

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАФОСФАТА КАЛЬЦИЯ С
ПЯТИОКИСЬЮ ВАНАДИЯ

Системы с участием фосфатов привлекают внимание в связи с возможностью их использования в качестве катализаторов, стекол, керамики и жаростойких бетонов. Поэтому значительный интерес представляют химические процессы между фосфатами и окислами [1 - 6]. Взаимодействие в системе $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ не описано в литературе, что и послужило основанием для проведения данной работы.

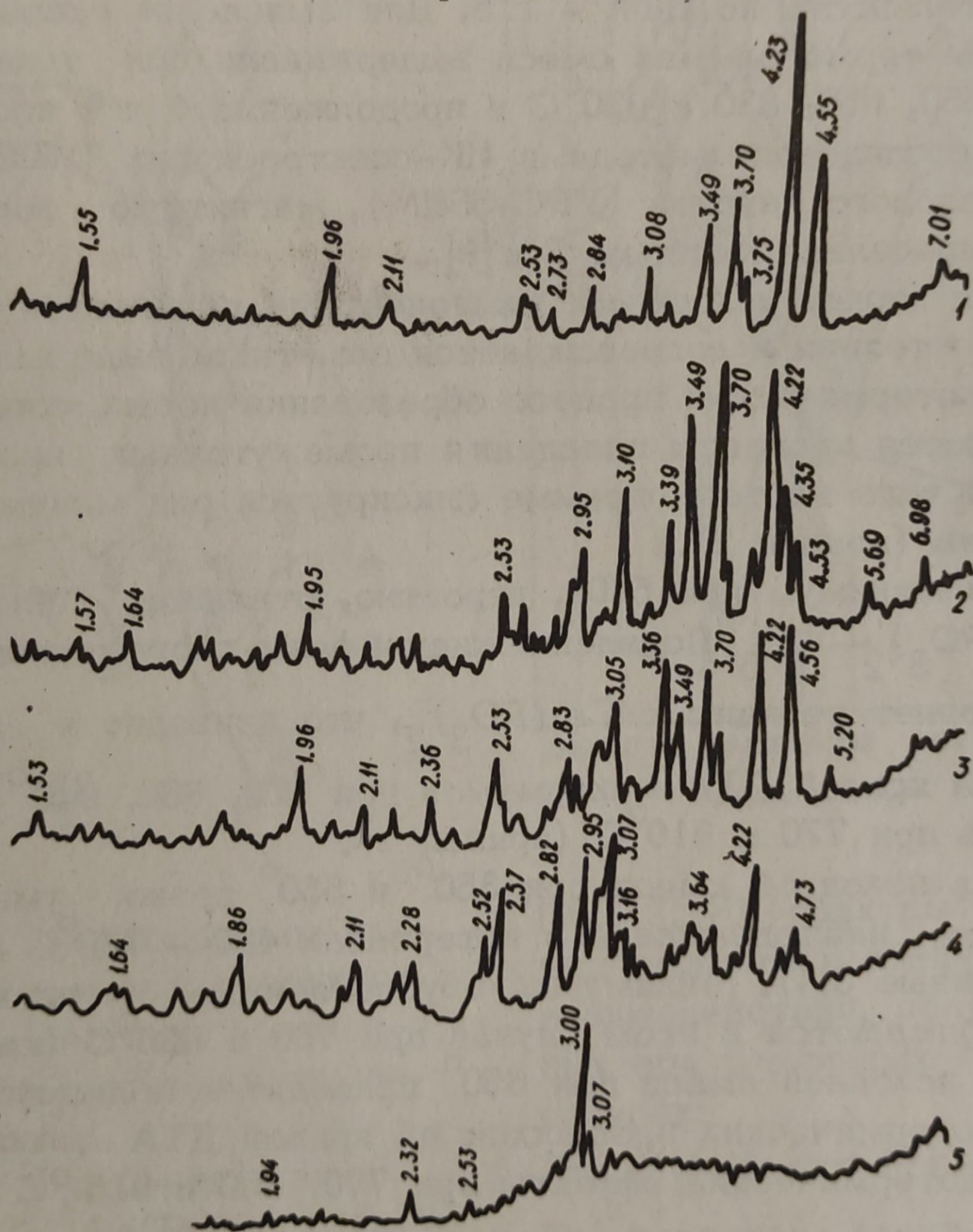


Рис. 1. Рентгенограммы метафосфата кальция и продуктов его взаимодействия с пятиокисью ванадия: 1— $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$; 2—5—продукты взаимодействия смеси $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 : \text{V}_2\text{O}_5 = 5 : 1$, полученные при температурах 350, 550, 830 и 920°С соответственно.

Метафосфат кальция получен согласно [7]. По данным рентгенофазового анализа, он содержал главным образом β $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (рис. 1, кривая 1), температура его плавления найдена равной 970°C , что согласуется с [8]. Пятиокись ванадия квалификации ч.д.а. плавилась при 680° (рис. 2, кривая 1), наличие второго минимума на кривой ДТА свидетельствует о присутствии других окислов ванадия.

Взаимодействие V_2O_5 с $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ изучали на дериватографе при молярных соотношениях $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 : \text{V}_2\text{O}_5 = 2; 2,5$ и 5. Масса образцов составляла 2 г, скорость нагрева 8° в минуту, а чувствительность по ДТА - 1/5. Для выяснения природы максимумов на термограммах смеси выдерживали при температурах $350, 550, 650, 830$ и 920°C в продолжение 4 ч и после охлаждения исследовали методами ИК-спектроскопии (ИКС-14) и рентгенофазового анализа (УРС-50ИМ), магнитную восприимчивость определяли методом Гуи [9].

Реакция между исходными компонентами начинается еще в твердом состоянии и сопровождается заметным выделением тепла. На экзотермический процесс образования новых соединений накладываются процессы плавления промежуточных продуктов, вследствие чего на термограмме фиксируется ряд минимумов и максимумов (кривая 2).

Первый минимум при 570° , вероятно, отвечает плавлению смеси $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{V}_2\text{O}_5$. Появление жидкой фазы, обогащенной V_2O_5 , резко ускоряет реакцию с $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, что приводит к возникновению на кривой ДТА максимумов при $650, 830, 940^\circ\text{C}$ и минимумов при 770 и 910°C (кривая 2).

Прогрев исходной смеси при 350° и 550° резко уменьшает экзоэффекты, наблюдавшиеся в интервалах $480 - 730^\circ\text{C}$ и $800 - 890^\circ\text{C}$ (кривые 3,4). Минимумы, обусловленные плавлением смеси, наблюдаются в этом случае при 760 и 925°C (кривая 4). Выдержка исходной смеси при 650° приводит к полному устранению экзотермических процессов; на кривой ДТА фиксируются только эндотермические эффекты при $770, 860$ и 915°C (кривая 5).

Дальнейшее повышение температуры спекания до 830°C вызывает коренное изменение вида кривой ДТА: в интервале $550 - 810^\circ\text{C}$ появляется экзотермический эффект, связанный, вероятно, с кристаллизацией стеклообразной фазы (кривая 6). Мини-

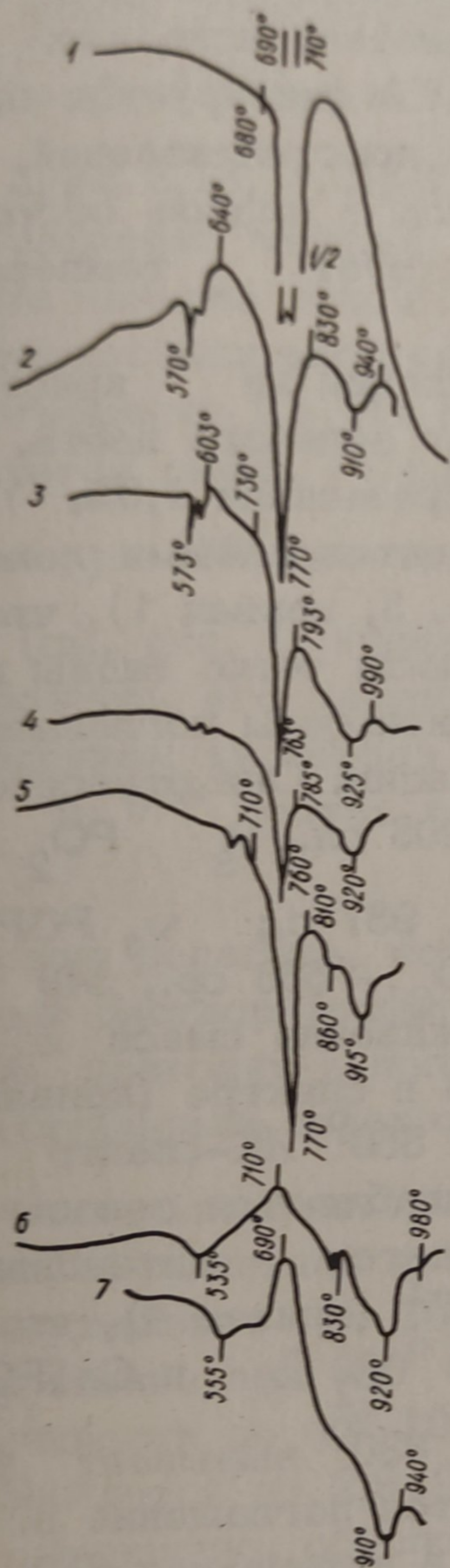


Рис. 2. Термограммы исходной смеси и продуктов взаимодействия, полученных при различных температурах:
 1-- V_2O_5 ; 2--исходная смесь $Ca(PO_3)_2 : V_2O_5 = 5:1$; 3,4,5,6,7-- продукты, полученные при 350, 550, 650, 830 и 920° соответственно.

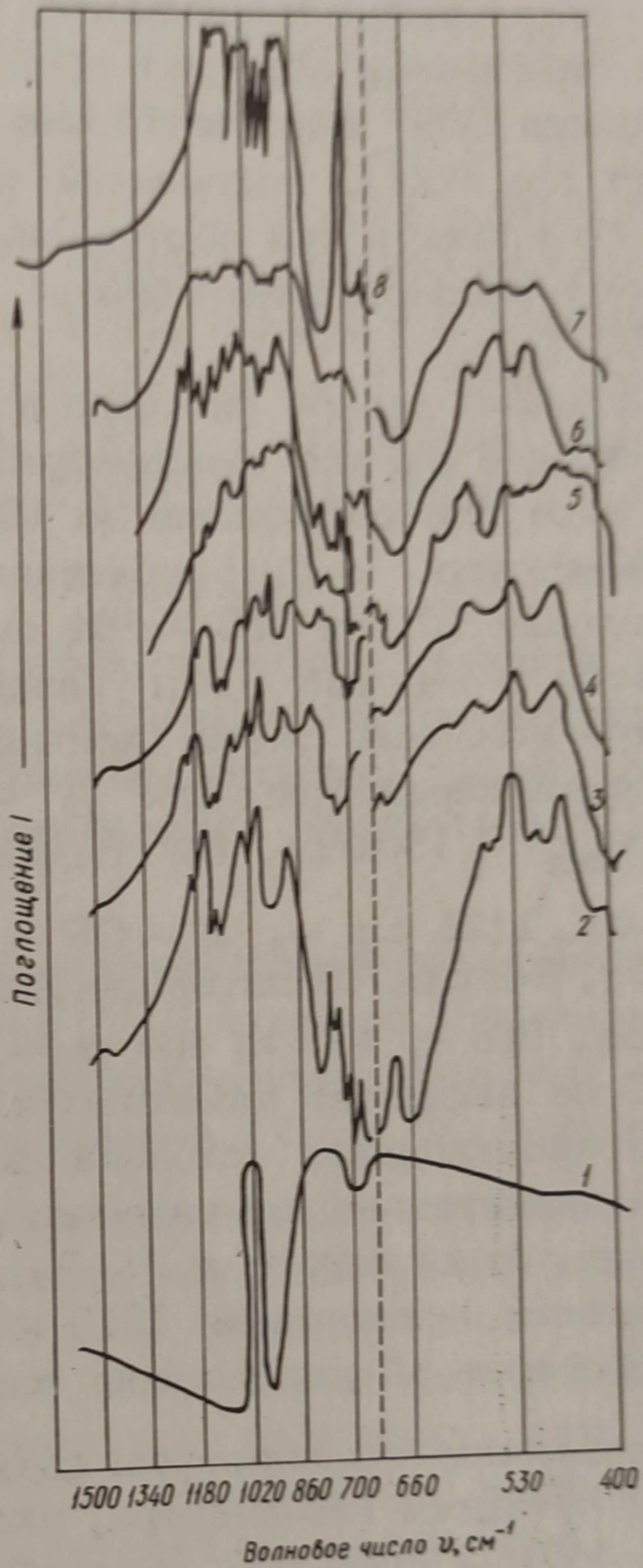


Рис. 3. ИК-спектры исходных веществ и продуктов взаимодействия, полученных при различных температурах:
 1-- V_2O_5 ; 2-- $Ca(PO_3)_2$;
 3-- исходная смесь $Ca(PO_3)_2 : V_2O_5 = 5:1$;
 4--350°; 5--550°; 6--830°;
 7--920°; 8-- $Ca_2P_2O_7$.

мум, связанный с плавлением, наблюдается при 920°C . Близкими свойствами обладает продукт сплавления исходных веществ при 920° (кривая 7). На линии ДТА фиксируется экзоэффект при 690°C , вызванный частичной кристаллизацией, после чего наблюдается постепенный переход в жидкое состояние. Полному расплавлению образца соответствует температура 910°C .

Расплавы данной системы при охлаждении не кристаллизуются, а образуют стеклообразную фазу зеленого цвета. Потери веса при нагревании до 1050° не превышали 1,0%.

ИК-спектр V_2O_5 характеризуется интенсивными полосами поглощения 1017 и $790 - 864 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, кривая 1), что согласуется с данными [10]; указанные полосы четко видны и в спектре исходной смеси (кривая 2). Максимумы поглощения метафосфата характерны для β -модификации. Они относятся по [11]: $\nu_{\text{ас}} \text{PO}_2$ 1304 ср., 1271 ср., 1255 с., 1203 сл.; $\nu_{\text{с}} \text{PO}_2$ 1172 сл., 1121 с.; $\nu_{\text{с}} \text{P} - \text{OP}$ 1065 с., 937 с.; $\nu_{\text{с}} \text{POP}$ 789 сл., 748 сл., 715 сл., 680 ср., 593 сл.; δPO_2 563 ср., 549 сл., 539 сл., 516 с., 487 л., 469 см^{-1} . Выдерживание смеси при 350°C не вызывает заметных изменений в спектре (кривая 3). После прокаливании исходной смеси при 550° ИК-спектр образца значительно изменяется: резко ослабляются полосы поглощения, относящиеся к V_2O_5 , и снижается интенсивность поглощения в интервале $1310 - 1239 \text{ см}^{-1}$ (кривая 4), что свидетельствует об уменьшении содержания V_2O_5 и $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$.

Повышение температуры спекания до 830° вызывает улучшение четкости ИК-спектра, увеличивается поглощение в области $1210 - 1160 \text{ см}^{-1}$ и уменьшается в интервалах $610 - 570$, $460 - 400 \text{ см}^{-1}$; появляются новые максимумы поглощения 1105 , 1094 , 1045 , 1030 , 501 см^{-1} (кривая 6). Полосы поглощения данного образца хорошо совпадают со спектром пирофосфата кальция (кривая 8), что указывает на его присутствие в продуктах взаимодействия. Стеклообразный зеленый продукт, полученный при 920° , обладает диффузным ИК-спектром (кривая 7), наличие широкой полосы поглощения в интервале $1300 - 1200 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии полифосфатов.

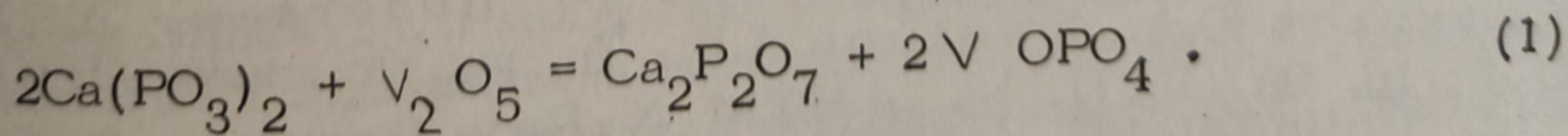
Рентгенофазовым анализом установили, что продукт спекания при 350°C состоит главным образом из $\beta \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ и V_2O_5 , в незначительных количествах присутствуют $\text{I Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $(\text{CaP}_2\text{O}_6)_x$ (см. рис. 1, кривая 2) [12]. Повышение

температуры прокаливания приводит к уменьшению интенсивности пиков, относящихся к V_2O_5 и $\beta Ca(PO_3)_2$, и к появлению $\beta VOPO_4$, к которому относятся пики: 5,18; 4,60; 3,48; 3,40; 3,18; 3,07; 2,97; 2,64; 2,21; 2,17; 1,98; 1,54; 1,53 Å [13]. Оксофосфат ванадия, вероятно, образует с избытком метафосфата кальция твердые растворы, что приводит к смещению межплоскостных расстояний (см. рис. 1, кривая 3). При молярном отношении $Ca(PO_3)_2 : V_2O_5 = 2:1$ в аналогичных условиях образуется смесь $I Ca_2P_2O_7$ и $\beta VOPO_4$. Продукт, полученный при 830° , состоит из смеси $Ca_2P_2O_7$ и неизвестной фазы (см. рис. 1, кривая 4). Чистый оксофосфат ванадия выше температуры его плавления 750° , частично диспропорционирует с отщеплением кислорода и образованием фосфата, содержащего V^{4+} и V^{5+} , состав которого отражается формулой $VPO_{(5-x)}$ [14].

Можно полагать, что неидентифицированной фазой является твердый раствор фосфатов V^{4+} и V^{5+} . Повышение температуры до 920° приводит к получению стеклообразного продукта с незначительным содержанием кристаллов $I Ca_2P_2O_7$ (кривая 5).

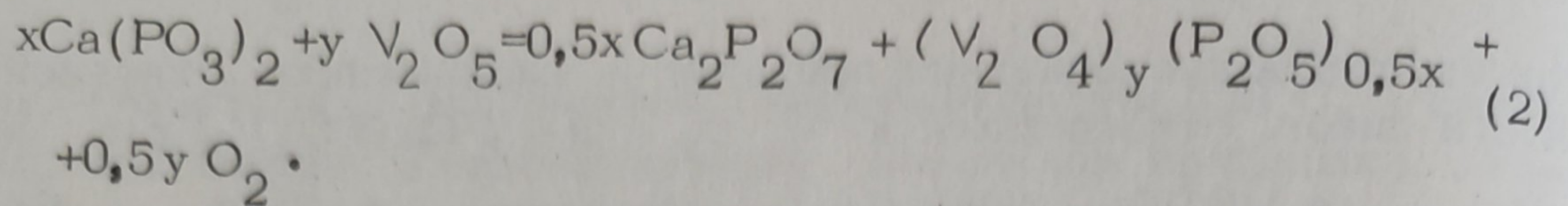
Значительный интерес представляют данные магнитных измерений. Магнитная восприимчивость исходных веществ и продуктов спекания при 350 и $550^\circ C$ мало отличается от нуля. Прокаливание при 830° приводит к возрастанию магнитной восприимчивости до $4,6 \cdot 10^{-6}$, а в продукте, полученном при 920° , она снижается до $2,9 \cdot 10^{-6}$ ед. СГСМ. Магнитная восприимчивость, вероятно, обусловлена присутствием соединений V^{4+} . Появление данных ионов установлено химическим анализом.

Все имеющиеся экспериментальные данные подтверждают, что взаимодействие V_2O_5 с $Ca(PO_3)_2$ начинается в твердом состоянии, первичными продуктами которого являются пирофосфат кальция и, наиболее вероятно, оксофосфат ванадия $VOPO_4$:



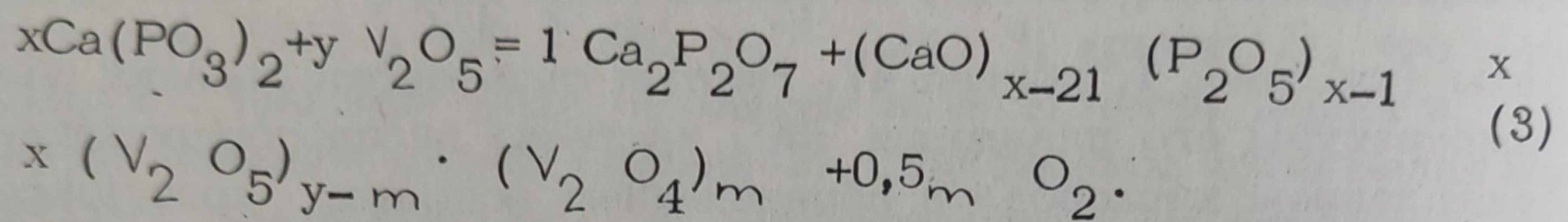
Смесь оксофосфата ванадия и метафосфата кальция плавится при $710^\circ C$ (рис. 2, кривая 5).

При температурах выше точки плавления смеси наблюдается появление соединений V^{4+} , например, по уравнению



Химическим анализом в продукте, полученном при 830° , найдено 1,8% V^{4+} , что свидетельствует о степени превращения по реакции (2), равной 22%. В случае прокаливании без доступа кислорода степень превращения может достигнуть 50%.

Повышение температуры до 920° ведет к образованию рентгеноаморфной стеклообразной фазы, в которой содержатся кристаллы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Процесс может быть описан уравнением



Стеклообразная фаза частично кристаллизуется при 690° и полностью расплавляется при 910°C .

Л и т е р а т у р а

1. Беруль С.И., Розанов И.А., Сизова Н.В. ЖНХ, 14, №7, 1882 (1969).
2. Вольфкович С.И., Кубасова Л.В., Козьмина М.Л. ДАН СССР, 190, №5, 1101 (1970).
3. Бергман А.Г., Семенякова Л.В. ЖНХ, 15, №8, 2287 (1970).
4. Бергман А.Г., Семенякова Л.В. Укр.хим.ж., 37, №1, 15 (1971).
5. Беруль С.И., Гришина Н.И. ЖНХ, 16, №11, 3160 (1971).
6. Беруль С.И., Сизова Н.В. ЖНХ, 17, №1, 242 (1972).
7. Greenblatt M., Banks E., Post B. Acta crystallogr., 23, №1, 166 (1967).
8. Соколова И.Д., Кривовязов Е.Л., Воскресенская Н.К. ЖНХ, 8, № 12, 2625 (1963).
9. Чечерников В.И. Магнитные измерения. М., 1969, с. 138.
10. Janakirama Rao Bh. J. Am. Ceram. Soc., 49, № 11, 605 (1966).
11. Полетаев Э. В., Кушников Ю.А., Шаламов А.Е., Тр. ин. хим. наук АН Каз. ССР. 16, 99 (1967).
12. ASTM X-Ray Powder Data File, Philadelphia (1967).
13. Bordes E., Courtine P. et Pannetier G. Ann. Chim 8, N2, 105 (1973).
14. Ladwig G.Z. anorgan. und allgem. chem. 338, N5-6, 266 (1965).