

УДК 546.185:546.824

*Е. Д. ДЗЮБА, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Г. И. САЛОНЕЦ,
Л. С. СТРУГАЧ, Н. А. ИВКОВИЧ*

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ ТИТАНА

Методом рентгенофазового анализа, в том числе с использованием высокотемпературной камеры нагрева, исследован состав продуктов термического обезвоживания кристаллогидрата $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Установлено два обратимых полиморфных превращения у $Ti(HPO_4)_2$, получены рентгенограммы порошка $Ti(HPO_4)_2$ и его двух высокотемпературных модификаций.

Пигментные и ионообменные свойства фосфатов титана зависят от их кристаллической структуры [1–3]. Химические свойства и структуру $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ изучали авторы работ [4, 5]. Авторами сделан вывод о слоистом строении $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. По данным [5], кристаллогидрат двухзамещенного фосфата титана характеризуется псевдогексагональной симметрией и изоструктурен $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. В работе [5] приведены значения $\sin^2 \theta$ и интенсивности рефлексов на рентгенограмме порошка $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

Целью данной работы явилось рентгенографическое исследование фазового состава продуктов, полученных при термообработке $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ до $1000^\circ C$.

Дифрактограммы образцов при комнатной температуре записаны на рентгеновской установке ДРОН-0,5 с использованием железного излучения. Запись дифрактограмм образцов с использованием высокотемпературной камеры нагрева осуществляли на рентгеновской установке УРС 50-ИМ на медном отфильтрованном излучении. Напряжение на трубке составляло 29 кв, ток — 8–10 ма, скорость вращения счетчика — 2 град/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный кристаллогидрат $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ получен по методике [6]. Состав синтезированного продукта подтвержден данными химического и рентгенофазового анализов. Последние хорошо согласуются с результатами, приведенными в работе [5].

Электронно-микроскопические снимки показали, что кристаллы $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ представляют собой шестиугольные пластинки с размером в поперечнике 2–5 мк.

По термогравиметрическим данным [7], молекула кристаллизационной воды из $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ выделяется при нагревании образца до $280^\circ C$ с образованием $Ti(HPO_4)_2$. Об этом свидетельствуют и результаты ИК спектроскопических исследований. На спектре поглощения исходного $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (рис. 1, кривая 1) частоты 3565, 3490, 1625 и 725 см^{-1} принадлежат валентным и деформационным колебаниям молекулы H_2O [8]. На спектре образца, полученного при нагревании $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ до $280^\circ C$

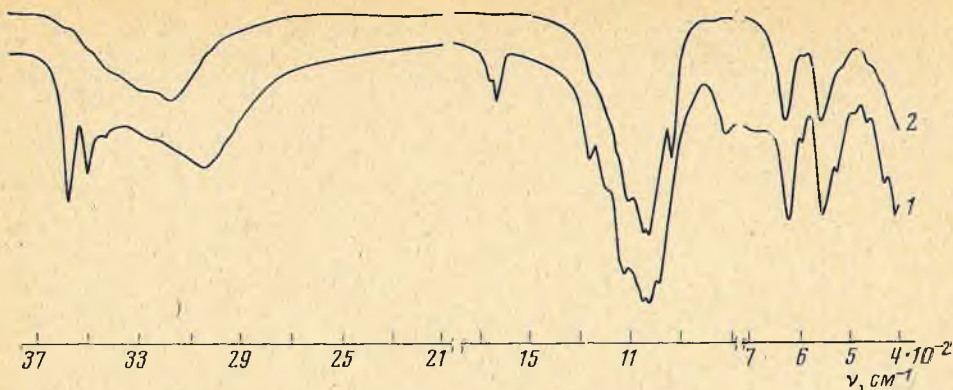


Рис. 1. ИК спектры фосфатов титана: 1 — $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$

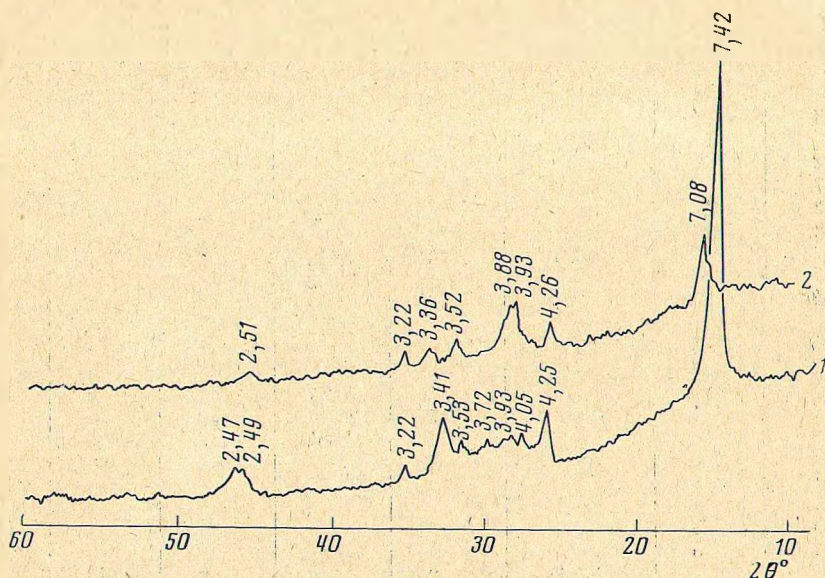


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов дегидратации $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ при 400 (1) и 590°С (2)

(рис. 1, кривая 2), указанные частоты исчезают и остаются только характеристические частоты аниона HPO_4^{2-} .

Таким образом, рентгенограмма образца, полученного при нагревании $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 280°С, относится к безводному двухзамещенному фосфату титана. Значения межплоскостных расстояний для $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ приведены в таблице.

По аналогии с $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9] первый интенсивный рефлекс 7,69 Å на рентгенограмме $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответствует межслоевому расстоянию. При удалении кристаллизационной воды межслоевое расстояние уменьшается и рефлекс 7,69 Å смещается до 7,41 Å. Значительные изменения на рентгенограмме наблюдаются в области углов $2\theta = 30 \div 33^\circ$: исчезают пики большой интенсивности, которым соответствуют значения межплоскостных расстояний 3,46 и 3,43 Å, и появляется рефлекс значительно меньшей интенсивности — 3,58 Å (см. таблицу). Наблюдается смещение других пиков и исчезновение некоторых пиков малой интенсивности. Указанные изменения свидетельствуют, что слоистая структура фосфата титана при удалении кристаллизационной воды сохраняется, но изменяется, вероятно, порядок упаковки слоев и характер внутренних связей.

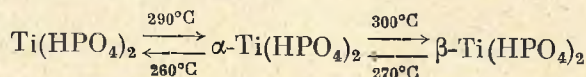
Образовавшийся $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ при дальнейшем нагревании претерпевает

**Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов
на рентгенограммах $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ и продуктов его дегидратации**

$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$		$Ti(HPO_4)_2$ (280° C)		$\alpha-Ti(HPO_4)_2^*$ (270° C)		$\beta-Ti(HPO_4)_2^*$ (320° C)	
<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>
7,69	100	7,41	100	7,17	85	7,17	71
				6,17	10	6,16	6
				5,53	15		
				4,92	15		
4,26	10	4,25	4	4,30	35	4,28	35
4,04	6	4,04	7	4,07	20	4,05	19
		3,91	4				
		3,72	6	3,70	5		
		3,58	18	3,58	10		
3,46	74						
3,43	51			3,40	100	3,39	100
3,15	2						
3,03	1	3,10	3	3,08	4	3,07	6
2,876	1						
		2,807	2				
2,612	6						
2,587	3						
2,532	12			2,526	48	2,522	38
2,498	13	2,503	11			2,493	8
		2,470	1	2,460	16		
2,387	3			2,388	8	2,394	19
2,374	3	2,366	1				
				2,285	10		
2,246	4	2,242	2			2,291	8
2,232	2					2,239	9
				2,217	12		
2,157	1	2,157	1	2,149	10		
		2,067	2	2,063	8	2,068	3
2,022	3	2,012	3			2,023	3
1,961	2					1,947	13
1,936	1						
1,875	3						
1,864	6						
		1,789	2	1,787	27	1,787	19
		1,766	2				
1,729	4					1,731	4
1,710	3			1,697	20	1,697	12
				1,641	6	1,647	4
1,627	2						
1,573	5			1,572	23	1,580	11
1,565	4						
		1,549	2				
1,518	3						
1,503	3						
		1,483	2				
				1,457	30	1,458	13
		1,440	2				

* Рентгенограммы сняты с использованием высокотемпературной камеры нагрева.

два обратимых полиморфных превращения, что на кривой ДТА регистрируется в виде четких эндотермических эффектов с минимумами при температурах 290 и 300° C, а при охлаждении — двух экзотермических эффектов при 260 и 270° C. Повторное нагревание и охлаждение образца дает на кривой ДТА эффекты в области тех же температур. Эти эффекты характеризуют полиморфное превращение:



Как свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (см. таблицу), структура кристаллических решеток α - и β -модификаций $Ti(HPO_4)_2$ близка. Этим объясняется узкий температурный интервал ($290-300^\circ C$), в котором осуществляется полиморфный переход $\alpha \rightarrow \beta$.

В высокотемпературных α - и β -модификациях $Ti(HPO_4)_2$ расстояние между слоями уменьшается до $7,17 \text{ \AA}$ (см. таблицу). Однако такое состояние кристаллической решетки нестабильно, и при охлаждении образца она возвращается в прежнее энергетически более выгодное состояние.

Дегидратация $Ti(HPO_4)_2$ в температурном интервале $330-450^\circ C$ сопровождается потерей конституционной воды с образованием пирофосфата титана. Но наряду с TiP_2O_7 существует фаза твердого раствора, в состав которой входят $Ti(HPO_4)_2$ и $TiONPO_4$ [7]. Кристалличность фазы твердого раствора выражена слабо, о чем свидетельствует небольшое число широких рефлексов с незначительной интенсивностью в области $2\theta = 20 \div 50^\circ$ (рис. 2, кривая 1). По мере выделения воды и изменения соотношения компонентов в фазе твердого раствора наблюдается сдвиг некоторых рефлексов на рентгенограммах образцов.

После распада фазы твердого раствора ($590^\circ C$) на рентгенограмме полученного образца рефлексы $3,93$; $3,52$ и $3,22 \text{ \AA}$ характеризуют наличие пирофосфата титана [9], а остальные, вероятно, могут быть отнесены к $TiONPO_4$. Аморфный пирофосфат титана, образующийся при обезвоживании и взаимодействии промежуточных продуктов дегидратации [7], кристаллизуется в высокотемпературную модификацию при $825^\circ C$. Результаты рентгенофазового анализа пирофосфата титана, полученного дегидратацией $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ при $1000^\circ C$, хорошо согласуются с данными авторов работы [10].

Таким образом, нами исследован фазовый состав продуктов, полученных на всех стадиях обезвоживания $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Установлено два обратимых полиморфных превращения у $Ti(HPO_4)_2$. Получены рентгенограммы безводного двухзамещенного фосфата титана и его двух высокотемпературных α - и β -модификаций.

Литература

1. P. C. Yates. Пат. США, кл. 106-288B (C09c 1/00), № 3666514, заявл. 1.04.1969, опубл. 30.05.1972.
2. H. N. Beck. Англ. пат., кл. C1A (C01b 25/26, 45/04), № 1282594, заявл. 2.07.1969, опубл. 19.07.1972.
3. D. Dubos, T. Kikindai. Compt. rend. Acad. sci., C270, № 23, 1833 (1970).
4. A. Winkler, E. Thilo. Z. anorgan. allgem. Chem., 346, 92 (1966).
5. E. Michel, A. Weiss. Z. Naturforsch., 22, 1100 (1967).
6. G. Alberti, P. Cardini-Galli, U. Costantino, E. Torracca. J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 571 (1967).
7. В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, Г. И. Салонец, В. Н. Яглов, А. И. Волков. Ж. неорганической химии, 20, 591 (1975).
8. Е. Д. Дзюба, В. В. Печковский, Г. И. Салонец. Ж. прикл. спектроскопии, 21, 127 (1974).
9. И. В. Танаанав, И. А. Розанов, К. А. Авдеевская, Э. Н. Береснев, В. Р. Бердников. Фосфаты четырехвалентных элементов. М., «Наука», 1972, стр. 56.
10. D. E. Harrison, F. A. Hummel. J. Amer. Ceram. Soc., 42, 487 (1959).

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20 сентября 1974 г.