

УДК 661.635+543.429

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. С. ШУЛЬМАН, Л. П. ДМИТРИЕВА,
Л. Н. ЩЕГРОВ

ЭПР-ПОГЛОЩЕНИЕ В ФОСФАТАХ КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОЛИБДЕНОМ

(Представлено академиком АН БССР М. А. Ельяшевичем)

В настоящей работе сообщается об обнаруженном ЭПР-поглощении в продуктах дегидратации монозамещенного ортофосфата кальция, модифицированного молибденом.

Дегидратацию $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) проводили в интервале температур 100—1200 °С в силитовой печи на воздухе. Скорость нагрева составляла 5—10° в минуту. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение 1 час.

В результате дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 150—400 °С происходит образование преимущественно линейных полифосфатов. Выше указанных температур образуются метафосфаты кальция $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$.

Конденсированные фосфаты кальция, полученные до температур 1000 °С, медленно охлаждали на воздухе. При температурах 1100 и 1200 °С получали метафосфатные стекла (в результате быстрой закалки плава).

Молибден вводили в виде MoO_3 (ч.д.а) как в исходный $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, так и в полученные при 1100 °С метафосфаты кальция.

Механические смеси готовили непосредственно перед нагреванием образцов.

Для исследования были приготовлены несколько серий препаратов различного состава: препараты, полученные из монофосфата кальция при температурах 20—1200 °С с добавками 2% MoO_3 ; при температуре 400 °С с добавлением 0,5—90% MoO_3 ; метафосфаты кальция с добавкой 2% MoO_3 , нагретые при температурах 20—1200 °С; метафосфаты с добавкой 0,5—25% MoO_3 , нагретые при температуре 1100 °С.

Все полученные препараты исследовали методом ЭПР.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301 с высокочастотной модуляцией магнитного поля, чувствительностью 10^{-11} моль ДФПГ, на длине волны 3,2 см.

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 получения образцов и от их состава.

Спектр ЭПР представляет собой асимметричную линию с $g_{\parallel} = 1,89 \pm 0,01$ и $g_{\perp} = 1,94 \pm 0,01$ и шириной около 50 э (рис. 1).

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры нагревания образцов, модифицированных 2% MoO_3 . Как видно,

образование парамагнитных ионов, ответственных за сигнал ЭПР, наблюдается уже для образцов, полученных при температурах порядка 100°C , если исходным продуктом в качестве препарата для модифицирования взят монофосфат кальция (рис. 2, а, кривая 1). Увеличение интенсивности ЭПР-поглощения происходит в образцах, полученных вплоть до 400°C . С дальнейшим повышением температуры нагревания модифицированных поли- и метафосфатов кальция интенсивность сигнала не изменяется примерно до 800°C , вновь увеличиваясь при более высоких температурах.

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

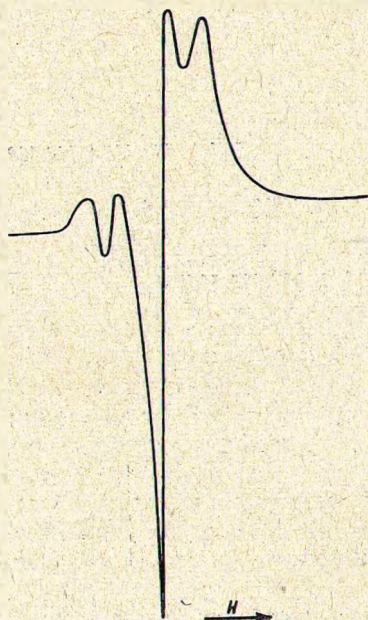


Рис. 1. Спектр ЭПР-поглощения продуктов дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, модифицированных молибденом (2% вес. MoO_3 , температура дегидратации 400°C)

В образцах, полученных добавлением MoO_3 в метафосфат кальция, температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР иная (рис. 2, б). В этом случае процесс дегидратации отсутствует, и сигнал ЭПР наблю-

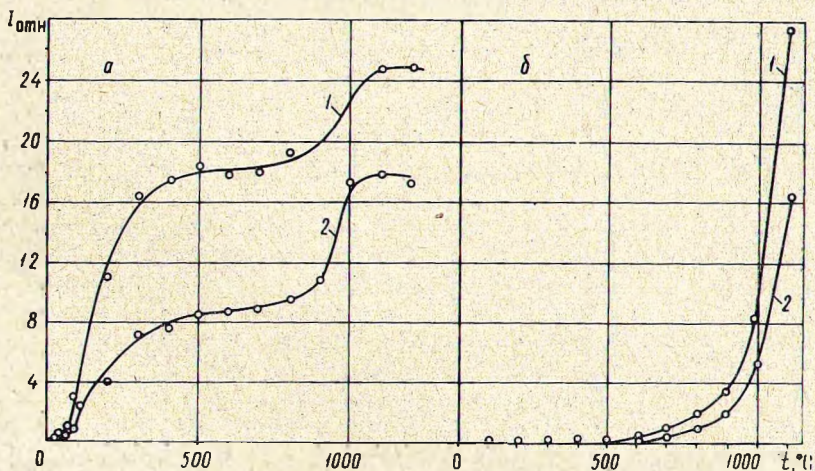


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от температуры обжига, модифицированного $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — а и модифицированного $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ — б:

1 — свежеприготовленные образцы; 2 — образцы, хранившиеся 6 месяцев

дается в образцах, полученных в области температур плавления, причем уменьшения его интенсивности с увеличением температуры нагревания образцов не отмечено.

Интенсивность ЭПР-сигнала зависит от количества MoO_3 , вводимого в исходный продукт.

Для образцов, полученных дегидратацией монофосфата кальция при 400 °С, интенсивность сигнала ЭПР растет с концентрацией MoO_3 , достигая максимума при добавке ~25% MoO_3 , после чего интенсивность сигнала падает.

Для образцов, полученных из метафосфата кальция при 1100 °С, наблюдается аналогичная зависимость интенсивности сигнала ЭПР от концентрации вводимого MoO_3 .

Интенсивность сигнала ЭПР в исследованных образцах несколько уменьшается при их хранении, однако при этом характер зависимостей сохраняется. На рис. 2,б показана интенсивность сигнала ЭПР образцов, хранившихся в эксикаторе над CaCl_2 в течение 6 месяцев (кривые 2). В то же время выдержка образцов при температурах их получения в течение 1—10 час заметного изменения интенсивности сигнала ЭПР не вызывает.

Проведенные опыты, а также литературные данные показывают, что исходные монофосфат кальция и MoO_3 диамагнитны и не дают сигналов ЭПР. Наблюдаемый нами сигнал ЭПР может быть интерпретирован как сигнал ионов Mo^{+5} (электронная конфигурация $4d^1$), которые образуются в процессе нагревания смесей исходных препаратов и затем стабилизируются в полученных продуктах.

В литературе имеются сообщения о наблюдавшихся спектрах ЭПР ионов Mo^{+5} . Однако во всех этих работах ионы Mo^{+5} входили либо в соединения пятивалентного молибдена, например MoCl_5 , MoOCl_3 (в растворах этанола, ацетона, глицерина) (1), либо в составы комплексных соединений типа $\text{Me}_2[\text{MoOCl}_5]$ (2), $\text{Me}_2[\text{MoOF}_5]$ (3), $\text{Me}_2[\text{Mo}(\text{CNS})_5]$ (4). Были исследованы спектры ЭПР Mo^{+5} , внедренного в диамагнитные кристаллы (1, 5). В некоторых работах наблюдали ЭПР-поглощение Mo^{+5} в восстановленных соединениях шестивалентного молибдена (6, 7). К ним относятся также исследования молибденовых катализаторов, принцип получения которых основывается на восстановлении MoO_3 в токе водорода с последующей стабилизацией ионов Mo^{+5} (8).

Следует отметить работу, в которой Mo^{+5} , полученный при восстановлении молибдата калия, вводили в раствор фосфорной кислоты; при этом образовывались парамагнитные мономеры и димеры фосфатных комплексов (9). Эта работа является единственной, в которой исследовали магнитные свойства фосфатных соединений Mo^{+5} .

В данной работе фиксируется наличие ЭПР-поглощения ионов Mo^{+5} в фосфатах, модифицированных соединением шестивалентного молибдена, причем образование ионов Mo^{+5} происходит в отсутствие восстановителей и известных для ионов Mo^{+5} стабилизаторов.

Полученные данные представляют интерес для выяснения природы модифицирования фосфатов металлами переходной группы, а также для исследования особенностей процесса дегидратации монозамещенных ортофосфатов.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 29.V 1968

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Н. С. Гарифьянов, В. Н. Федотов, ЖЭТФ, 43, № 2 (8), 376, 1962.
- 2 Н. С. Гарифьянов, В. Н. Федотов, Структурная химия, 3, № 6, 711, 1962.
- 3 Н. С. Гарифьянов, В. Н. Федотов, Н. С. Кучерявенко, Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 743, 1964.
- 4 Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, В. Н. Федотов, ДАН СССР, 156, № 3, 641, 1964.
- 5 Keith De Armond, V. Barry, Garrett, J. Chem. Phys., 42, 1019, 1965.
- 6 Н. С. Гарифьянов, Н. С. Кучерявенко, В. Н. Федотов, ДАН СССР, 150, № 4, 802, 1963.
- 7 И. Н. Маров, Ю. Н. Дубров, В. К. Беляева, А. Н. Ермаков, Д. И. Рябчиков, ЖНХ, 11, 2443, 1966.
- 8 Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, В. М. Емельянова, Ю. И. Печерская, В. Б. Казанский, ДАН СССР, 150, 829, 1963.
- 9 И. Н. Маров, Ю. Н. Дубров, В. К. Беляева, А. Н. Ермаков, ДАН СССР, 177, № 5, 1106, 1967.