

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИМЕТАФОСФИМАТОВ ТИТАНА (IV) И ЦИРКОНИЯ (IV) ТЕРМОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. Н. Беляков, А. И. Боргун

Некоторые полимерные соли триметафосфимовой кислоты благодаря ряду ценных свойств, в частности высокой термостабильности, хорошей адгезии к стеклу и керамике, находят применение в качестве термостойких неорганических клеев, защитных покрытий, специальных стекол и др. [1, 2]. Характер процессов, протекающих при термообработке триметафосфиматов двух- и трехвалентных металлов, изучен в работах [3—6]. Аналогичные же сведения о триметафосфиматах четырехвалентных металлов в литературе отсутствуют. Целесообразно выяснить поведение таких соединений при нагревании в связи с возможностью использовать их в качестве термостойких материалов, способных функционировать в области температур 500—1000°.

В настоящей работе описаны результаты термогравиметрического исследования триметафосфиматов титана (IV) (ТМФТ) и циркония (IV) (ТМФЦ).

Триметафосфиматы титана (IV) и циркония (IV) получали по методике, аналогичной описанной в работах [1, 2]. В зависимости от состава реакционной смеси получены соединения с различным соотношением фосфор : металл (IV). Все приготовленные образцы были рентгеноаморфными, мелкодисперсными, пористыми, с удельной поверхностью 2—15 м<sup>2</sup>/г (по аргону).

Таблица 1

Состав образцов ТМФТ и ТМФЦ, эндо- и экзотермические эффекты, этапы потери массы при их нагревании

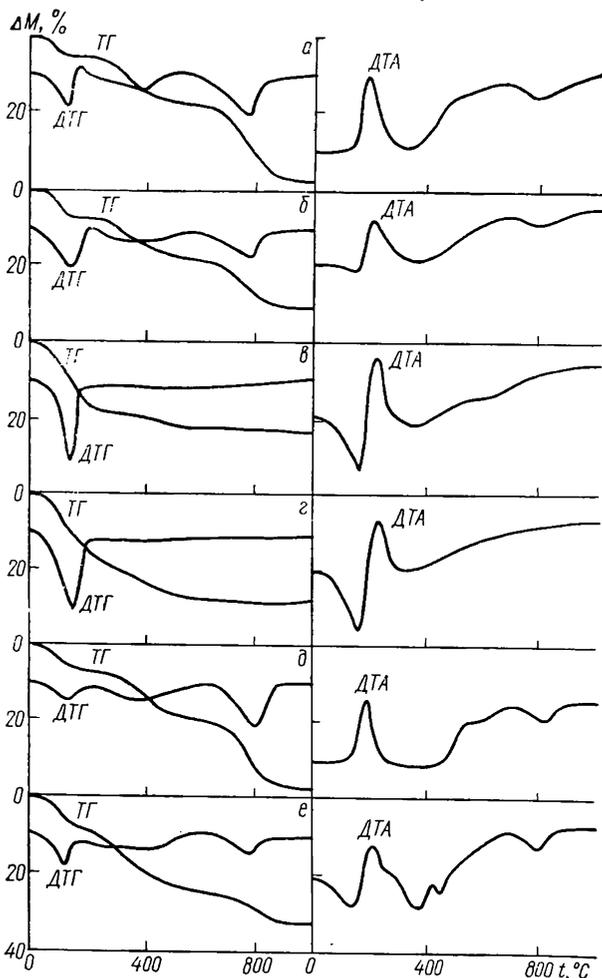
Соединение	P:N:M (IV) (моль)		Скорость нагрева, град/ мин	t, °C					$\Delta M_1$ (50— —200°)	$\Delta M_2$ (200— —600°)	$\Delta M_3$ (600— —850°)
	20°	1000°		— $\Delta H^1$	$\Delta H^1$	$\Delta H^2$	$\Delta H^3$	— $\Delta H^2$			
ТМФЦ-1	1:1:0,33	1:0:0,5	10	123	178	—	—	785	65	92	199
			5	120	172	359	390	742	52	114	163
			2,5	100	160	345	—	720	51	105	199
ТМФЦ-2	1:1:0,37	1:0:0,5	10	133	190	—	—	760	78	80	140
			10	142	200	—	—	—	150	48	32
ТМФЦ-3	1:1:0,46	1:0:0,5	10	153	205	—	—	—	165	90	8
ТМФЦ-4	1:1:0,48	1:0:0,5	10	120	170	—	515	780	44	135	183
ТМФТ-1	1:1:0,34	1:0:0,5	5	111	180	360	456	720	52	152	150
			10	130	200	427	510	750	67	167	83
ТМФТ-2	1:1:0,42	1:0:0,5	10	130	200	427	510	750	67	167	83

Термографические исследования проводили на приборе «Derivatograph-Q» фирмы MOM. Анализируемые образцы нагревали в корундовом тигле на воздухе при атмосферном давлении до 1000°. Эталонном сравнении служил Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Скорость нагрева составляла 10, 5 и 2,5 град/мин.

ИК-спектры исследуемых образцов снимали в таблетках с KBr на спектрофотометре «Specord IR-75» в диапазоне 2200—400 см<sup>-1</sup>. На рис. 1 приведены кривые ДТА, ДТГ и ТГ образцов, записанные при скорости нагрева 10 град/мин. Данные о составе образцов (в молях), этапах и величинах потери массы, о температуре эндо- и экзотермических эффектов представлены в табл. 1.

Термическая деструкция триметафосфиматов титана и циркония сопровождается тремя стадиями потери массы. Потеря массы образцами на первом этапе происходит в интервале температур 50—200° (максимальная скорость развития процесса при 120—150°), на втором —

при 200—600° и на третьем — при 600—850° (максимальная скорость развития процесса при 750—790°). В интервале температур 50—200° происходит выделение физически связанной воды [5, 6], сопровождающееся эндотермическим эффектом. Ее содержание зависит от природы и количества четырехвалентного металла в соединении. Для солей на основе циркония оно выше, чем для солей аналогичного состава на основе титана, что, по-видимому, связано с большим размером и большим координационным



числом атомов Zr (к. ч. = 8) по сравнению с атомами титана (к. ч. = 6) [7]. С увеличением содержания циркония и титана в образцах количество физически связанной воды также растет (рис. 2).

Различие в количестве выделяющейся на первом этапе воды отражено в величине площадей пиков на кривых ДТГ и ДТА. Отсутствие для образцов ТМФТ-1 и ТМФЦ-1 на кривых ДТА эндотермических эффектов (так же, как и их несимметричный вид для других образцов), по-видимому, связано с наложением двух процессов:

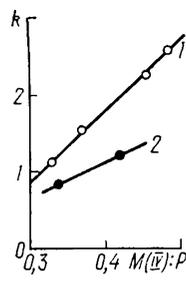


Рис. 1. Кривые ДТА, ДТГ и ТГ образцов ТМФЦ-1 (а), ТМФЦ-2 (б), ТМФЦ-3 (в), ТМФЦ-4 (г), ТМФТ-1 (д) и ТМФТ-2 (е).

Рис. 2. Зависимость содержания физически связанной воды  $k = n_{H_2O} / n_{Me(IV)}$  (ммоль/ммоль) от соотношения Me(IV): P в триметафосфиматах циркония (1) и титана (2).

выделением физически связанной воды (эндоэффект) и начинающимся при  $T \geq 160 \div 170^\circ$  процессом замещения атомов азота триметафосфиматных циклов на атомы кислорода (экзоэффект) \* [5].

Замещение атомов азота кольца, по-нашему мнению, уже при таких относительно низких температурах обусловлено возможностью реакции имидных группировок ТМФТ и ТМФЦ с молекулами воды по схеме



\* О протекании реакции замещения группировок NH триметафосфиматных циклов на более тяжелые атомы кислорода свидетельствует незначительное увеличение массы образцов в интервале температур 160—200°.

О реальности осуществления такого процесса свидетельствует тот факт, что при уменьшении скорости нагрева образцов с 10 до 5 и, особенно, до 2,5 град/мин, то есть в случае проведения всех реакций в более равновесных условиях физически связанная вода выделяется при меньших температурах и в более узком температурном интервале (80—140°). При этом на кривых ДТА образцов ТМФТ-1 и ТМФЦ-1 появляются пики эндотермического эффекта с минимумом при 100—120°, резко уменьшается интенсивность пиков экзотермического эффекта и исчезает подъем на кривых ТГ в области температур 160—220°

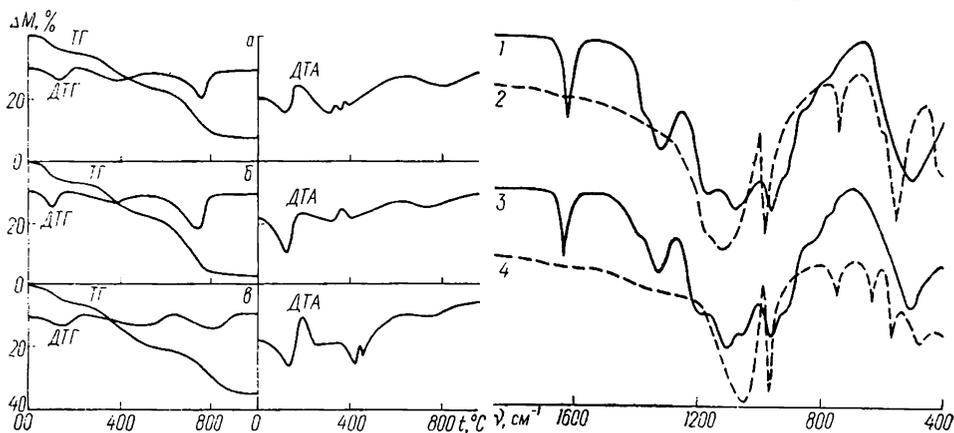
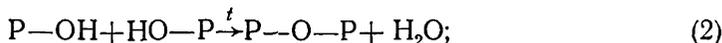


Рис. 3. Кривые ДТА, ДТГ, ТГ образцов ТМФЦ-1, снятые при скорости нагрева 5 (а) и 2,5 град/мин (б), и ТМФТ-1, снятые при скорости нагрева 5 град/мин (в).

Рис. 4. ИК-спектры образцов ТМФЦ-1 (1, 2) и ТМФТ-1 (3, 4) воздушно-сухих (1, 3) и прокаленных при 1000° (2, 4).

(рис. 3), что может быть связано с частичным или полным прекращением реакции по схеме (1).

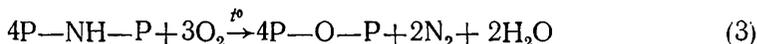
В интервале температур 200—600° в матрице исследуемых соединений происходит конденсация свободных Р—ОН-группировок ТМФТ и ТМФЦ (эндотермическая реакция), сопровождающаяся выделением конституционной воды и образованием пирофосфатных групп, согласно схеме [6]



завершается процесс замещения атомов азота триметафосфиматных циклов на атомы кислорода (экзотермическая реакция) [5, 6]: начинается разрушение циклической структуры ТМФТ и ТМФЦ (эндотермическая реакция).

Потеря веса на втором этапе для триметафосфиматов титана больше, чем для триметафосфиматов циркония. Конденсация функциональных группировок Р—ОН образцов ТМФТ и ТМФЦ происходит в широком интервале температур (~200—500°), что характерно для фосфорсодержащих неорганических полимеров аморфного строения [8] и связано с энергетической неоднородностью группировок. Образование пирофосфатных групп сопровождается уменьшением объема пор образцов ТМФТ и ТМФЦ и уменьшением их удельной поверхности в 3—10 раз (ср. с [9]).

Процесс замещения атомов азота триметафосфиматных циклов может происходить по двум механизмам [5, 6]: окислительно-восстановительному по схеме



либо в результате взаимодействия имидных группировок ТМФТ и ТМФЦ с молекулами воды по схеме (1).

Поскольку нагревание триметафосфиматов титана и циркония происходит на воздухе, то теоретически реакция возможна по обоим ме-

ханизм. Однако, учитывая литературные данные [3, 5], а также тот факт, что в данном интервале температур непрерывно выделяется конституционная вода, замещение по схеме (1) представляется более вероятным.

Несимметричный вид кривых ДТА исследуемых образцов в области температур 200—600° и отсутствие на них выраженных эндо- и экзотермических эффектов связаны с наложением одновременно протекающих описанных выше процессов. При уменьшении скорости нагрева образцов на кривых ДТА проявляется экзотермический эффект с максимумом при 345—350° (рис. 3).

Таблица 2

Значения энергии активации и порядка реакции процессов термического разложения образцов ТМФТ и ТМФЦ

Соединение	Скорость нагрева, град/мин	$t$ , °C	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	$n$	
ТМФЦ-1	10	60—200	74,8	0,25	
		600—850	236,5	0,85	
	5	60—200	57,3	0,41	
		600—850	194,4	0,14	
		2,5	60—200	52,2	0,75
			600—850	173,9	0,05
ТМФЦ-2	10	60—200	66,9	0,47	
		600—850	215,3	0,75	
ТМФЦ-3	10	60—200	66,5	0,72	
ТМФЦ-4	10	60—200	66,1	1,00	
ТМФТ-1	10	60—200	58,1	0,75	
		600—850	191,0	0,14	
	5	60—200	52,7	0,85	
		600—850	180,6	0,25	
ТМФТ-2	10	60—200	57,7	0,70	
		600—850	178,9	0,45	

Потеря массы образцами ТМФТ и ТМФЦ при 600—850°, сопровождающаяся эндотермическим эффектом, обусловлена, по-видимому, термической деструкцией соединений с выделением  $P_2O_5$  [10] и образованием в качестве конечного продукта соответственно пирофосфатов титана и циркония, о чем свидетельствуют данные химического анализа (см. табл. 1) и ИК-спектроскопии. Действительно, из приведенных на рис. 4 ИК-спектров триметафосфиматов титана и циркония видно, что у термообработанных при 1000° образцов отсутствуют полосы поглощения, характерные для триметафосфиматных систем:  $\delta_{NH} = 1320—1370 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{P-NH-P} = 780—805; 920—970 \text{ см}^{-1}$ , но появляются интенсивные полосы поглощения при  $950—970 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями группировок  $P-O-P$  в пирофосфатных системах [8, 11].

Количество выделяющегося пентаоксида фосфора зависит от состава образцов. С увеличением содержания в соединении четырехвалентного металла потеря массы в результате выделения  $P_2O_5$  уменьшается (см. табл. 1).

Для получения сравнительной количественной характеристики процессов термической деструкции образцов ТМФТ и ТМФЦ из дериватограмм методами формальной кинетики были определены кажущаяся энергия активации  $E_{\text{акт}}$  и порядок реакции  $n$  для стадий выделения физически связанной воды и разложения образующихся продуктов термообработки (табл. 2). Величины  $E_{\text{акт}}$  рассчитывали графически по методу Хоровитца — Мецгера [12, 13], используя интегральную формулу для случая дробного порядка реакции:

$$1 - c^{1-n} = (1 - n) \cdot e^{\frac{E\theta}{RT^2}}$$

где  $c$  — доля вещества, разложившегося ко времени  $\tau$ ;  $n$  — порядок реакции;  $E$  — кажущаяся энергия активации, кДж/моль;  $R$  — газовая постоянная;  $T_s$  — температура максимального развития процесса,  $K$ , то есть температура, соответствующая точке минимума на кривой ДТГ;  $\Theta$  — разность между температурой в данный момент времени и температурой максимального развития процесса,  $K$ .

Порядок реакции находили из уравнения  $c_s = n \frac{1}{1-n}$ , где  $c_s$  — доля вещества, разложившегося или выделившегося при температуре  $T_s$ . Из анализа полученных данных следует, что выделение физически связанной воды протекает по реакции первого порядка. Это свидетельствует о том, что при обезвоживании образцов лимитирующей стадией процесса является диффузия воды в порах и каналах ТМФТ и ТМФЦ. На диффузионный характер процесса также указывают и относительно невысокие значения  $E_{\text{акт}}$  (50–70 кДж/моль). При сравнении полученных величин  $E_{\text{акт}}$  и  $n$  с аналогичными данными, найденными при изучении закономерностей выделения координационной воды другими гидратированными соединениями на основе металлов IV группы [14], было установлено их соответствие по величине и последовательности изменения в ряду элементов. Если принять во внимание линейную зависимость между содержанием физически связанной воды и количеством четырехвалентного металла в ТМФТ и ТМФЦ, то логично предположить, что вода находится в координационной сфере металла. Энергия активации процесса разложения ТМФТ и ТМФЦ, сопровождающаяся выделением  $P_2O_5$ , составляет  $\sim 170$ – $240$  кДж/моль, что свидетельствует о высокой устойчивости этих соединений. Устойчивость триметафосфиматов циркония выше, чем триметафосфиматов титана, на что указывают соответствующие им более высокие значения  $E_{\text{акт}}$ .

Анализируя полученные данные, мы установили, что при уменьшении скорости нагрева образцов значение  $E_{\text{акт}}$  уменьшается (на  $\sim 10$ – $60$  кДж/моль), а порядок реакции изменяется с первого до нулевого. Такой характер изменения величин  $E_{\text{акт}}$  и  $n$  объясняется изменением их пористой структуры при нагревании. Действительно, из литературных данных известно [9, 15], что при нагревании аморфных фосфорсодержащих неорганических полимеров свыше  $180$ – $200^\circ$  происходит спекание образцов вследствие конденсации группировок  $P-OH$  по схеме (2). Аналогичная картина наблюдается и при нагревании триметафосфиматов титана и циркония, в результате чего образцы, прокаленные при  $\sim 500^\circ$ , становятся практически непористыми. Так как при термографическом исследовании нагревание происходит в изотермическом режиме, то степень спекания пористой структуры образцов обратно пропорциональна скорости нагрева. Учитывая это, первый порядок реакции для образцов ТМФЦ-1 и ТМФЦ-2 (скорость нагрева  $10$  град/мин) можно объяснить тем, что в данном случае лимитирующей стадией процесса является не термическая диссоциация, а диффузия выделяющихся молекул  $P_2O_5$  в порах продукта. Уменьшая скорость нагрева, мы получаем менее пористый материал, в результате чего влияние диффузии оказывается меньше, лимитирующей стадией процесса становится разложение продукта и порядок реакции стремится к нулю. Аналогичным образом объясняют и различия в величинах  $E_{\text{акт}}$ , которые, по-видимому, складываются из двух составляющих:  $E_{\text{акт}}$  процесса разложения соединения и процесса диффузии молекул  $P_2O_5$ .

Таким образом, в результате проведенных термографических исследований изучен характер и дана интерпретация превращений, происходящих при нагревании в матрице соединений на основе триметафосфиматов титана (IV) и циркония (IV).

1. А. с. 295783 (СССР). Способ получения неорганических фосфорсодержащих полимеров / А. Ф. Николаев, Н. А. Дрейман, Т. А. Зырянова.—Опублик. в Б. И., 1971, № 8.

2. *Полимерные соли трехвалентных металлов и триметафосфимовой кислоты / В. М. Гуляев, А. Н. Афанасьева, В. М. Бондаренко, А. Ф. Николаев.*— В кн.: Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л.: Химия, 1977, с. 29—33.
3. *Kajiwara M., Saito H.* Phosphonitric chloride. 33. Cyclomatrix phosphazene polymers formed from hexachlorocyclotriphosphazene and metal acetates.— *Polimer*, 1976, 17, N 4, p. 319—320.
4. *Триметафосфиматы некоторых двухвалентных d-элементов / И. А. Розанов, Л. Я. Медведева, Э. Н. Береснев и др.*— *Журн. неорган. химии*, 1981, 26, № 3, с. 668—676.
5. *Розанов И. А., Медведева Л. Я., Береснев Э. Н.* О триметафосфиматах хрома.— *Координац. химия*, 1976, 2, № 11, с. 1471—1476.
6. *Триметафосфиматы меди / И. А. Розанов, Л. Я. Медведева, Э. Н. Береснев, В. И. Сокол.*— Там же, 1978, 4, № 5, с. 684—687.
7. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия.— М.: Мир, 1972.—Т. 2. 870 с.
8. *Vesely V., Pekarek V.* A study of sorption on zirconyl phosphate at elevated temperatures.— *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1964, 26, N 10, p. 1759—1761.
9. *Бортун А. И., Беляков В. Н., Стрелко В. В.* Изменение структурно-сорбционных свойств солевых форм аморфного фосфата циркония в результате термообработки.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1979, № 7, с. 75—78.
10. *Черноруков Н. Г., Егоров Н. П., Куцелин В. Ф.* О кристаллическом фосфате ниобия состава  $NbOPO_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 5H_2O$  и продуктах его термораспада.— *Журн. неорган. химии*, 1979, 24, № 7, с. 1782—1785.
11. *Корбридж Д.* Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии.— М.: Мир, 1982.— 680 с.
12. *Horowitz H., Melzger G.* A new analysis of thermogravimetric traces.— *Analyt. Chem.*, 1963, 35, N 10, p. 1464—1468.
13. *Мещерякова Т. В., Топор Н. Д.* Определение термической устойчивости твердых неорганических соединений и минералов термогравиметрическим методом.— *Вестн. МГУ*, 1967, № 3, с. 73—78.
14. *Ерохина О. И., Прозоровская Э. Н., Спицын В. И.* Изучение кинетики и термодинамики процессов дегидратации гидратов оксинитратов циркония и гафния.— *Журн. неорган. химии*, 1979, 24, № 4, с. 903—907.
15. *Комаров В. Д., Тикавый В. Ф.* Физико-химические свойства фосфата циркония.— *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1971, 14, № 5, с. 651—655.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила  
25.01.83

УДК 546.89

## РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

А. И. Самчук, Е. Н. Дорофей, А. М. Калининченко

Известно, что при выветривании горных пород некоторая часть циркония выносится из породообразующих минералов и поступает в природные растворы. Содержание циркония в континентальных и морских водах составляет  $3 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-5}$  г/т соответственно [1—3]. Для выяснения условий миграции и форм переноса циркония необходимы данные по константам образования и растворимости различных его соединений. В литературе имеются сведения о комплексообразовании циркония с фторид-, нитрат-, сульфат-ионами и органическими кислотами [4]. Важную роль в миграции циркония играют карбонатные комплексы. Однако, как и для других высоковалентных элементов, почти отсутствуют данные о прочности соединений, то есть о количественных характеристиках равновесий комплексообразования циркония с карбонат- и бикарбонат-ионами.

В данной статье изложены результаты исследования растворимости гидроксида циркония с бикарбонат-ионами в широком интервале концентраций. Изучено также комплексообразование циркония методом растворимости. В эксперименте использовали хлорид цирконила, гидроксид циркония, гидроксид аммония, перхлорат натрия марки «х. ч.». Все растворы готовили на бидистиллированной воде, предварительно освобожденной от  $CO_2$  кипячением. Измерения проводили на ФЭК-60, РЯ-23-01, рН-121 и электрофоретической установке.