

УДК 66097.322.001:661.722.22

**МУРАШКЕВИЧ А. Н., ПЕЧКОВСКИЙ В. В., МЕЛЬНИКОВА Р. Я.,
БАРАНИКОВА Т. И., ЧУБАРОВ А. В.**

ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКОФOSFATОВ

Изучено взаимодействие в системе кремнезем — фосфорная кислота в интервале $25 \div 1000^\circ \text{C}$. Установлено влияние природы и соотношения исходных компонентов, а также условий термообработки на состав и свойства образующихся кристаллических фаз. Полученные силикофосфаты исследованы методами ИК спектроскопии, рентгенофазового и химического анализов.

Силикофосфаты, относящиеся к большому классу полимеров фосфатного твердения, находят все более разнообразное применение в качестве высокотемпературных вяжущих веществ, цементов со специальными электротехническими и теплофизическими свойствами, как составные компоненты для изготовления специальных оптических стекол, катализаторов и т. д. Несмотря на значительное количество исследований [1–8], посвященных изучению взаимодействия в системе кремнезем — фосфорная кислота, данные относительно условий образования отдельных фаз и их свойств противоречивы. Исследование физико-химических свойств отдельных фаз осложняется трудностями их синтеза в чистом виде, обусловленными медленностью процессов кристаллизации, близостью их энергетических и кристаллографических характеристик, а также определенной близостью свойств атомов кремния и фосфора.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния условий синтеза и свойств исходных компонентов на состав и свойства образующихся в системе кремнезем — фосфорная кислота соединений и их ИК спектроскопическое исследование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве кремнеземсодержащего компонента использовали аморфную диоксид кремния, осажденную из раствора кремнефторида аммония аммиачной водой с удельной поверхностью (S) $167 \text{ м}^2/\text{г}$, аэросил с $S = 175 \text{ м}^2/\text{г}$, а также кварцевый песок с содержанием $\text{SiO}_2 = 99,99\%$, измельченный до насыпной массы $1,076 \text{ г}/\text{см}^3$, отмытый от HCl и прокаленный при 1000°C . В качестве фосфорсодержащего компонента использованы реактивная H_3PO_4 ($65,2\% \text{ P}_2\text{O}_5$), полифосфорная кислота ($72 \div 80\% \text{ P}_2\text{O}_5$), полученная нагреванием ортофосфорной кислоты при $200 \div 260^\circ \text{C}$ в течение 2–4 ч. Согласно хроматографическому анализу, полифосфорная кислота состояла из орто- и пироформ фосфатного аниона. Продукты взаимодействия исследовали с помощью химического анализа [4], рентгенографически на приборе Дрон-0,5 с использованием медного излучения. ИК спектры поглощения снимали на приборе СПЕКОРД 75 ИР в интервале частот $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$, образцы готовили в виде таблеток с бромистым калием. Комплексный термический анализ (ДТА, ДТГ, ТГ) проводили на дериватографе системы Паулик при скорости нагрева $\approx 3 \text{ град}/\text{мин}$, эталоном являлась Al_2O_3 .

В таблице представлены условия и результаты исследования взаимодействия кремнезема с фосфорной кислотой. Ранее описано получение $\text{Si}(\text{HPO}_4)_2$ растворением голя SiO_2 в большом избытке кристаллической H_3PO_4 [1] с последующей длительной кристаллизацией силикофосфорной

**Условия и результаты исследования взаимодействия кремнезема
с фосфорной кислотой**

№ п. п.	Условия синтеза					Результаты	
	t, °C	время, ч	концент- рация H ₃ PO ₄ , % P ₂ O ₅	модификация SiO ₂	мольное соотно- шение SiO ₂ : P ₂ O ₅ в исход- ной смеси	данные рент- генофазового анализа	мольное соотношение SiO ₂ : P ₂ O ₅ в продукте
1	120	14	69,5	Аэросил	1 : 2	Si(HPO ₄) ₂ [3]	1 : 1
	250	7,5					
2	150	25	78,0	Осажденный SiO ₂	0,4 : 1	То же	1 : 1
3	130÷180	5	72,5	Осажденный SiO ₂	1 : 2	Si ₃ (PO ₄) ₄ [1]	1,5 : 1,6 : 1
4	120	14	69,5	α-кварц	1 : 0,5	α-кварц	
	250	7,5					
5	500	7	69,5	Осажденный SiO ₂	1 : 0,5	Si ₃ (PO ₄) ₄ [1]	-
6	500	7	69,5	Аэросил	1 : 0,5	Si ₃ (PO ₄) ₄ [1]	
7	500	7	69,5	Аэросил	1 : 0,3	То же	-
8	500	7	69,5	α-кварц	1 : 0,5	SiP ₂ O ₇ α-кварц	-
9	25÷300	1	65,2	α-кварц	1 : 1	SiP ₂ O ₇ [4]	-
10	25÷700	5					
11	25÷300	1	79,4	α-кварц	1 : 1	α-кварц SiP ₂ O ₇ [1]	-
12	25÷700	5	79,4	α-кварц	1 : 1	SiP ₂ O ₇ [1] α-кварц	-
13	120	14	70,3	Аэросил	1 : 2	SiP ₂ O ₇ [1]	1 : 1
14	120+1000	48					
	120	48	69,5	Аэросил	1 : 2	SiP ₂ O ₇ [1]	1 : 1
15	25÷1000	7	69,5	SiP ₂ O ₇ монокл.	1 : 4	[1]	1 : 1
16	25÷1000	5,5	70,2	Осажденный SiO ₂	1 : 2	SiP ₂ O ₇ [4]	1 : 1
17	25÷1000	5,5	70,2	Осажденный SiO ₂	1 : 2	SiP ₂ O ₇ [7]	1 : 1

кислоты при 200° С. Авторами [2] в качестве кремнеземсодержащего компонента использован SiCl₄, который обрабатывали H₃PO₄ при соотношении Si : P=1 : 15 в течение 24 ч при 150° С. По мнению авторов [3], осуществление данной реакции в среде органического растворителя приводило к образованию продукта с колеблющимся содержанием воды и малой степенью кристалличности. Нами силикофосфорная кислота получена термообработкой смеси полифосфорной кислоты и аэросила, взятых в мольном соотношении SiO₂ : P₂O₅=1 : 2, вначале при 120° С 14 ч, а затем при 250° С 7,5 ч (синтез 1, таблица). Отмытку избыточной фосфорной кислоты проводили сухим ацетоном с последующей сушкой образца в вакууме при 100° С. Видоизменением этого способа явились кристаллизация силикофосфорной кислоты из смеси осажденной SiO₂ и полифосфорной кислоты при мольном соотношении SiO₂ : P₂O₅=0,3÷0,4 : 1 и введение в реакционную смесь кристаллической P₂O₅, являющейся сильнейшим водоотнимающим агентом и способствующей сокращению времени кристаллизации силикофосфорной кислоты (синтез 2, таблица). Согласно [4], образование Si(HPO₄)₂ происходит сразу же после смешения высокодисперсной SiO₂ с фосфорной кислотой, однако кристаллизация конечного соединения замедляется при-

существованием в системе H_2O . Как видно (синтез 3, таблица), использование в качестве водоотнимающего реагента H_2SO_4 при прочих равных условиях приводит к образованию соединения, которому Макарт приписал формулу $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ [1]. Ряд авторов, изучавших взаимодействие в системе $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{SiO}_2$ указывают на существование соединения $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ [5, 6], а Либау сообщил о синтезе фазы переменного состава, где отношение $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ изменяется от $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ до $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ [7]. Фоленкле [8] синтезировал соединение германия $5\text{GeO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ из H_3PO_4 и GeO_2 при мольном отношении $\text{GeO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2 : 1$ в виде монокристалла и исследовал его кристаллическую структуру. Ранее нами показано [9], что соединение с мольным отношением $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5 \div 1,6 : 1$ кристаллизуется в интервале температур $200 \div 500^\circ \text{C}$ из смеси полифосфорной кислоты и SiO_2 , взятых в соотношении $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,7 \div 4,5$. Результаты опытов 5–7 (см. таблицу) показали, что продукт синтеза, согласно рентгенофазовому анализу, соответствует $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, выделенной Макартом [1]. Двухокись кремния либо входит в ортофосфатную структуру, разрыхляя ее и образуя оксиортофосфат, либо присутствует в продукте в аморфном виде как избыточная. Сравнение рентгенограмм соединения переменного состава, выделенного Либау [7], и наших данных свидетельствует об их небольшом различии, в особенности в области малых углов. В синтезе 7 (см. таблицу) отношение $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ в исходной смеси составляет $1 : 0,3$, т. е. здесь присутствует избыточный SiO_2 . Рентгенограмма продукта менее четкая по сравнению с ранее полученными, однако соответствует рентгенограмме $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ [1]. Для однозначного вывода о возможности существования либо ортофосфата кремния, либо фазы переменного состава необходимо рентгеноструктурное исследование данного соединения, а также уточнение его химического состава.

Использование в некоторых синтезах в качестве кремнеземсодержащего компонента α -кварца позволило проследить влияние природы кремнезема на состав образующихся силикофосфатных соединений. При низких температурах (до 300°C) α -кварц практически не взаимодействует с полифосфорной кислотой (синтез 4, таблица). При подъеме температуры до 500°C (синтез 8, таблица) вместо ожидаемого ортофосфата кремния, как это было в случае использования аморфного SiO_2 , в продукте синтеза обнаружена смесь пирофосфата кремния псевдогексагональной модификации [4] и α -кварца. Очевидно, решающим фактором здесь явилась природа SiO_2 : структура вновь образовавшегося силикофосфатного соединения близка к структуре α -кварца, который кристаллизуется в гексагональной сингонии.

На рис. 1 представлены термограммы смесей α -кварца и фосфорной кислоты различного анионного состава при мольном соотношении $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ в исходной смеси, равном $1 : 1$, позволяющие проследить последовательность термических превращений в данной системе. Как видно из рис. 1, а, для системы α -кварц — ортофосфорная кислота в интервале $100 - 300^\circ \text{C}$ характерна потеря массы, соответствующая удалению адсорбционной влаги и частичной дегидратации фосфорной кислоты, что и на кривой ДТА соответствует широкому эндотермическому эффекту. Кристаллизация силикофосфата, согласно ДТА и ДТГ, происходит в интервале $380 \div 500^\circ \text{C}$, хотя результаты опыта 9 (таблица) свидетельствуют, что данный процесс наблюдается уже при 300°C . Вновь образовавшейся фазой, согласно рентгенофазовому анализу, является пирофосфат кремния псевдогексагональной модификации [4]. Дальнейшее повышение температуры сопровождается постепенным удалением из образца несвязанного P_2O_5 , причем преимущественно в интервале $630 - 770^\circ \text{C}$. Повторный прогрев исходной системы с той же скоростью до 700°C и рентгенофазовый анализ продукта показали, что пирофосфат кремния сохраняет свою первоначальную структуру (опыт 10, таблица). Однако конечной кристаллической фазой продукта прогрева до 1000°C является пирофосфат кремния моноклинной модификации [1]. Очевидно, перестройка кристаллической решетки силикофосфата происходит в интервале $700 - 1000^\circ \text{C}$. Несколько по-другому идет взаимодействие в системе α -кварц — полифосфорная кислота

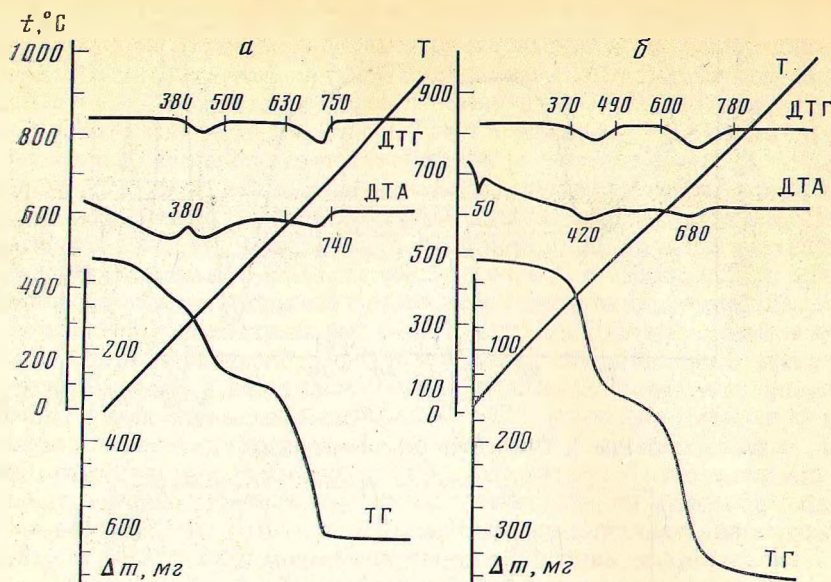


Рис. 1. Термогравиметрические кривые исходных смесей α -кварца и фосфорной кислоты, взятых при мольном соотношении $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$: а — ортофосфорная кислота (65% P_2O_5); б — полифосфорная кислота (79,4% P_2O_5)

(рис. 1, б). Плавление полифосфорной кислоты соответствует на кривой ДТА эндозффекту с максимумом при 50°C , образование и кристаллизация силикофосфата — в интервале $300\text{--}490^\circ\text{C}$ с максимумом при 420°C . Дифрактограмма продукта свидетельствует, что вновь образовавшейся фазой является пирофосфат кремния псевдотетрагональной модификации [1] (опыт 11, таблица). При дальнейшем прогреве образца происходит превращение ранее образовавшейся фазы в моноклинный пирофосфат кремния [1], что подтверждается результатами повторного прогрева исходной смеси до 700°C (опыт 12, таблица). Моноклинная модификация пирофосфата кремния является в данных условиях наиболее устойчивой и сохраняется до 1000°C .

Медленный нагрев смесей аморфного SiO_2 и полифосфорной кислоты при соотношении $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 2\text{--}4$ (опыты 13–16) приводит к образованию моноклинной модификации пирофосфата кремния. Прогрев последнего в присутствии избыточной полифосфорной кислоты не приводит к образованию кубической модификации пирофосфата кремния. Вероятно, необходима более длительная тепловая обработка моноклинной модификации [1] либо соотношение $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ в исходной смеси должно быть $\leq 0,5$. В одном из опытов (17, таблица) нам удалось выделить кубическую модификацию SiP_2O_7 , причем дифрактограмма свидетельствует о присутствии незначительного количества моноклинной модификации, которая, вероятно, первоначально была основной кристаллической фазой. В целом характер термических превращений в системе кремнезем — фосфорная кислота для исследованных нами модификаций SiO_2 близок при соотношении $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 \leq 1 : 1$. При возрастании мольного соотношения $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ в исходной смеси до 1,5 и выше проявляется природа кремнезема: так, в системе α -кварц — фосфорная кислота не наблюдалось образования ортофосфата или оксиортофосфата кремния. Природа фосфатного аниона во всем исследованном интервале соотношений исходных реагентов проявляется в образовании пирофосфата кремния различных модификаций.

Рентгенографические характеристики многих силикофосфатов достаточно хорошо описаны, тогда как спектроскопические данные по этим соединениям недостаточны. В то же время ИК спектры имеют характерный для каждого типа соединений вид и могут быть с успехом использованы для их идентификации.

ИК спектр соединения $\text{Si}(\text{HPO}_4)_2$ приведен на рис. 2, волновые числа

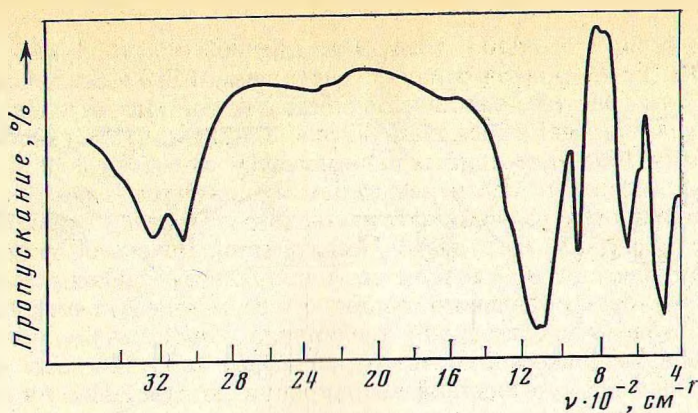


Рис. 2. ИК спектр поглощения $\text{Si}(\text{HPO}_4)_2$

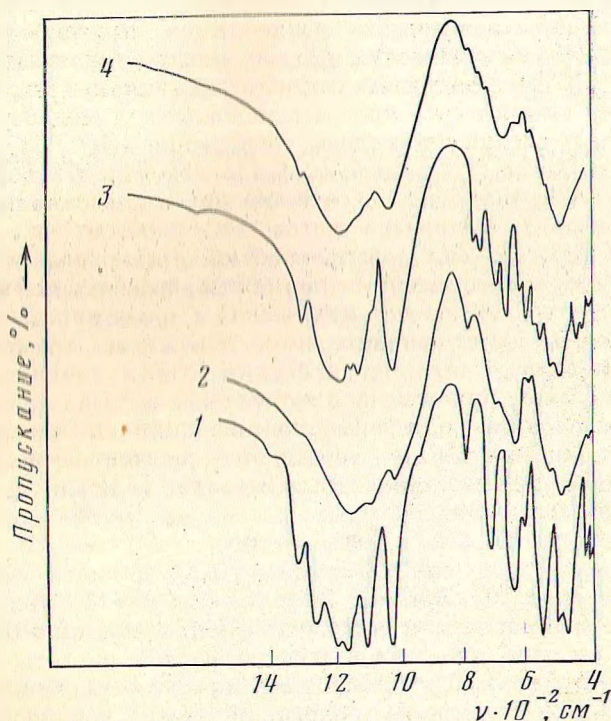


Рис. 3. ИК спектры поглощения: 1 — соединение с мольным отношением $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5 \div 1,6 : 1$; 2 — соединение, полученное в синтезе 6; 3 — SiP_2O_7 моноклинной модификации; 4 — SiP_2O_7 кубической модификации

максимумов полос поглощения имеют следующие значения (см^{-1}): 3213; 3053; 1300; 1153; 1120; 973; 933; 800; 667; 600; 500; 480; 460. ИК спектр в целом совпадает с приведенным в литературе [3, 10] и характеризуется наличием характерных колебаний HPO_4 -аниона: группы $\text{P}-\text{OH}$ $\nu(\text{POH})$ — 3213; 3053 см^{-1} ; $\delta(\text{POH})$ — 1300; $\gamma(\text{POH})$ — 965, 610 см^{-1} ; $\nu(\text{PO})$ — 1150, 1120, 970; $\delta(\text{PO})$ — 620; 490 см^{-1} . На деформационные колебания тетраэдра PO_4 накладываются $\nu(\text{Si}-\text{O}(\text{SiO}_4))$: 680 см^{-1} [4] и, вероятно, 490 см^{-1} , при этом последняя по частоте близка к $\delta(\text{PO}_4)$ и увеличивает интенсивность $\delta(\text{PO}_4)$, в результате чего изменяется соотношение интенсивностей двух компонент $\delta(\text{PO}_4)$, характерное для спектров группы изоструктурных гидрофосфату кремния(IV) соединений $\text{Me}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$) [11]. Это отнесение в целом согласуется с выполненным в [3].

ИК спектр соединения с мольным отношением $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5 \div 1,6 : 1$ приведен на рис. 3 (кривая 1). Он имеет следующие частоты (см^{-1}): 1315;

1261, 1207, 1193, 1166, 1103, 1024, 941, 792, 709, 653, 636, 608, 539, 493, 472, 413, 403. В [4] приведен спектр соединения $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, однако число частот в его спектре меньше и полностью соответствует спектру соединения, полученного нами в синтезе 6 (рис. 3, кривая 2). В данном синтезе мольное соотношение исходных компонентов $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2 : 1$, т. е. по сравнению с составом $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ здесь находится избыточный SiO_2 . Интерпретация спектра силикофосфата, отвечающего, согласно [1, 4], ортофосфату кремния, затруднена в силу того, что само существование ортофосфата кремния $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ до сих пор является спорным. Ряд авторов [4, 12] подчеркивают изотипию соединений германия и кремния. В работе [8] установлено существование соединения $\text{Ge}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$, включающего германий в октаэдрической и тетраэдрической координациях. Аналогичные предположения о различной координации по отношению к кислороду высказаны и для соединения кремния [7–12], хотя однозначных доказательств нет. Сравнение спектров $\text{Ge}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ и синтезированного нами соединения с мольным отношением $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5 : 1$ показывает, что они носят общий характер, за исключением высокочастотной области ($1255, 1310, 1356$) см^{-1} . Полосу ~ 795 см^{-1} можно приписать, согласно [4], колебанию $\nu(\text{SiO})$ тетраэдрически координированного кремния.

ИК спектр пирофосфата кремния моноклинной модификации (рис. 3, кривая 3) имеет следующие полосы поглощения (см^{-1}): 1310, 1236, 1200, 1190, 1161, 1146, 1138, 1123, 1097, 1031, 773, 759, 711, 678, 628, 610, 580, 564, 534, 523, 501, 478, 454, 448, 436, 416. Из них к колебаниям ν_{as} и $\nu_s(\text{PO}_3)$ мы относим полосы в интервале частот 1310–1100 см^{-1} ; к ν_{as} и $\nu_s(\text{POP})$ — 1030 см^{-1} и 773, 760 см^{-1} соответственно. Ниже проявляются полосы $\nu(\text{SiO})$ гексакоординированного кремния и деформационные колебания POP- и PO_3 -групп. ИК спектр кубической формы пирофосфата кремния (рис. 3, кривая 4) имеет меньшее число полос в тех же характерных областях поглощения (ν_s и ν_{as} групп PO_3 и POP), что обусловлено более высокой симметрией аниона P_2O_7 в кубическом SiP_2O_7 .

В области валентных и деформационных колебаний фосфатного аниона ИК спектр кубического SiP_2O_7 согласуется со спектрами других кубических пирофосфатов четырехвалентных металлов [11].

Литература

1. Makart H. *Nevl. chimica acta*, 1967, v. 50, p. 399.
2. Winkler A., Thilo E. *Z. anorgan. allgem. Chem.*, 1966, B346, S. 92.
3. Goubeau J., Christe K. O., Teske W., Wilborn W. *Z. anorgan. allgem. Chem.*, 1963, B. 325, S. 26.
4. Lelong B. *Ann. Chim.*, 1964, t. 9, p. 229.
5. Tien T. J., Hummel F. A. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, v. 45, № 9, p. 422.
6. Nelson O. *Ferrum*, 1943, v. 10, № 4, p. 97.
7. Liebau F., Bissert, Koppen N. *Z. anorgan. allgem. Chem.*, 1968, B. 359, S. 113.
8. Mayer H., Völlenkle H. *Monatshette für Chemie*, 1972, B. 103, S. 1560.
9. Мурашкевич А. Н., Печковский В. В., Чубаров А. В., Якович Н. А. *Ж. неорганической химии*, 1983, т. 28, № 9, с. 2190.
10. Печковский В. В., Мельникова Р. Я., Дзюба Е. Д., Баранникова Т. И., Никанович М. В. *Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты*. М.: Наука, 1981, с. 201.
11. Steger E., Leukroth G. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1960, B. 303, S. 169.
12. Takahashi K. *J. Ceram. Soc. Jap.*, 1976, v. 84, [10], № 974, p. 169.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
10.VI.1983