

УДК 541.183

Термические превращения кислородных соединений фосфора на поверхности пирогенного кремнезема

В. М. Богатырев

Институт химии поверхности НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина

Методами ИК-спектроскопии и ТПД масс-спектрометрии рассмотрены термические превращения поверхностных химических соединений, образованных кислородными соединениями фосфора на кремнеземе. Установлено различие в протекании термических превращений фосфорной и фосфористой кислот на поверхности пирогенного кремнезема. Показано полное связывание фосфорной кислоты с поверхностью в ходе термовакуумирования. Постадийное протекание окислительно-восстановительных реакций диспропорционирования в образцах с фосфористой кислотой сопровождается выделением молекулярного фосфора. Обнаруженные две стадии выделения Р4 могут быть объяснены протеканием диспропорционирования фосфора непосредственно в монослое и в слоях более отдаленных от кремнеземной поверхности.

Детальное рассмотрение термических превращений поверхностных химических соединений, образованных кислородными соединениями фосфора на кремнеземе, связано с интересом к особенностям химических процессов, протекающих в слоях молекулярной толщины. Эти процессы могут представлять и прикладной интерес, поскольку системы от “фосфорной кислоты на силикагеле” до силикофосфатов являются катализаторами полимеризации, сополимеризации, изомеризации и важными промышленными катализаторами гидратации олефинов [1].

Хемосорбированные кислоты фосфора на поверхности пирогенного кремнезема получены методом парофазного модифицирования трихлоридом и оксихлоридом фосфора [2–4]. Фосфористая кислота образуется в результате взаимодействия с PCl_3 , а фосфорная кислота – с POCl_3 . В результате химического модифицирования пирогенного кремнезема хлоридами фосфора, последующего гидролиза парами воды и термообработки для удаления газообразных продуктов реакции на поверхности SiO_2 образуются поверхностные кислородные соединения фосфора. Известно [5] отличие в поведении фосфорной и фосфористой кислоты при нагревании, а также существенное влияние условий проведения процесса на направление

термодеструкции H_3PO_3 . В данной работе изучены особенности термических превращений поверхностных кислородных соединений фосфора, полученных хемосорбцией PCl_3 и POCl_3 на пирогенном кремнеземе.

В качестве пирогенного кремнезема использован аэросил марки А-300. Кремнезем модифицировали трихлоридом фосфора в присутствии паров воды при температуре 130 °С [3]. Реакцию с оксихлоридом фосфора проводили при 300 °С последовательной обработкой кремнезема парами POCl_3 и воды [4]. Продукты реакции удаляли вакуумированием при температуре реакции.

Термические процессы на поверхности образцов в условиях вакуума контролировали по строению поверхностных соединений методом ИК-спектроскопии на приборах UR-20 и ИКС-29, а также по летучим продуктам реакций методом температурно-программируемой десорбционной (ТПД) масс-спектрометрии с использованием прибора МИ-1201 по методике, описанной в [6].

Методом ИК-спектроскопии исследовали термодеструкцию в ходе ступенчатого повышения температуры. Прессованную пластинку кремнезема массой 15–18 мг/см², закрепленную в держатель, помещали в кварцевую кювету с окошками из CaF_2 . На каждой температурной

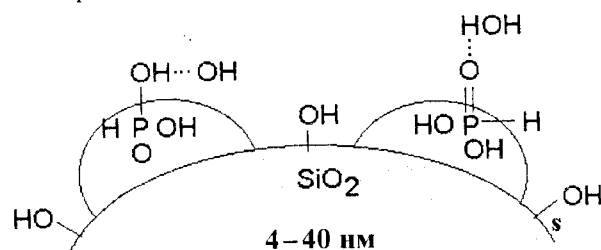
стадии образец вакуумировали (0,2–1 Па) в течение 15–20 мин, затем охлаждали и проводили спектральные измерения. Изучали образцы, модифицированные PCl_3 с содержанием фосфора от 1,4 до 5,5 % и обработанные POCl_3 с 2,4 % Р.

Перед обсуждением полученных результатов следует более детально представить строение модифицирующего покрытия на фосфорсодержащем кремнеземе. В [7] на основании ИК-спектроскопических данных и результатов электронной микроскопии предложена схема формирования структур из соединений фосфора и других элементов (В, Sn, Ge) на поверхности SiO_2 . Вначале в результате реакции с хлоридами элементов на поверхности образуется хемосорбированный монослой групп $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{ЭCl}_n$. Затем при контакте с парами воды происходит гидролиз всех связей $\text{Э}-\text{Cl}$ до $\text{Э}-\text{OH}$ и части связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Э}$ до $\text{Si}-\text{OH}$ и $\text{Э}-\text{OH}$. Молекулы образованных гидроксосоединений, освобожденные от ковалентной связи с твердой поверхностью, собираются в островковые образования (кластеры). В этом случае первично полученное реальное монослойное покрытие преобразуется в кластерные полислойные образования, между которыми находится исходная поверхность кремнезема.

Для пирогенного кремнезема, модифицированного PCl_3 , описанные процессы можно представить в следующем порядке. После взаимодействия реагента с силанольными группами в эквимолекулярном количестве с образованием монослоя под дальнейшим действием паров воды происходит гидролиз оставшихся связей $\text{P}-\text{Cl}$ и некоторой части связей $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$. Образовавшиеся молекулы фосфористой кислоты перемещаются на соседние участки с хемосорбированными фрагментами кислоты, образуя локальные образования ассоциированных молекул в виде полислойных кластеров. Размеры таких кластеров в значительной степени зависят от содержания фосфора на поверхности, количества сорбированной влаги, состояния модифицирующего покрытия и геометрии поверхности.

Повышенная способность фосфорсодержащего кремнезема к сорбции паров воды хорошо известна [8]; она объясняется преимущественным образованием водородных связей с группами более кислыми, чем силанольные [9, 10]. Оценка соотношения Р и H_2O показала, что для исследуемых в данной работе образцов с содержанием фосфора от 1,4 % ($1,7 \text{ мкмоль/м}^2$) до 5,5 % ($7,4 \text{ мкмоль/м}^2$) и количеством адсорбированной воды от 6 до 20 % состав гидратной обо-

лочки частиц SiO_2 можно условно сравнить с 20–60 %-ным раствором фосфористой кислоты (или фосфорной при модифицировании POCl_3). Такой взгляд на состав гидратированной поверхности хорошо согласуется с выводом о диссоциированном состоянии групп $\text{PO}-\text{H}$ в адсорбционном слое фосфорсодержащего кремнезема, сделанном в [11] на основании изучения его электрофизических характеристик. Строение поверхностных кластеров можно представить схемой



Имеющиеся литературные и экспериментальные данные позволяют дать достаточно многообразную оценку в отношении строения таких поверхностных структур. С одной стороны, отмечается возможность гидролитического разрушения связей $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ [12], а с другой – устойчивость некоторой части силикофосфатных структур на поверхности фосфорсодержащего силикагеля к воде и водному раствору серной кислоты [13].

На рис. 1 представлены характерные ИК-спектры фосфорсодержащих пирогенных крем-

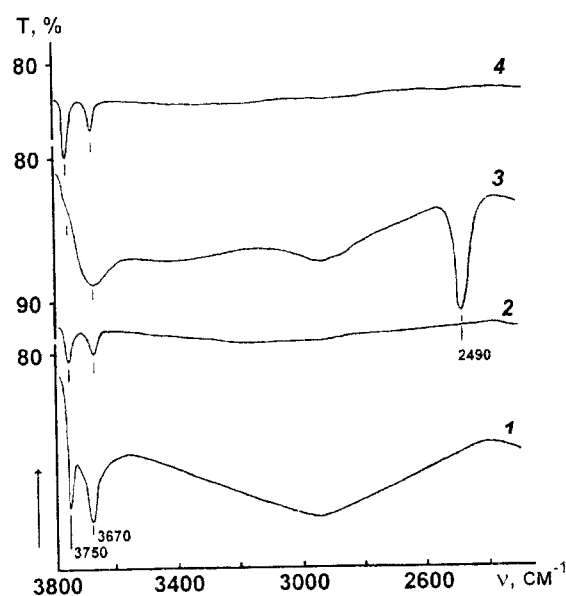


Рис. 1. ИК-спектры фосфорсодержащего кремнезема: 1 – аэросил А-300 после реакции с парами POCl_3 при 310 °С и гидролиза парами воды; 2 – последующее термовакуумирование при 610 °С, 1,5 ч; 3 – аэросил А-300 после реакции с PCl_3 при 220 °С и гидролиза парами воды; 4 – последующее термовакуумирование при 600 °С, 1 ч.

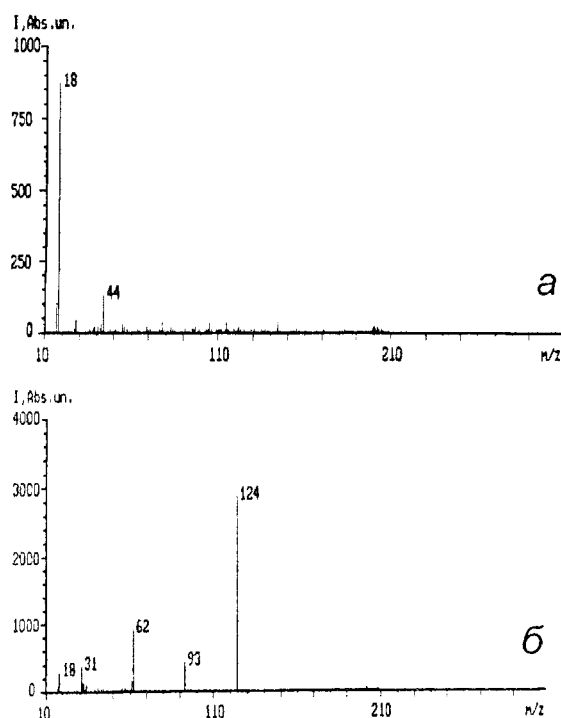


Рис. 2. Масс-спектры фосфорсодержащих кремнезёмов: а) модифицированный POCl_3 , десорбция при 458°C ; б) модифицированный PCl_3 , десорбция при 461°C .

неземов. В тетраэдрической молекуле фосфористой кислоты атом фосфора связан с тремя атомами кислорода и атомом водорода. Полоса поглощения при 2490 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям связи P—H в продуктах гидролиза PCl_3 на поверхности кремнезёма [2, 14]. После термовакуумирования выше 600°C ИК-спектры образцов, модифицированных PCl_3 и POCl_3 , становятся практически одинаковыми. Наблюдается полное отсутствие различных форм сорбированной воды и остаточные количества групп PO—H (3670 см^{-1}) и SiO—H (3750 см^{-1}).

Наиболее значительный эффект, обнаруженный в масс-спектрах (рис. 2), состоит в синхронном выделении фрагментов 31, 62, 93 и 124 а.е.м., что однозначно свидетельствует о присутствии в летучих продуктах молекулярного фосфора P_4 и продуктов его разложения. Этот процесс деструкции поверхностных производных фосфористой кислоты протекает в две стадии в температурных интервалах $300\text{--}600$ и $600\text{--}900^\circ\text{C}$ (рис. 3) [15]. Как видно, общее содержание фосфора в образце влияет на протекание процесса деструкции по различным стадиям выделения молекулярного фосфора. Наблюдается уменьшение и даже полное отсутствие выделения фосфора в первом темпера-

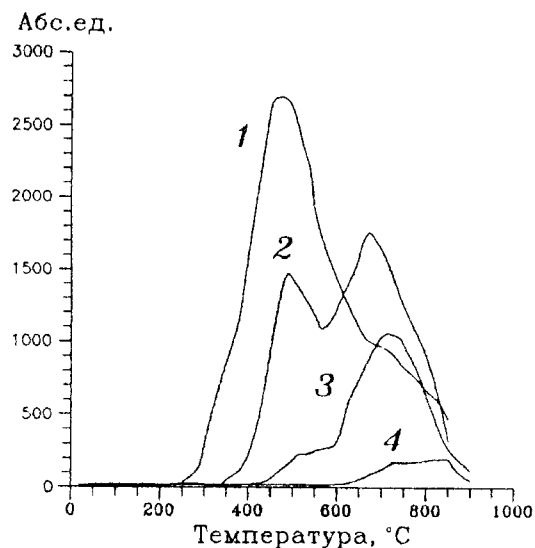


Рис. 3. Термодесорбция молекулярного фосфора P_4 (124 m/z) с поверхности пирогенного кремнезёма с содержанием фосфора, % мас.: 1 — 5,5; 2 — 3,2; 3 — 2,6; 4 — 1,4.

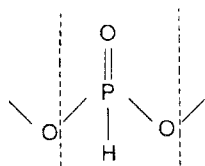
турном интервале, когда содержание фрагментов фосфористой кислоты на поверхности кремнезёма приближается к монослою и менее его.

Известно [5], что в зависимости от условий разложения фосфористой кислоты может происходить изменение степени окисления фосфора с преимущественным образованием H_3PO_4 или PH_3 . В отдельных случаях наблюдали присутствие красного фосфора [16]. Обнаруженное поэтапное выделение молекулярного фосфора указывает на принципиальные отличия в схеме термоллиза фосфористой кислоты в индивидуальном состоянии и сорбированной на поверхности кремнезёма.

Представление о реальном состоянии поверхности фосфорсодержащего кремнезёма в виде гидратированных кислот фосфора предполагает, что термическая обработка, вызывающая удаление физически сорбированной воды, приводит к повышению концентрации фосфорных кислот в гидратной оболочке кремнезёмной частицы. При этом могут протекать процессы, характерные для термоллиза фосфорных кислот.

В ходе термической дегидратации фосфорной кислоты H_3PO_4 происходит ее преобразование. Так 100 %-ная фосфорная кислота содержит до 12,7 % пирроформы [17]. При 150°C и давлении паров воды ниже 3–5 мм рт. ст. в ортофосфорной кислоте появляется метафосфорная кислота, а при 180 мм рт. ст. — пиррофосфорная [16]. При температурах $200\text{--}350^\circ\text{C}$

образуются полифосфорные кислоты: линейные и кольцевые полимерные структуры с элементарным звеном $-(O)P(OH)O-$, а также ультрафосфаты с разветвленным строением. Мало известно о полимерных формах фосфористой кислоты. Сообщалось [18] о получении длинноцепочечных или кольцевых структур с элементарным звеном



в промежуточных продуктах при гидролизе P_4O_6 , которые можно рассматривать, как конденсированные формы фосфористой кислоты.

Ортофосфорная кислота является одним из немногих реагентов, которые при повышенных температурах оказывают сильное коррозирующее действие на кварцевое стекло. В [18] приведен обзор литературы по взаимодействию диоксида кремния и поликремниевых кислот с орто-, мета- и пиррофосфорной кислотами. Растворением силикагеля в фосфорной кислоте при температурах 300–900 °C получены ортофосфат кремния $Si_3(PO_4)_4$ и пиррофосфат кремния SiP_2O_7 . В зависимости от условий проведения процесса модифицирования и гидролиза на поверхности кремнезема могут быть получены фосфорокислые структуры различного строения, включающие силикофосфатные группы $SiOP$, адсорбционные комплексы кислот фосфора, ассоциаты кислот фосфора и конденсированные структуры с группами POP .

Для детализации процессов, протекающих в первом температурном интервале выделения мо-

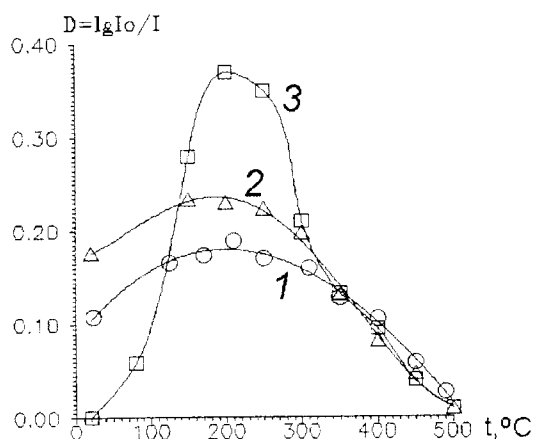


Рис. 4. Изменение оптической плотности полосы поглощения при 2490 см^{-1} (ν_{P-H}) от температуры вакуумирования образцов модифицированного кремнезема с содержанием фосфора, % мас.: 1 – 2,1; 2 – 3,5; 3 – 5,5.

лекулярного фосфора методом ИК-спектроскопии была изучена концентрационная зависимость термических превращений производных фосфористой кислоты на SiO_2 . На рис. 4 приведена температурная зависимость интенсивности оптической плотности D полосы поглощения валентных колебаний связи $P-H$ для образцов с различным содержанием фосфора. Характер изменения кривых во всем температурном интервале одинаков. Однако до 300 °C наблюдаются существенные различия в величинах D_{P-H} , коррелирующие с содержанием фосфора в образцах. С повышением температуры термолиза кривые для всех образцов практически полностью совпадают.

Повышение D_{P-H} при нагревании до 150–180 °C связано с удалением физически сорбированной воды и разрушением большого количества водородных связей с поверхностными соединениями модифицированного кремнезема. Выше 200–250 °C начинаются деструктивные процессы фосфоргидрильных групп. Дифференцированием кривых температурной зависимости установлено, что в фосфорсодержащих кремнеземах температура максимальной скорости разрушения групп $P-H$ различна и составляет, соответственно, 280, 335 и 430 °C для образцов с содержанием фосфора 5,5, 3,1 и 2,1 %. Деструкция фосфористой кислоты в виде индивидуального соединения протекает с максимальной скоростью при 250–275 °C [17]. Различное содержание фосфора в образцах соответствует заполнению поверхности исходного кремнезема от моно слоя и выше. Можно представить, что более отдаленные от кремнеземной поверхности слои сорбированной фосфористой кислоты (более 5,5 % P) в процессе термодеструкции ведут себя аналогично индивидуальному соединению.

Практически полное наложение кривых в интервале 350–500 °C свидетельствует о наличии в протекающем процессе фактора, единого для всех образцов. Таким фактором, по-видимому, служит поверхность исходного кремнезема, использованного для модифицирования. Уменьшение массы SiO_2 в образце с возрастанием количества фосфора компенсировали соответствующим увеличением массы прессованной пластинки кремнезема. Этим уравнивалось количество SiO_2 в луче ИК-спектрометра при исследовании различных образцов.

К группам PH , деградирующим при 350 °C и выше, следует отнести фрагменты соединения фосфора, непосредственно связанные с поверх-

ностью SiO_2 . По-видимому, более высокая температура термолитического хемосорбирования соединений, находящихся в монослое, связана с ограничением их молекулярной подвижности.

Оценку возможных процессов, протекающих в ходе термолитического хемосорбирования, проводили по продуктам реакции, выделяющимся в газовую фазу. Эксперименты с образцами, содержащими поверхностные фрагменты фосфорной кислоты, показали полное отсутствие выделения молекулярного фосфора в ходе термовакуумирования (см. рис. 2). Аналогичные результаты получены при исследовании контрольных образцов, модифицированных трихлоридом фосфора, которые, однако, были предварительно окислены на воздухе нагреванием при 370°C в течение 3 ч. Эти эксперименты подтвердили, что присутствие на поверхности кремнезема фосфора в степени окисления (+5) не приводит к образованию молекулярного фосфора в процессе термовакуумирования.

Масс-спектрометрические данные по температурно-программируемой десорбции образцов, модифицированных оксихлоридом фосфора, свидетельствуют о выделении воды (18 а.е.м.) с максимумом при 170°C . Аналогичный характер выделения воды наблюдался и в образцах, модифицированных трихлоридом фосфора [19].

Кроме молекулярного фосфора, наблюдается незначительное количество фосфина (34 а.е.м.), составляющее около 5 % мол. от P_4 (124 а.е.м.). Образование фосфина происходит в интервале $300\text{--}450^\circ\text{C}$ (рис. 5) и только в образцах, количество фосфора в которых более одного монослоя.

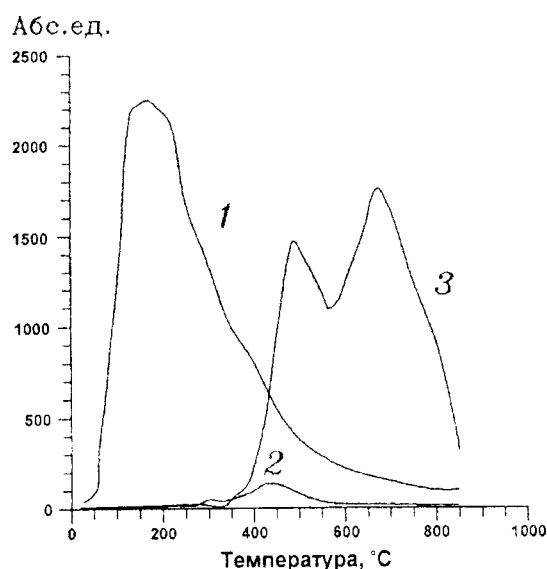
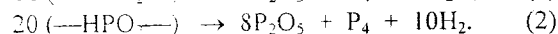
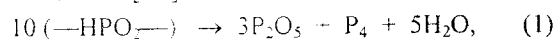


Рис. 5. Термограмма фосфорсодержащего пирогенного кремнезема с содержанием фосфора 3,2 %: 1 — H_2O (m/z 18); 2 — PH_3 (m/z 34); 3 — P_4 (m/z 124).

Наблюдающееся выделение паров воды в процессе ТПД образцов с фосфорной кислотой можно объяснить как удалением различных форм сорбированной воды, так и конденсационными процессами между гидроксильными группами у атомов фосфора и кремния с образованием групп PO_2 , SiOP и выделением молекул воды [19]. По-видимому, оба эти процесса происходят одновременно. Возможно также образование групп SiOP за счет расщепления силоксановых связей Si—O—Si с последующим присоединением молекулы фосфорной кислоты [20], что не сопровождается выделением летучих продуктов реакции. В отличие от результатов, приведенных в работе [21], в нашем эксперименте не обнаружены летучие оксиды фосфора. Это позволяет предположить, что поверхность кремнезема полностью хемосорбировала фосфорную кислоту и продукты ее пиролиза в процессе термовакуумирования.

Как видно из приведенных данных, термовакуумирование образцов кремнезема с фосфористой кислотой протекает иначе, чем с фосфорной кислотой. В отличие от приведенной в [5, 16] реакции термолитического безводной фосфористой кислоты с выделением фосфина, термовакуумирование фосфористой кислоты на поверхности кремнезема сопровождается преимущественным выделением молекулярного фосфора P_4 . Протекание термолитического процесса можно представить следующим образом. На первом этапе нагревания в вакууме до 300°C происходит удаление воды, сорбированной на поверхности кремнезема и выделяющейся в процессе конденсации. При этом образуются поверхностные полигидрофосфорильные структуры с элементарным звеном —OPH(O)— и группы SiOP . Протекание этих конденсационных процессов сопровождается деформацией поверхностных полислоистых кластеров при миграции атомов фосфора для образования связей Si—O—P . Одновременно выше 250°C начинается процесс диспропорционирования фосфора P(+3) с изменением степени окисления до P(–3) и P(+5) , что сопровождается началом выделения небольших количеств фосфина PH_3 . Однако после 300°C начинается интенсивное выделение молекулярного фосфора в результате диспропорционирования P(+3) до P(0) и P(+5) .

Описать это превращение можно различными реакциями [21]:



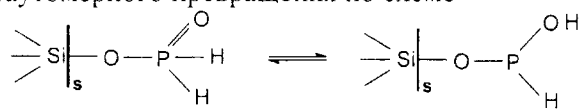
Первая схема экспериментально не подтверждается. Чувствительность аппаратуры позволяет регистрировать не менее 0,1 % выделяющегося соединения с 18 а.е.м. Но синхронизированного выделения воды в количестве, необходимом для протекания реакции (1), не наблюдалось. К сожалению, особенности выполнения масс-спектрометрического эксперимента не позволяли регистрировать выделение водорода.

Во втором высокотемпературном интервале выделение молекулярного фосфора происходит в отсутствие гидрофосфорильных групп, которые к этому моменту полностью разрушены. Это позволяет предположить существование стабильных поверхностных соединений фосфора со степенью окисления (+3), которые диспропорционируют при температурах 600–900 °С.

Наблюдаемые явления можно объяснить протеканием ряда процессов, к которым приводят термические преобразования в моно- и полислоях модифицирующего покрытия. Термодеструкция монослоя соответствует выделению молекулярного фосфора в температурном интервале 600–900 °С (высокотемпературная стадия), а термодеструкция полислоев ответственна за выделение P_4 при 300–600 °С (низкотемпературная стадия).

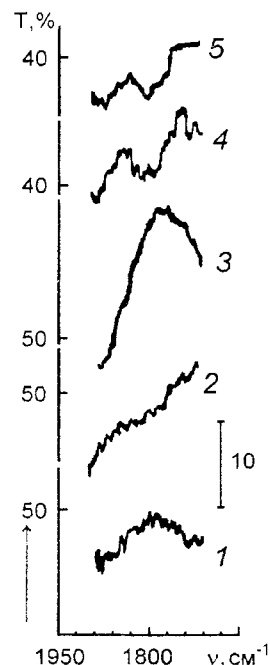
Можно предположить, что диспропорционирование $P(3+)$ в $P(5+)$ и $P(0)$ протекает через стадию образования $P(1+)$. Известно [22], что водород у атома фосфора в фосфористой кислоте не способен к быстрому обмену с дейтерием при контакте с D_2O . Однако этот процесс протекает в фосфорноватистой кислоте H_3PO_2 , где фосфор имеет степень окисления $P(1+)$, промежуточную между фосфористой кислотой $P(3+)$ и молекулярным фосфором $P(0)$.

Если принять такую схему диспропорционирования хемосорбированной фосфористой кислоты, то поверхностные фрагменты фосфорноватистой кислоты могут быть обнаружены методом Н–D-обмена в случае протекания таутомерного превращения по схеме



Известно [4], что полоса поглощения связей $P—D$ в дейтерированных поверхностных соединениях фосфористой кислоты находится в области 1820 см^{-1} . Адсорбция паров D_2O на поверхности исходного образца фосфорсодержа-

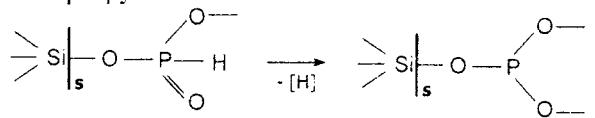
Рис. 6. ИК-спектры образца фосфорсодержащего кремнезема (5,5 % P): 1 – вакуумирование 15 мин при 20 °С; 2 – адсорбция паров D_2O 30 мин при 20 °С; 3 – вакуумирование 15 мин при 240 °С; 4 – адсорбция паров D_2O 5 мин при 22 °С; 5 – вакуумирование 30 мин при 22 °С после адсорбции D_2O .



щего кремнезема (рис. 6), который получен при 130 °С, не приводит к ожидаемому изменению в указанной спектральной области. Контакт паров D_2O с этим же образцом, предварительно вакуумированным при 240 °С, сопровождается появлением поглощения при 1820 см^{-1} , однако наблюдается лишь частичное замещение $P—H$ на $P—D$. Интенсивность этой полосы указывает на достаточно малое количество фрагментов фосфорноватистой кислоты. Это согласуется с тем, что H_3PO_2 является одноосновной кислотой и может быть только концевым звеном в образующихся при нагревании полифосфатных структурах на поверхности кремнезема. Такая ситуация может облегчать образование молекулярного фосфора P_4 и его дальнейшее удаление с твердой поверхности.

Рассмотренные экспериментальные данные показывают, что первый температурный этап термических превращений в исследованном концентрационном интервале фосфора $P(+3)$ на кремнеземе связан с деградацией гидрофосфорильных групп в поверхностных соединениях. Разнонаправленность протекающих процессов и недостаточная изученность протекающих реакций не позволяет обоснованно детализировать схемы протекающих реакций. Однако очевидно, что структуры кислородных соединений фосфора $P(+3)$, ответственные за выделение молекулярного фосфора P_4 , на втором температурном этапе термодеструкции формируются в ходе деградации гидрофосфорильных производных фосфористой кислоты.

Образование таких кислородных соединений с P(+3) связано с изменением координационного числа атома фосфора, и один из путей трансформации может осуществляться в момент разрушения связи P—H по схеме



Образованные оксидные структуры P(+3) в ходе термолитического подвергаются окислительно-восстановительному диспропорционированию с выделением молекулярного фосфора, что аналогично термодеструкции P₄O₆. Различные реакции гидрофосфорильных соединений, связанные с понижением координационного числа атома фосфора, рассмотрены в [23].

Таким образом, методами ИК-спектроскопии и ТПД масс-спектрометрии установлено различие в протекании термических превращений фосфорной и фосфористой кислот на поверхности пирогенного кремнезема. Показано полное связывание фосфорной кислоты с поверхностью в ходе термовакuumирования. Постепенное протекание окислительно-восстановительных реакций диспропорционирования в образцах с фосфористой кислотой сопровождается выделением молекулярного фосфора. Обнаруженные две стадии выделения P₄ могут быть объяснены протеканием диспропорционирования фосфора непосредственно в монослое и в более отдаленных от твердой поверхности слоях. Первая стадия (температурный интервал 300–600 °С) сопровождается диспропорционированием P(+3) до P(+5) и P(0) в полислоистой поверхностной структуре с одновременной деградацией гидрофосфорильных групп и образованием оксидных соединений P(+3). На второй стадии (в интервале 600–900 °С) происходит диспропорционирование P(+3) в оксидном монослое, хемосорбированном на поверхности пирогенного кремнезема.

Литература

1. *Каталитические свойства веществ. Справочник* / Под ред. В. А. Ройтера. — К.: Наук. думка. — 1978. — 1031 с.
2. Павлов В. В., Тюртих В. А., Чуйко О. О., Богатырьов В. М. // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1979. — № 8. — С. 639–641.
3. А.с. 1330073 СССР. В. М. Богатырев, А. А. Чуйко, Р. В. Сушко, С. А. Курта. Заявл. 09.12.85; Пат. Украины 11842.
4. Богатырев В. М. // Химия, физика и технология поверхности. 1997. — Вып. 2. — С. 53–61.
5. Ван Везер. Фосфор и его соединения. — М.: Изд-во иностр. лит. — 1962. — 687 с.
6. Покровский В. А., Братушко Ю. И., Король Э. Н., Яцимирский К. Б. // Теорет. и эксперим. химия. — 1977. — 14, № 6. — С. 754–761.
7. Fink P., Camara B., Welz K., Ty Ph. // Z. Chem. — 1971. — 11, № 12. — Р. 473–475.
8. Волкова А. И., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. — 1971. — 14, № 10. — С. 1509–1512.
9. Зарко В. И., Дудник В. В., Гунько В. М., Богатырев В. М. // Журн. физ. химии. — 1996. — 70, № 10. — С. 1874–1878.
10. Turov V. V., Gun'ko V. M., Zarko V. I., Bogaty'ov V. M. et al. // Langmuir. — 1996. — 12. — Р. 3503–3510.
11. Зарко В. И., Богатырев В. М., Козуб Г. М., Чуйко А. А. // Укр. хим. журн. — 1991. — 57, № 5. — С. 484–487.
12. Воронков М. Г., Малетина Е. А., Роман В. К. Кремнекислородные соединения неметаллов. — Новосибирск: Наука. — 1988. — 365 с.
13. Малыгин А. А., Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. — 1971. — 14, № 12. — С. 1774–1776.
14. Morrow B. A., Lang S. J., Gay I. D. // Langmuir. — 1994. — 10. — Р. 756–760.
15. Богатырьов В. М., Покровский В. А., Чуйко О. О. // Доп. АН України. — 1994. — № 5. — С. 140–142.
16. Постников Н. Н. Термическая фосфорная кислота. — М.: Химия, 1970. — 304 с.
17. Кубасова Л. В. // Успехи химии. — 1971. — Т. 40, № 1. — С. 3–23.
18. Корбридж Д. Фосфор. — М.: Мир, 1982. — 680 с.
19. Bogaty'ov V. M., Pokrovskiy V. A. // Rapid Commun. Mass Spectrom. — 1995. — 9, N 7. — Р. 580–582.
20. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б. Н. Ласкорин, В. В. Стрелко, Д. Н. Стражеско, В. И. Денисов. — М.: Атомиздат. — 1977. — 304 с.
21. Muenow D. W., Uy O. M., Margrave J. L. // J. inorg. nucl. Chem. — 1970. — Vol. 32. — Р. 3459–3467.
22. Бродский А. И., Сулима Л. В. // Укр. хим. журн. — 1953. — 19. — С. 247–254.
23. Нифантьев Э. Е. Химия гидрофосфорильных соединений. — М.: Наука. — 1983. — 264 с.

Получено 29.04.98

**Термічні перетворення кисневих сполук фосфору
на поверхні пірогенного кремнезему**

В. М. Богатирьов

Методами ІЧ-спектроскопії і ТПД мас-спектрометрії розглянуто термічні перетворення поверхневих хімічних сполук, утворених кисневими сполуками фосфору на кремнеземі. Встановлено розходження в протіканні термічних перетворень фосфорної і фосфористої кислот на поверхні пірогенного кремнезему. Показано повне зв'язування фосфорної кислоти з поверхнею в ході термовакуумування. Постадійний перебіг окислювально-відновних реакцій диспропорціювання в зразках з фосфористою кислотою супроводжується виділенням молекулярного фосфору. Виявлені дві стадії виділення P_4 можуть бути пояснені протіканням диспропорціювання фосфору безпосередньо у монослої та у шарах, більш віддалених від кремнеземної поверхні.

**Thermal transformations of phosphorus-oxygen compounds
onto fumed silica surface**

V. M. Bogatyrov

By methods of IR spectroscopy and thermal programmed mass spectrometry an investigation has been made in the processes of thermal transformations of phosphorus-oxygen compounds onto silica surface. Phosphoric and phosphorous acids synthesized onto silica surface had divers routs of thermal transformations. It has been show complete binding of phosphorus acid with the surface was observed as a result of vacuum treatment. Oxidation-reduction disproportion reactions in the samples containing phosphorous acid resulted in evolving of molecular phosphorus in two stages. One evolving stage of P_4 was attributed to disproportion of phosphorus compounds in the surface monolayer and another stage to disproportion in the bulk layers.