УФ АН СССР, № 10, 65 (1966).
6. Драницина Н.В. Автореф. канд. дис. Свердловск, 1971.
7. Рябчиков Д.И. Цитович И.К., Торпуджиян М.К. -- ДАН СССР, 156, 110 (1964).
8. Цитович И.К., Торпуджиян М.К. Тр. Кубанск. с.-х. ин-та, № 20 (48), 150 (1970).
9. Alberti G., Cardini-Galli P., Costantino U., Torracca E. -- J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 571 (1967).
10. Бокатов Г.М., Штин А.П. -- Тр. ин-та хим. УФ АН СССР, Свердловск, № 10, 45 (1966).
11. Курбатов Д.И., Павлова С.А. -- Тр. ин-та хим. УФ АН СССР, № 10, 73 (1966).
12. Дзюба Е.Д., Печковский В.В., Солонец Г.И. -- Ж. прикл. спектроскоп, 21, 127 (1974).
13. Winkler A., Thilo E. -- Z. anorg. allgem. Chem., 346, 92 (1966).
14. Michel E., Weiss A. Z. Naturforsch., 22 в, 1100, (1967).
15. ASTM Diffraction Data Cards and Alphabet. Group. Numer. Index of X-Ray D. D.

16. Береснев Э.Н., Автореф.канд.дис. М., 1970; Mounier E., Winand L. Bull.Soc.chim. Fr., 1829 (1967).
17. Лучинский Г. П. Химия титана. М., 1971, 286-289. 18. Горощенко Я.Г. Химия титана. Киев, 1970, 402-404. 19. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966, 20. 21. Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Салонец Г.И., Яглов В. Н., Волков А.И. -- ЖНХ, № 3 (1975). 22. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строения силикатов. М., 336, 1968. 23. Steger E. Leukroht G.Z. anorg. Chem., 303, 169, (1960).
24. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., 1973, 477--497.

А.К. Баев, Ю.Л. Губарь, С.Е. Орехова, В.В. Жаров
ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА
И НЕКОТОРЫХ АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЫШЬЯКА И
ГАЛЛИЯ

Сведения по давлению пара и термодинамическим характеристикам процессов фазовых превращений часто являются основными при получении металлических покрытий и чистых металлов термоллизом металлоорганических соединений. В связи с этим в последние годы усилилось внимание к методическим вопросам получения надежных сведений по давлению пара и поведению металлоорганических соединений в насыщенном парах. Однако в большинстве опубликованных к настоящему времени работ по алкильным соединениям галлия и мышьяка отсутствуют прямые экспериментальные данные по их поведению в парах. В настоящей работе излагаются результаты изучения насыщенного и ненасыщенного пара некоторых алкильных соединений галлия и мышьяка. Поскольку диэтиловый эфир всегда присутствует при синтезе алкильных производных галлия и мышьяка, в данную статью включены результаты нашего исследования именно этого соединения.