

УДК 66097.322.001:661.722.22

МУРАШКЕВИЧ А. Н., ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ЧУБАРОВ А. В.,
ИВКОВИЧ Н. А.ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА
С ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Изучены химические превращения, происходящие в системе аморфный кремнезем — фосфорная кислота в интервале 0–1000°С при различных мольных соотношениях исходных реагентов. Установлены условия образования соединения с мольным отношением $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5-1,6 : 1$, соответствующего ортофосфату кремния. Показано, что термообработка образцов ортофосфата кремния, полученных и высушенных при 200–350°С, сопровождается уменьшением их массы на 3–6% и связана, вероятно, с упорядочением их кристаллической структуры.

Силикофосфаты находят все более широкое применение в качестве высокотемпературных вяжущих, специальных цементов, сырья для оптического стекловарения. Сведения о химизме взаимодействия в системе кремнезем — фосфорная кислота представляют интерес и в связи с исследованием высокотемпературных методов переработки низкосортных природных фосфатов, которые обычно содержат кремнезем. Ранее установлено [1–8], что состав и свойства продуктов, образующихся в системе $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, зависят в первую очередь от природы исходных компонентов (способа получения SiO_2 , степени полимеризации фосфорной кислоты), их соотношения, условий термообработки и продолжительности синтеза. Известно [4, 7], что при длительном выдерживании раствора кремнезема в фосфорной кислоте в интервале 150–180°С выделяется силикофосфорная кислота $\text{Si}(\text{HPO}_4)_2$. При более высоких температурах, в зависимости от мольного соотношения $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ в исходной смеси, возможно образование либо пиррофосфата кремния SiP_2O_7 различных модификаций [1, 2, 5–8], либо ортофосфата кремния $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$. Кроме того, авторами [2] сообщается о соединении $2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, а в [8] — о существовании фазы переменного состава $\text{Si}_{4+5x}\text{P}_{4(7-x)}\text{O}_{72}$, где $2,5 < x < 3,5$.

Целью настоящего исследования явилось установление условий образования соединения, отвечающего формуле $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$, а также изучение поведения его при нагревании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аморфную двуокись кремния осаждали из раствора кремнефторида аммония аммиачной водой с последующей отмывкой и сушкой продукта при ~70°С. Полученная двуокись кремния имела состав (масс.%): $\text{SiO}_2 - 86,1$; $\text{H}_2\text{O} - 13,9$; $\text{F} - 0,1$; удельную поверхность по БЭТ — 167 м²/г. Использовали реактивную фосфорную кислоту с концентрацией 65,15% P_2O_5 , а также полифосфорную кислоту (76,7–78,0 масс.% P_2O_5), полученную нагреванием ортофосфорной кислоты при 200–260°С в течение 2–4 ч. Хроматографический анализ полифосфорной кислоты показал наличие в ее составе лишь орто- и пирроформ фосфатного аниона. Синтезы проводили в платиновом тигле или фторопластовом стакане. Продукты взаимодействия отмывали от избыточной фосфорной кислоты высушенным изоамиловым спиртом и ацетоном с последующей сушкой при 150–200°С. Отдельные образцы отмывали от избыточной фосфорной кислоты ацетоном в сухом боксе и вакуумировали при 100°С в течение 2–3 ч. Продукты взаимодей-

ствия исследовали с помощью химического анализа [7], а также рентгенографически на приборе ДРОН-0,5 с использованием медного излучения. Последовательность химических превращений, происходящих в системе кремнезем — фосфорная кислота, изучали с помощью дериватографа системы Паулик, Паулик, Эрдеи. В качестве эталона использовали Al_2O_3 , скорость подъема температуры составляла 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а, б представлены результаты дериватографического исследования исходных смесей двуокиси кремния и ортофосфорной кислоты при их различных мольных соотношениях. Как видно из рис. 1, а, заметного взаимодействия в системе не наблюдается до 160–180° С, небольшое отк-

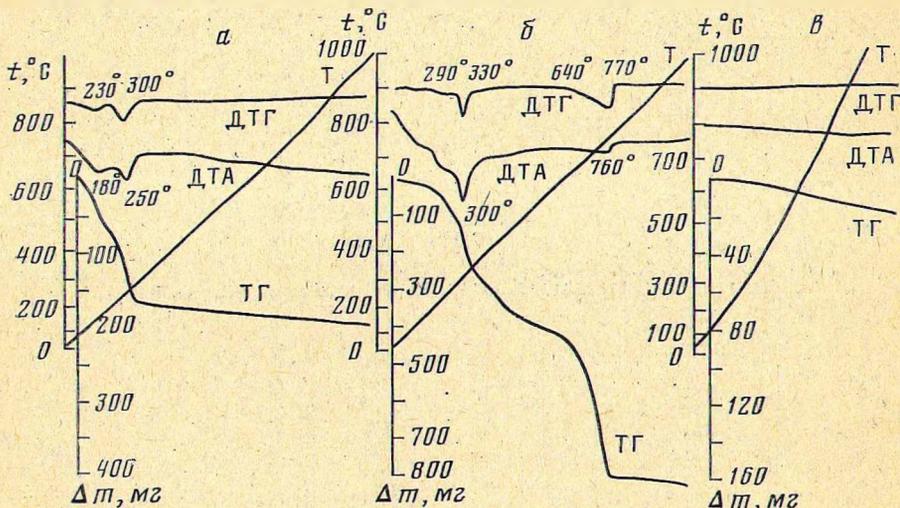


Рис. 1. Дериватограммы исходных смесей SiO_2 и фосфорной кислоты (а, б), а также соединения с мольным отношением $SiO_2 : P_2O_5 = 1,5 \div 1,6 - 1$ (в): а — мольное отношение $SiO_2 : P_2O_5 = 1,4 : 1$; б — мольное отношение $SiO_2 : P_2O_5 = 1 : 2$

нение на кривых ДТА и ДТГ соответствует удалению из системы абсорбированной влаги и частичной дегидратации фосфорной кислоты. Образование новой фазы фиксируется на кривой ДТА четким эндотермическим пиком с максимумом при 250° С. Дальнейший подъем температуры до 1000° С сопровождается постепенным уменьшением массы образца, что составляет 3,67% от первоначальной величины. Дифрактограмма конечного продукта нагревания полностью совпадает с таковой для соединения $3SiO_2 \cdot 2P_2O_5$ [6], которое Сейфер Г. Б. [3] назвала нормальным ортофосфатом кремния. В [6] определены форма кристаллов ортофосфата кремния — гексагонально-ромбическая и параметры элементарной ячейки: $a_0 = 7,87 \text{ \AA}$; $c_0 = 24,09 \text{ \AA}$; $Z = 4,5$.

При уменьшении мольного соотношения $SiO_2 : P_2O_5$ в исходной смеси до 1 : 2 (рис. 1, б) характер превращений в системе несколько изменяется. На кривых ДТА и ДТГ до температуры 290° С фиксируется небольшой излом, что связано с частичной дегидратацией исходных реагентов. Взаимодействие в системе и образование нового соединения соответствуют эндотермическому эффекту с максимумом при 300° С. Дифрактограмма продукта соответствует фазе I соединения $SiO_2 \cdot P_2O_5$ по [6], которая представлена как псевдогексагональная модификация пирофосфата кремния, имеющая следующие параметры элементарной ячейки: $a = 4,72 \text{ \AA}$; $c_0 = 11,82 \text{ \AA}$; $Z = 2$ [6]. Дальнейшее повышение температуры в системе сопровождается перестройкой кристаллического строения ранее образовавшегося соединения, которая происходит в интервале 640–770° С. Дифрактограмма конечной кристаллической фазы соответствует форме II соединения $SiO_2 \cdot P_2O_5$, которая в [6–8] индиферирована как моноклинная модификация

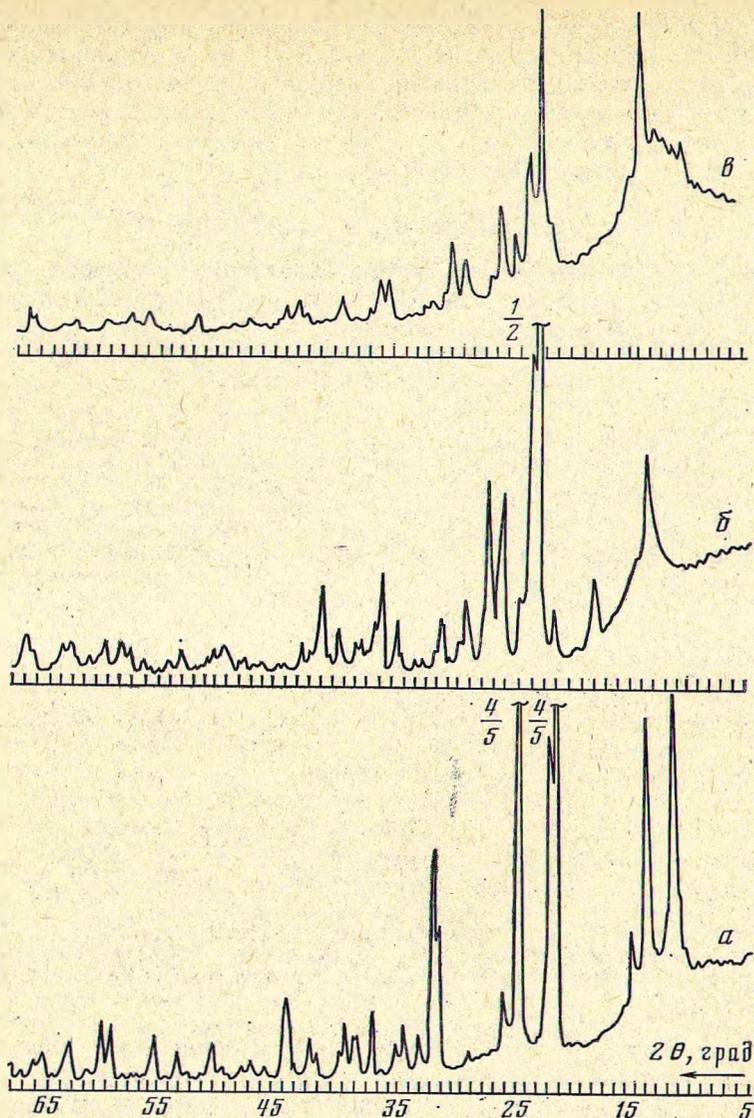


Рис. 2. Дифрактограммы фаз, выделенных в системе кремнезем — фосфорная кислота при нагревании смеси SiO_2 и H_3PO_4 , взятых в мольном соотношении: *а* — $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,4 : 1$; *б* — $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 2$ ($290-330^\circ \text{C}$); *в* — $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 2$ ($640-770^\circ \text{C}$)

пирофосфата кремния, характеризующаяся следующими параметрами элементарной ячейки: $a=4,73 \text{ \AA}$; $b=6,33 \text{ \AA}$; $c=14,71 \text{ \AA}$; $\beta=90,1^\circ$; $Z=4$. Дифрактограммы выделенных фаз представлены на рис. 2, межплоскостные расстояния — в табл. 1. Образование пирофосфата кремния псевдогексагональной модификации при 450°C описано Макартом [6]. Изучая фазовые превращения в системе аморфный кремнезем — фосфорная кислота, он показал, что при нагревании псевдогексагональной модификации $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ в течение 72 ч при 850°C она полностью превращается в моноклинную форму пирофосфата кремния. Таким образом, можно считать установленным, что медленная дегидратация смесей фосфорной кислоты и аморфного кремнезема, взятых в мольном соотношении $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 \leq 1 : 2$, приводит к образованию различных модификаций пирофосфата кремния, ранее описанных [2, 7, 8].

Для определения условий образования ортофосфата кремния в режиме непрерывной загрузки исходных реагентов, предварительно приготовленные смеси кремнезема и фосфорной кислоты в определенном мольном соотношении выдерживали 1÷22 ч при различных температурах (табл. 2).

Межплоскостные расстояния фаз, выделенных в системе аморфный кремнезем — фосфорная кислота

| а | | б | | в | |
|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| $d, \text{Å}$ | $I/I_0, \%$ | $d, \text{Å}$ | $I/I_0, \%$ | $d, \text{Å}$ | $I/I_0, \%$ |
| 8,03 | 53 | 8,04 | 16 | 6,46 | 23 |
| 6,53 | 43 | 6,55 | 19 | 6,08 | 2 |
| 5,90 | 18 | 5,90 | 59 | 4,74 | 13 |
| 4,01 | 40 | 3,99 | 15 | 3,99 | 9 |
| 3,94 | 56 | 3,86 | 100 | 3,72 | 100 |
| 3,54 | 100 | 3,70 | 36 | 3,66 | 61 |
| 3,42 | 4 | 3,52 | 15 | 3,56 | 11 |
| 3,28 | 16 | 3,36 | 26 | 3,35 | 34 |
| 3,08 | 5 | 3,25 | 9 | 3,23 | 37 |
| 2,80 | 31 | 2,97 | 13 | 3,05 | 13 |
| 2,78 | 47 | 2,83 | 9 | 3,00 | 5 |
| 2,55 | 12 | 2,77 | 20 | 2,91 | 2 |
| 2,52 | 5 | 2,68 | 6 | 2,85 | 10 |
| 2,37 | 15 | 2,61 | 3 | 2,79 | 3 |
| 2,26 | 10 | 2,39 | 12 | 2,68 | 3 |
| 2,21 | 8 | 2,35 | 13 | 2,63 | 2 |
| 2,18 | 4 | 2,31 | 4 | 2,53 | 3 |
| 2,08 | 4 | 2,20 | 10 | 2,49 | 10 |
| 2,06 | 7 | 2,02 | 7 | 2,40 | 19 |
| 1,971 | 19 | 1,971 | 9 | 2,37 | 9 |
| 1,907 | 3 | 1,842 | 4 | 2,31 | 2 |
| 1,863 | 5 | 1,677 | 8 | 2,29 | 5 |
| 1,789 | 2 | 1,564 | 6 | 2,26 | 4 |
| 1,737 | 9 | 1,526 | 6 | 2,18 | 8 |
| 1,668 | 5 | 1,486 | 4 | 2,14 | 5 |
| 1,601 | 9 | 1,433 | 5 | 2,10 | 17 |
| 1,504 | 11 | 1,360 | 9 | 2,07 | 3 |
| 1,488 | 12 | | | 2,03 | 6 |
| 1,430 | 9 | | | 1,971 | 2 |
| 1,388 | 5 | | | 1,959 | 2 |
| 1,377 | 4 | | | 1,906 | 2 |
| 1,343 | 2 | | | 1,857 | 2 |
| 1,310 | 8 | | | 1,839 | 2 |
| 1,301 | 5 | | | 1,793 | 5 |

Примечание. Буквы а, б, в соответствуют подписи под рис. 2.

С целью интенсификации взаимодействия использована полифосфорная кислота (76–78% P_2O_5). Смешение полифосфорной кислоты, нагретой до 200° С, с аморфным кремнеземом в мольном соотношении $SiO_2 : P_2O_5 = 1 : 10$ приводит к образованию прозрачного раствора, длительное выдерживание которого при 200° С (19 ч) сопровождается выпадением в твердую фазу кристаллической силикофосфорной кислоты (синтез № 1), хотя, согласно [4], образование $Si(HPO_3)_2$ следует ожидать при более низких температурах. Вероятно, определяющим фактором в данном случае явилось наличие в системе большого избытка фосфорной кислоты. Сокращение времени синтеза до 4–6 ч не позволяет получить хорошо закристаллизованный продукт. При уменьшении мольного соотношения $SiO_2 : P_2O_5$ до 1 : 4 в твердую фазу выпадает смесь силикофосфорной кислоты и ортофосфата кремния, причем силикофосфорная кислота выделена в начальной стадии кристаллизации. При смешении исходных реагентов в мольном соотношении $SiO_2 : P_2O_5 = 1 : 2$ образуется ортофосфат кремния. Сравнение результатов синтезов, проведенных в автоклаве и на воздухе (№ 3 и № 5), свидетельствует о том, что давление в исследуемом интервале не оказывает определяющего влияния на кинетику процесса. Сокращение продолжительности синтеза до 4 ч позволяет получить продукт (синтез № 6), в котором мольное отношение $SiO_2 : P_2O_5 = 1,6 : 1$ несколько отличается от последнего для соединения состава $Si_3(PO_4)_4$. Однако дифрактограмма продукта соответствует выделенному в [6] ортофосфату кремния и отличается от дифракто-

Условия и результаты исследования взаимодействия аморфного кремнезема с фосфорной кислотой

| № опыта | Условия синтеза | | | | | Результаты | | | |
|---------|-----------------|------|--|---|--|--|-----------|---|--|
| | t, °C | τ, ч | концентрация E ₃ PO ₆ , % P ₂ O ₅ | мольное соотношение SiO ₂ : P ₂ O ₅ в исходной смеси | данные рентгенофазового анализа | мольное соотношение SiO ₂ : P ₂ O ₅ | Σ масс. % | химический анализ продуктов синтеза | |
| | | | | | | | | мольное соотношение SiO ₂ : P ₂ O ₅ после про- гревания при 1000° C | Σ масс. % после про- гревания при 1000° C |
| 1 | 200 | 19 | 76,7 | 1 : 10 | Si(HPO ₃) ₂ | 1 : 1 | 80,0 | 1 : 1 | 99,8 |
| 2 | 200 | 9 | 78,0 | 1 : 4 | Si(HPO ₃) ₂ + Si ₃ (PO ₄) ₄ | 1,1 : 1 | 81,8 | 1,15 : 1 | 98,9 |
| 3* | 200 | 22 | 76,7 | 1 : 2 | Si ₃ (PO ₄) ₄ | 1,51 : 1 | 95,5 | 1,6 : 1 | 99,4 |
| 4* | 200 | 6 | 76,7 | 1 : 2 | То же | 1,5 : 1 | 94,5 | 1,5 : 1 | 101,4 |
| 5 | 200 | 6 | 76,7 | 1 : 2 | » | 1,52 : 1 | 95,0 | 1,54 : 1 | 100,3 |
| 6 | 200 | 4 | 78,0 | 1 : 2 | » | 1,6 : 1 | 98,3 | 1,6 : 1 | 99,5 |
| 7 | 250 | 4 | 78,0 | 1 : 2 | » | 1,5 : 1 | 96,1 | 1,52 : 1 | 99,8 |
| 8 | 250 | 8,5 | 78,0 | 1 : 2 | » | 1,49 : 1 | 95,9 | 1,5 : 1 | 100,4 |
| 9 | 250 | 4 | 78,0 | 1 : 4,5 | » | 1,51 : 1 | 98,2 | 1,52 : 1 | 100,1 |
| 10 | 350 | 0,5 | 65,2 | 1 : 1,1 | » | 1,5 : 1 | 95,0 | 1,58 : 1 | 100,2 |
| 11 | 350 | 1 | 65,2 | 1 : 1,1 | » | 1,52 : 1 | 96,3 | 1,55 : 1 | 99,1 |
| 12 | 500 | 4,5 | 65,2 | 1 : 0,7 | » | 1,45 : 1 | 97,0 | 1,5 : 1 | 99,8 |

* Опыты № 3 и № 4 выполнены в автоклавах. Σ масс. % включает найденное количество в масс. % (SiO₂+P₂O₅).

граммы, описанной в [8], фазы переменного состава, что свидетельствует о присутствии избыточного кремнезема в виде непрореагировавшей примеси, не входящей в структуру силикофосфата.

Выдерживание смеси SiO_2 и фосфорной кислоты при различных мольных отношениях и температуре 250°C приводит к образованию только ортофосфата кремния, что можно объяснить лишь своеобразной природой кремния, выступающего здесь в роли катиона. Повышение температуры синтеза до 350°C и увеличение мольного соотношения $\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ до 1:1,1 позволяет уже в течение 0,5–1 ч получить хорошо кристаллизованный ортофосфат кремния с мольным отношением $\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$, отвечающим формуле $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$. При дальнейшем увеличении мольного соотношения $\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ до 1:0,7 только при 500°C и более высоких температурах образуется хорошо закристаллизованное соединение с мольным отношением компонентов, соответствующим формуле $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ (рис. 2, а). Уменьшение же мольного соотношения в исходной смеси $\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5 < 0,5$, как видно из рис. 1, б, приводит к образованию различных модификаций пирофосфата кремния.

На рис. 1, в и в табл. 2 представлены результаты исследования поведения выделенных нами фаз при нагревании. Практически все образцы ортофосфата кремния, высушенные при $150\text{--}200^\circ\text{C}$, при нагревании их до 1000°C теряют 3–6% от первоначальной массы. Химический анализ прогретых образцов показал, что в них сохраняется мольное соотношение $\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,5\div 1,6:1$, а сумма масс.% компонентов ($\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$) приближается к 100. Дифрактограммы исходных и прогретых до 1000°C образцов одинаковы. Однако наблюдаемые плавные потери массы образцов при нагревании свидетельствуют о том, что полученное нами при $200\div 350^\circ\text{C}$ кристаллическое соединение характеризуется невысокой плотностью упаковки, и при последующем нагревании происходит, вероятно, упорядочение его кристаллической структуры.

Литература

1. Bouille A., Jary R. Compt. rend., 1953, v. 237, p. 161.
2. Tien T. J., Hummel F. A. J. Amer. Ceram. Soc., 1962, v. 45, N 9, p. 422.
3. Сейфер Г. Б. Ж. неорганической химии, 1962, т. 7, № 12, с. 2806.
4. Von Goubeau J., Christe K. O., Teske W., Wilborn W. Z. anorg. allgem. Chem., 1963, B. 325, S. 26.
5. Чжан Линь-на, Бойчинова Е. С., Сеткина О. Н. Ж. неорганической химии, 1964, т. 9, № 6, с. 1472.
7. Lelong B. Ann. Chim., 1964, t. 9, p. 229.
8. Von F. Liebau, Bissert G., Koppen N. Z. anorg. allgem. Chem., 1968, B. 359, S. 113.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
1.IV.1982