

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. С. ШУЛЬМАН, Л. П. ДМИТРИЕВА,  
Л. Н. ЩЕГРОВ, М. И. КУЗЬМЕНКОВ, Р. Я. МЕЛЬНИКОВА, Л. С. СТРУГАЧ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Минск

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЭПР, РЕНТГЕНОГРАФИИ, ИКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИ- И МЕТАФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Настоящая работа посвящена изучению модифицирования молибденом продуктов дегидратации монозамещенного фосфата кальция, поскольку особый интерес представляют метафосфаты кальция, модифицированные добавками различных микроэлементов.

В качестве методов исследования использовали методы ЭПР, рентгенографии и ИКС.

Дегидратацию  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  («ч.д.а.») проводили в интервале  $20-1200^\circ$  в силитовой печи со скоростью нагрева  $5-10$  град/мин. Образцы выдерживали при заданной температуре 1 ч.

Молибден вводили в виде  $\text{MoO}_3$  («ч.д.а.») как в исходный монофосфат кальция, так и в полученные при  $1100^\circ$  метафосфаты. Механические смеси готовили непосредственно перед нагреванием образцов. Количество вводимой добавки  $\text{MoO}_3$  составляло 2 вес. %.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301 с высокочастотной модуляцией магнитного поля на длине волны  $3,2$  см; чувствительность  $10^{-11}$  моля ДФПГ. Измерения проводили при комнатной температуре в строго одинаковых условиях для всех образцов.

Измерения показали, что в продуктах дегидратации модифицированного монофосфата кальция, полученных нагреванием последнего, наблюдается ЭПР-поглощение, величина которого зависит от температуры нагревания образцов. Спектр ЭПР представляет собой асимметричную линию с  $g_{\parallel} = 1,92 \pm 0,1$  и  $g_{\perp} = 1,95 \pm 0,1$  и шириной около  $75$  э (рис. 1). Проведенные опыты, а также литературные данные показывают, что исходные монофосфат кальция и  $\text{MoO}_3$  диамагнитны и не дают сигналов ЭПР. Наблюдаемый сигнал ЭПР может быть интерпретирован как сигнал ионов  $\text{Mo}^{+5}$ , которые образуются в процессе нагревания исходных препаратов и затем стабилизируются в полученных продуктах.

Интенсивность сигнала ЭПР за-

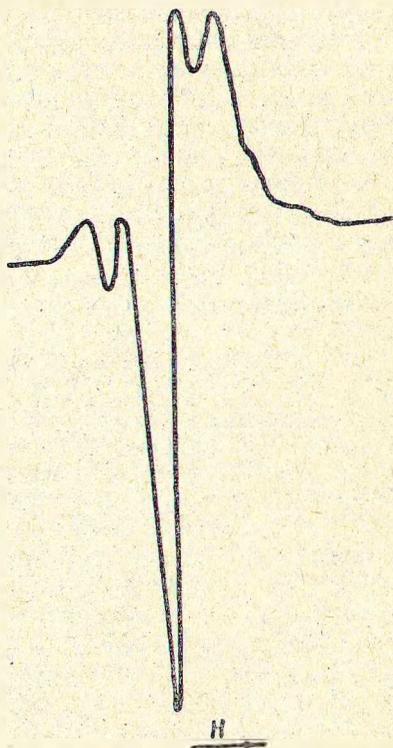


Рис. 1. Спектр ЭПР-поглощения продуктов дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , модифицированных молибденом (2%  $\text{MoO}_3$ , температура дегидратации  $400^\circ$ ).

висит от температуры нагревания исходных образцов (рис. 2). Как видно, образование  $\text{Mo}^{+5}$  наблюдается уже при  $100^\circ$ , если в качестве

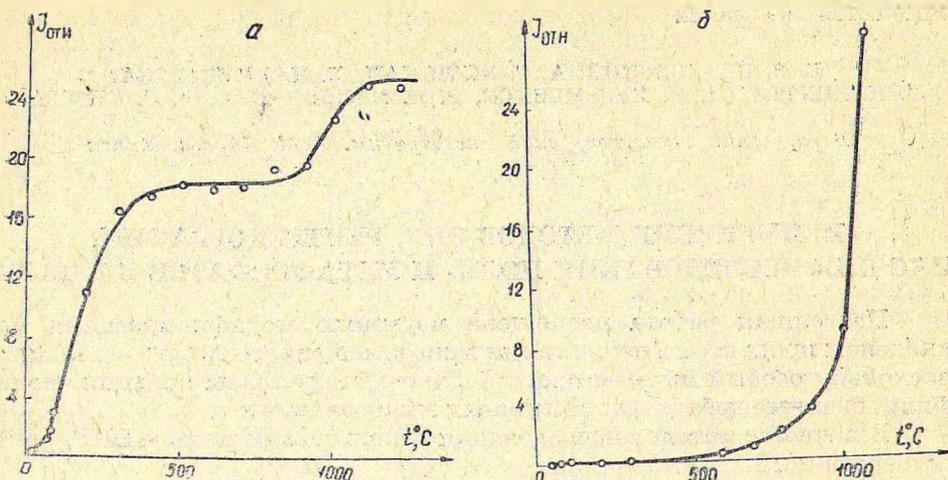


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры нагревания образцов: а — модифицированного  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; б —  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ .

компонента смеси взят монофосфат кальция (рис. 2, а). Интенсивность ЭПР-поглощения увеличивается в образцах, полученных вплоть до  $400^\circ$ . С дальнейшим повышением температуры нагревания модифицированных поли- и метафосфатов интенсивность сигнала не изменяется примерно до  $800^\circ$ , вновь увеличиваясь при более высоких температурах прокалики.

Нужно заметить, что возникновение и увеличение сигнала ЭПР приходится на ту область температур, где происходит дегидратация монофосфата кальция ( $100\text{—}400^\circ$ ) и плавление метафосфатов кальция ( $800\text{—}1200^\circ$ ), причем при  $100\text{—}150^\circ$  идет отщепление кристаллизационной воды, еще не сопровождающееся образованием полифосфатов.

В образцах, полученных добавлением  $\text{MoO}_3$  в готовый метафосфат кальция температурная зависимость интенсивности сигнала иная (рис. 2, б). В этом случае процесс дегидратации отсутствует и сигнал ЭПР отмечается только в области температур, где происходит плавление исследуемых образцов.

В литературе имеются сообщения о спектрах ЭПР ионов  $\text{Mo}^{+5}$ . Однако, судя по ним, ионы  $\text{Mo}^{+5}$  входили либо в соединения пятивалентного молибдена  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoOCl}_3$  и др. [1], либо в диамагнитные кристаллы [1, 2]. По некоторым данным, наблюдали ЭПР-поглощение  $\text{Mo}^{+5}$  в восстановленных соединениях шестивалентного молибдена [3, 4]. В работе [5]  $\text{Mo}^{+5}$ , полученный при восстановлении молибдата калия, вводили в раствор фосфорной кислоты; при этом образовывались парамагнитные мономеры и димеры фосфатных комплексов. Она является единственной, в которой исследовались магнитные свойства фосфатных соединений  $\text{Mo}^{+5}$ .

В настоящей статье фиксируется наличие ЭПР-поглощения ионов  $\text{Mo}^{+5}$  в фосфатах, модифицированных соединением шестивалентного молибдена.

Представляло интерес исследовать в сравнении процесс модифицирования молибденом продуктов дегидратации монозамещенных фосфатов других металлов, в частности калия и магния, для которых состав продуктов дегидратации аналогичен составу продуктов дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Во всех случаях при дегидратации образуются поли- и метафосфаты, отличающиеся между собой лишь степенью по-

лимеризации. Кроме того, изучен процесс модифицирования молибденом ди- и трехзамещенных фосфатов. Нагревание данных образцов до температур плавления предполагает возможным образование  $\text{Mo}^{+5}$ , как и в случае плавления метафосфатов кальция.

Режим приготовления образцов оставался прежним.

В результате измерения ЭПР-поглощения оказалось, что при модифицировании молибденом монозамещенных ортофосфатов магния и калия сигнал ЭПР наблюдается только в образцах, полученных плавлением соответствующих метафосфатов.

Аналогичная картина характерна и для двузамещенных фосфатов кальция и магния. Несмотря на наличие процессов дегидратации, сигнал ЭПР возникал только при плавлении образцов и соответствовал по форме и параметрам спектру ЭПР, приведенному на рисунке 1. То же зафиксировано и для трехзамещенных фосфатов (например, калия).

Так как во всех изученных фосфатах ЭПР-поглощение наблюдалось в модифицированных образцах, нагретых до температур плавления, то интересно было проверить, будет ли происходить образование  $\text{Mo}^{+5}$  в соединениях, не содержащих фосфор с прогретых также до температур плавления). Для этого были приготовлены аналогично следующие образцы:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с добавкой  $\text{MoO}_3$  (2 вес. %). Они включали соединения с разной кристаллической решеткой, в составе которых имеется конституционная и кристаллизационная вода, разные катионы и анионы, и, наконец, компоненты, температуры плавления которых сравнительно невысоки. Сигнал ЭПР в исследованных образцах не обнаружен.

Следовательно, образование  $\text{Mo}^{+5}$  присуще модифицированным фосфатам. При этом, кроме монофосфата кальция, где ионы  $\text{Mo}^{+5}$  образуются уже при  $100^\circ$  и количество их увеличивается в течение процесса дегидратации, во всех других модифицированных фосфатах ионы  $\text{Mo}^{+5}$  появляются только в процессе плавления. Но следует отметить, что наибольшая интенсивность сигнала ЭПР при равных условиях наблюдается при плавлении модифицированных метафосфатов, как полученных в результате дегидратации соответствующих монофосфатов, так и в том случае, когда метафосфат кальция является компонентом исходной смеси. Здесь почти весь вводимый молибден (2 вес. %) находится в виде  $\text{Mo}^{+5}$ .

Сравнение поведения монофосфатов магния, калия, кальция, модифицированных  $\text{MoO}_3$ , при их нагревании показывает, что причину появления ионов  $\text{Mo}^{+5}$  при низких температурах (дегидратация  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) следует искать не только в полимерной природе продуктов дегидратации. Она может заключаться в особенностях состава поли- и метафосфатов, вызванных наличием в них катиона кальция, и процесса дегидратации, которые отличают  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  от других монофосфатов. Одной из их особенностей является то, что дегидратация  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  сопровождается сильным спеканием образующихся продуктов. Вероятно, именно в результате этого создаются условия, обеспечивающие возможность стабилизации ионов  $\text{Mo}^{+5}$ . Их образование может происходить вследствие взаимодействия не полностью дегидратированных полифосфатов кальция с  $\text{MoO}_3$ , что приводит к вынужденной диссоциации окисла с образованием  $\text{Mo}^{+5}$  и дальнейшей стабилизации этих ионов во вновь полученных продуктах. Подобное явление, по-видимому, наблюдается и при плавлении фосфатов, когда взаимодействие соединений фосфора с окислами переходных металлов еще более вероятно. Так, аналогичное действие  $\text{P}_2\text{O}_5$  при температурах стеклообразования отмечается, например, в работах [6, 7], где методом

ЭПР исследованы стекла, содержащие ванадий и вольфрам ( $V_2O_5$ — $P_2O_5$ ,  $WO_3$ — $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$ — $P_2O_5$ — $WO_3$ ). Установлено, что с увеличением концентрации  $P_2O_5$  в исходном стекле возрастает содержание парамагнитных ионов  $V^{+4}$  и  $W^{+5}$ .

В обычных же условиях при  $100$ — $600^\circ$  образование низших окислов молибдена маловероятно [8]. Действительно, если при восстановлении ( $500^\circ$ )  $MoO_3$ , нанесенного на  $\delta-Al_2O_3$ , образуется  $Mo^{+5}$  [9], то при нагревании до этой температуры на воздухе  $\delta-Al_2O_3$  с нанесенным  $MoO_3$  сигнал ЭПР  $Mo^{+5}$  нами не зафиксирован.

Таким образом, результаты измерения ЭПР-поглощения показали, что максимальное количество ионов  $Mo^{+5}$  образуется и стабилизируется в фосфатах при их плавлении. Из этого можно предположить, что аморфное состояние (в котором находятся расплавленные фосфаты) является благоприятным для стабилизации ионов  $Mo^{+5}$ .

Если же рассматривать процесс дегидратации, то, вероятно, и в этом случае ионы  $Mo^{+5}$  входят в состав аморфных продуктов дегидратации монофосфата кальция с последующей стабилизацией.

Данные, полученные в результате исследования продуктов дегидратации модифицированного  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  методами ИКС и рентгенографическим, подтвердили высказанное предположение.

ИК-спектры поглощения сняты на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14А в области  $1600$ — $660\text{ см}^{-1}$  (призма  $NaCl$ ). При приготовлении образцов использовали методику прессования в  $KBr$ .

Спектры модифицированных и немодифицированных продуктов дегидратации ( $2\%$   $MoO_3$ ) аналогичны (рис. 3, а, б) и совпадают с приведенными в литературе [10, 11]. Однако состав продуктов дегидратации (по данным ИКС) не изменяется и в том случае, если в исходный монофосфат кальция вводили до  $25\%$   $MoO_3$ . Следует отметить также, что, как правило, ИК-спектры модифицированных продуктов дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  более

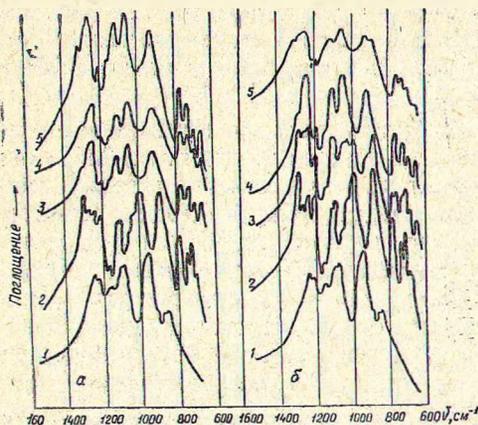


Рис. 3. ИК-спектры поглощения продуктов дегидратации  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ . а: 1 — исходного немодифицированного; б: 1 — исходного модифицированного; 2 — 5 — прогретого до  $400$ ,  $600$ ,  $800$ ,  $1000^\circ$  соответственно.

четкие. В связи с предположением, что молибден входит в состав аморфной фазы продуктов дегидратации, большую четкость ИК-спектров можно объяснить тем, что, присутствуя в составе аморфной фазы, молибден уменьшает ее рассеивающее действие.

Далее, подтверждаются визуальные наблюдения о предотвращении кристаллизации под действием  $MoO_3$   $\beta$ -метафосфата из расплава при  $1000^\circ$ ;  $MoO_3$  в количестве даже до  $2\%$  приводит к застыванию расплава в аморфное вещество, что подтверждается диффузным характером ИК-спектра (рис. 3, а, б, кривая 5).

Для исследования структурных превращений, происходящих с монофосфатом кальция в процессе его нагревания до температуры плавления, использован рентгенофазовый анализ.

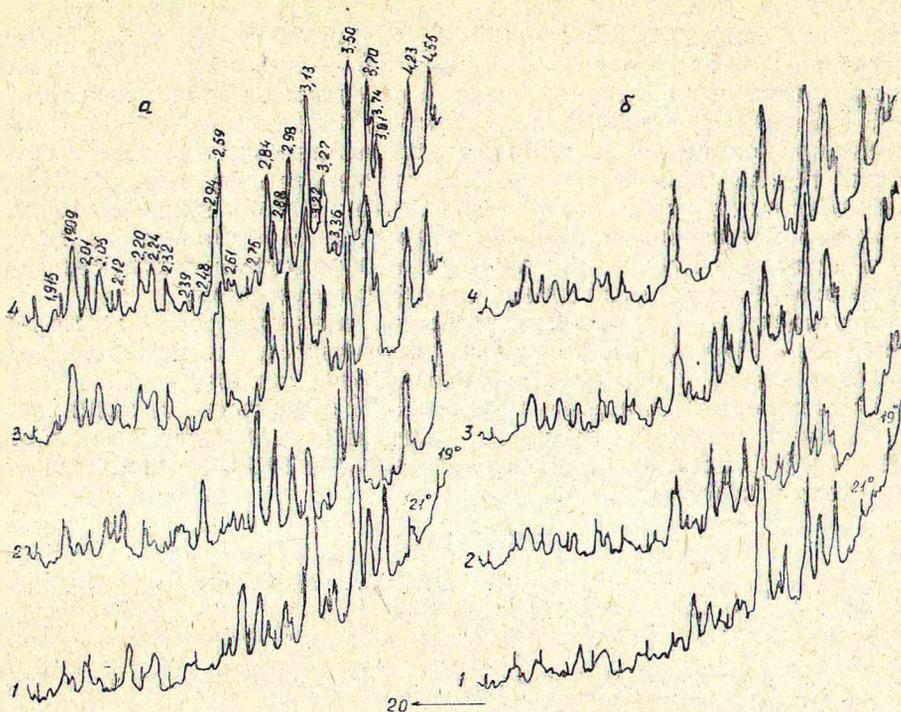


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *a* — немодифицированного; *б* — модифицированного; 1—4 — прогретого до 300, 400, 600, 800° соответственно.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре УРС-50 ИМ на медном отфильтрованном излучении. Напряжение на трубке составляло 35 кв, анодный ток 10 ма. В качестве приемника излучения использовали сцинтилляционный счетчик СРС-1-0. Скорость вращения счетчика 2 град/мин.

Как видно из рентгенограмм (рис. 4, б, кривые 1, 2), добавка 2 вес. %  $\text{MoO}_3$  природы кристаллической фазы не изменяет, однако содержание основной кристаллической фазы — метафосфата кальция [12] становится значительно меньшим, по сравнению с немодифицированными образцами, о чем свидетельствует снижение интенсивности основных линий на рентгеновском спектре. С повышением температуры до 800° эта разница увеличивается так, что при 1000° модифицированный образец становится рентгеноаморфным (рис. 4, б, кривые 3, 4).

Следует отметить, что рентгеновский спектр исследуемых образцов является достаточно сложным; он состоит из линий, присущих различным поли- и метафосфатам кальция. Полностью расшифровать рентгенограммы не удалось из-за отсутствия табличных данных.

В температурном интервале 600—800° состав и структура кристаллических фаз, присутствующих как в модифицированных, так и немодифицированных образцах, идентичен, на что указывают почти одинаковые рентгеновские спектры, в которых были обнаружены  $\beta$ - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$  и  $\delta$ - $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$  (рис. 4, а, б, кривые 3, 4).

Чтобы выяснить местонахождение молибдена в структуре модифицированных продуктов дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в исходный монофосфат кальция вводили различные количества модифици-

рующей добавки. Образцы с 0,5, 2, 6, 10, 25 и 50 вес. %  $\text{MoO}_3$  прогревали в течение одного часа при  $400^\circ$  — температуре, при которой продукты дегидратации состоят в основном из метафосфатов.

С помощью рентгенофазового анализа обнаружено, что  $\text{MoO}_3$ , независимо от концентрации, природы кристаллической фазы не меняет. При этом, добавка 0,5—10 вес. %  $\text{MoO}_3$  не меняет даже интенсивности линий рентгеновского спектра; содержание же  $\text{MoO}_3$  свыше 10 вес. % приводит к появлению на рентгенограмме линий  $\text{MoO}_3$ . Это свидетельствует о том, что  $\text{MoO}_3$  не входит в решетку кристаллических соединений и может содержаться только в аморфных продуктах.

Приведенные результаты исследования модифицированных молибденом поли- и метафосфатов кальция показывают, что молибден, введенный в виде  $\text{MoO}_3$ , изменяет свое валентное состояние.

Возможность обнаружить методом ЭПР образующиеся ионы  $\text{Mo}^{+5}$  на разных стадиях процесса нагревания модифицированного  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  позволяет выявить особенности модифицирования поли- и метафосфатов кальция.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гарифьянов Н. С., Федотов В. Н. — «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1962, 43, № 2 (8) 376.
2. Dearmond Keith, Gargett Barry E. — «J. chem. phys.», 1965, 42, № 3, 1019.
3. Гарифьянов Н. С., Кучерявенко Н. С., Федотов В. Н. — «Докл. АН СССР», 1963, 150, № 4, 802.
4. Маров И. Н., Дубров Ю. И., Беляева В. К., Ермаков А. П., Рябчиков О. И. — «Ж. неорганич. хим.», 1966, 11, № 11, 2443.
5. Маров И. Н., Дубров Ю. П., Беляева В. К., Ермаков А. П. — «Докл. АН СССР», 1967, 177, № 5, 1106.
6. Нагиев В. М. — «Физ. тверд. тела», 1965, 7, № 9, 2726.
7. Богомолова Л. Д., Лазукин В. П., Петровых М. В. — «Докл. АН СССР», 1967, 177, № 2, 310.
8. Kihlberg G. — «Acta chem.», 1959, 13, 954.
9. Боресков Г. К., Дзисько В. А., Емельянова В. М., Печерская Ю. И., Казанский В. Б. — «Докл. АН СССР», 1963, 150, 829.
10. Полетаев Э. В., Кушников Ю. А., Шаламов А. Е. — В сб.: «Минеральные удобрения и природные соли Казахстана». Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1967, стр. 150.
11. Печковский В. В., Щегров Л. Н., Мельникова Р. Я., Шулман А. С., Гусев С. С. — «Изв. АН БССР, серия хим.», 1968, № 1.
12. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.