

УДК 541.183

Химическое модифицирование пирогенного кремнезема трихлоридом и оксихлоридом фосфора

В. М. Богатырев

Методами ИК спектроскопии и гравиметрии рассмотрено парофазное модифицирование хлоридами фосфора поверхности пирогенного кремнезема с различным содержанием адсорбированной воды. Показано влияние воды на скорость и характер протекающих реакций.

Химическое модифицирование поверхности дисперсных твердых тел в настоящее время является важным методом в создании новых материалов и эффективных технологий. Одно из ведущих мест в этом направлении занимают исследования по изменению свойств поверхности самого распространенного соединения на земле — кремнезема.

Для направленного регулирования и использования свойств модифицированного кремнезема требуются детальные знания о химических реакциях и превращениях в поверхностном слое. Даже для аморфного кремнезема, но полученного различными способами, исследователями установлено существенное отличие в строении поверхностных соединений после модифицирования одним и тем же реагентом — трихлоридом фосфора.

В первых работах по исследованию взаимодействия паров PCl_3 с дисперсным кремнеземом [1] силикагель высушивали при 180°C и обрабатывали парами реагента в токе сухого азота. Непрореагировавший PCl_3 и продукты реакции удаляли постоянным током газоносителя. На основании данных химического анализа было предложено строение полученных поверхностных соединений фосфора в виде групп $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_3\text{P}$. В дальнейшем эти же авторы в [2] исследовали влияние температуры предварительной подготовки силикагеля на взаимодействие с трихлоридом фосфора и установили, что в реакции с силикагелем, про-

каленным при $600\text{--}700^\circ\text{C}$, образуются преимущественно группы $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_2\text{PCl}$. На силикагеле, прокаленном при 800°C , реакция протекает только с образованием групп $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{PCl}_2$.

Взаимодействие трихлорида фосфора с пирогенной формой дисперсного кремнезема — аэросилом исследовано в [3] методами ИК спектроскопии и гравиметрии. В результате обработки кремнезема, прокаленного на воздухе при 700°C и затем вакуумированного при 400°C , силанольные группы поверхности полностью замещаются группами $-\text{O}-\text{PCl}_2$ в интервале температур $25\text{--}350^\circ\text{C}$. К аналогичным предположениям на основании ИК спектральных данных пришли и авторы [4]. Однако в [5] было установлено, что реакция пирогенного кремнезема с парами PCl_3 протекает достаточно эффективно при температуре выше 200°C . Проведенный химический анализ образцов, полученных в реакции при 360°C , показал, что количество атомов фосфора на поверхности составляет только 20—25 % от числа первоначально имеющих силанольных групп. Остальные гидроксильные группы у атома кремния замещаются на хлор.

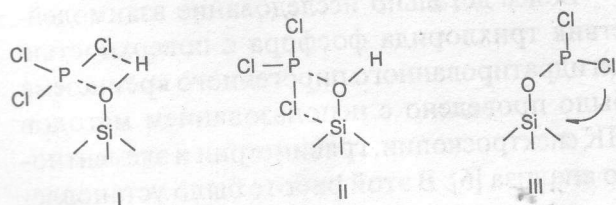
Более детально исследование взаимодействия трихлорида фосфора с поверхностью дегидратированного пирогенного кремнезема было проведено с использованием методов ИК спектроскопии, гравиметрии и элементного анализа [6]. В этой работе было установле-



Рис. 1. Гравиметрические данные хемосорбции PCl_3 на пирогенном кремнеземе: 1—5 — подготовка образцов 3 ч на воздухе при 400°C и 1,5 ч в вакууме при 650°C ; температура реакции: 1— 300°C , 2— 333°C , 3— 360°C , 4— 428°C , 5— 465°C ; 6 — подготовка образца вакуумированием 2 ч при 200°C и реакция при 200°C .

но, что реакция паров трихлорида фосфора с поверхностью пирогенного кремнезема, термовакуумированного при $650\text{--}700^\circ\text{C}$, сопровождается фосфорилированием с образованием групп $\equiv\text{SiOPCl}_2$ и замещением силанольных групп на хлор с образованием групп $\equiv\text{SiCl}$. Из представленных на рис. 1 кинетических кривых гравиметрических исследований этой реакции при различных температурах видно, что с повышением температуры скорость взаимодействия возрастает, а величина адсорбции уменьшается. В данном случае адсорбция является интегральной величиной и отражает суммарное увеличение массы образца за счет замещения групп $-\text{OH}$ на $-\text{OPCl}_2$ и $-\text{Cl}$. Увеличение доли групп $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ в конечном продукте уменьшает и величину интегральной адсорбции. Этот вывод полностью подтверждается определением содержания фосфора в образцах после гравиметрических исследований.

Фосфорилирование поверхности SiO_2 и образование хлорсилильных групп в данном эксперименте может происходить в результате протекания двух параллельных реакций — нуклеофильного замещения водорода силанольной группы атомом фосфора (I) и электрофильного замещения гидроксила силанольной группы атомом хлора (II):



Менее предпочтительным в исследованных условиях представляется последовательное протекание реакций по схемам I и III, как предложено для хлоридов титана, вольфрама и углерода [7]. В этом случае продуктом реакции в ходе внутримолекулярной перегруппировки (III) должен быть оксихлорид двухкоординированного фосфора $\text{O}=\text{P}-\text{Cl}$. Однако, это направление реакции маловероятно, так как кратные связи между фосфором и кислородом в двухкоординированных соединениях фосфора весьма невыгодны [8].

По-иному протекает взаимодействие паров трихлорида фосфора с пирогенным кремнеземом термовакуумированным при $200\text{--}300^\circ\text{C}$, когда на поверхности присутствуют различные формы прочно сорбированной воды. Гидратированная поверхность SiO_2 предполагает координационную насыщенность атома кремния за счет образования донорно-акцепторной связи с кислородом прочно сорбированной молекулы воды. В этом положении сорбированная вода может препятствовать протеканию реакций по $\text{S}_{\text{N}}\text{i}-\text{Si}$ с образованием хлорсилильных групп и процесс взаимодействия должен сместиться в сторону электрофильной атаки на атом кислорода силанольной группы и замещения водорода с образованием групп SiOP .

Из рис. 1 (кривая 6) видно, что величина хемосорбции в эксперименте с гидратированной поверхностью выше, но этот факт нельзя отнести к тенденции повышения степени фосфорилирования при снижении температуры реакции. Скорость взаимодействия паров трихлорида фосфора при 196°C , как следует из кинетических кривых, оказалась выше скорости хемосорбции при 300°C на полностью дегидратированном кремнеземе. Содержание фосфора в гидратированном образце составило $1,37\%$, что соответствует концентрации фосфорсодержащих групп на поверхности $\text{C} = 0,44$ ммоль/г. Концентрация силанольных групп на исходном кремнеземе, определенная методом ИК спектроскопии [9], составила $0,43 \pm 0,03$ ммоль/г. Таким образом, все силанольные группы вступили в реакцию с образованием связей $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$.

Взаимодействие трихлорида фосфора с кремнеземом в присутствии сорбированной воды вызывает изменения и в строении поверхностных хемосорбированных соединений.

Связь P—Cl легко гидролизуется с образованием групп P—OH, и продуктом полного гидролиза трихлорида фосфора является фосфористая кислота. Ранее в [10] было однозначно установлено, что гидролиз хемосорбированных групп $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{PCl}_2$ приводит к образованию поверхностных химических соединений в гидрофосфорильной форме $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{P}(\text{H})(\text{O})\text{OH}$. По результатам дейтеролиза поверхностных групп $-\text{OPCl}_2$ и окисления поверхностных продуктов гидролиза было проведено отнесение полосы поглощения при 2490 см^{-1} в ИК спектрах к валентным колебаниям связи P—H в составе гидрофосфорильных групп. Описанные превращения подтверждены работами других авторов [11—13], которые считают продуктом реакций трихлорида фосфора с кремнеземом производные фосфористой кислоты в гидрофосфорильной форме.

Исследование взаимодействия трихлорида фосфора с гидратированным кремнеземом методом ИК спектроскопии позволяет уточнить и дополнить общую картину протекания реакций между хлоридами фосфора и силанольными группами поверхности в присутствии прочно сорбированной воды. Взаимодействие паров PCl_3 с пирогенным кремнеземом (аэросил А-300 с $S_{\text{уд}} = 310\text{ м}^2/\text{г}$), подготовленным вакуумированием при 240 °C в течение 1 ч, проводили при 240 °C в течение 2 ч

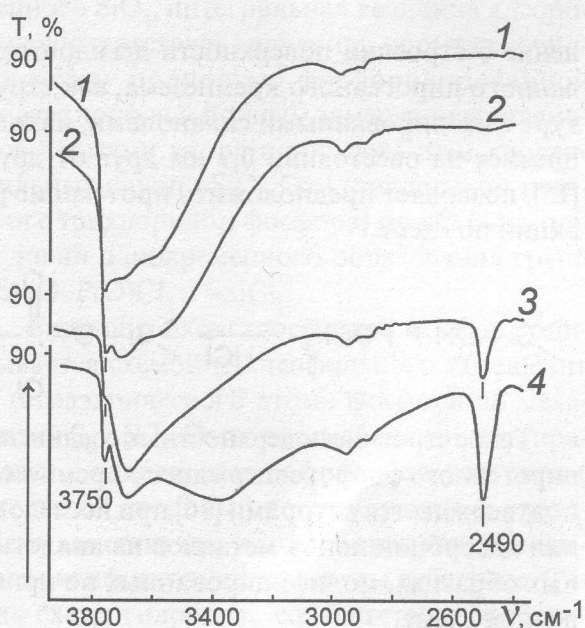
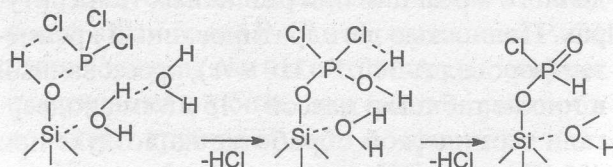


Рис. 2. ИК спектры пирогенного кремнезема при взаимодействии с PCl_3 : 1 — подготовка образца вакуумированием 1 ч при 240 °C ; 2 — адсорбция PCl_3 ; 3 — реакция 2 ч при 240 °C ; 4 — реакция с парами H_2O 12 мин при 200 °C .

(рис. 2). Полноту процесса определяли по практически полному исчезновению поглощения при 3750 см^{-1} . Однако уже на этой стадии наблюдается появление поглощения при 2490 см^{-1} , которое относится к валентным колебаниям связи P—H. Последующий гидролиз парами воды вызывает существенное возрастание интенсивности полосы 2490 см^{-1} . Одновременно в ИК спектре появляется полоса поглощения при 3750 см^{-1} , интенсивность которой позволяет судить об образовании незначительного количества силанольных групп.

Полученные данные дают возможность описать процесс взаимодействия трихлорида фосфора с гидратированным дисперсным SiO_2 следующим образом. Присутствие на кремнеземе воды, координированной атомом кремния, смещает процесс взаимодействия в сторону образования связи Si—O—P и одновременно ускоряет протекание этой реакции. Некоторое количество воды реагирует с частью групп P—Cl, образуя производные фосфористой кислоты в гидрофосфорильной форме. Дальнейший процесс гидролиза дополнительным количеством воды полностью разрушает все оставшиеся связи P—Cl и часть групп SiOP, что приводит к существенному возрастанию интенсивности полосы поглощения при 2490 см^{-1} и появлению поглощения при 3750 см^{-1} . Описанные процессы можно представить схемой



Поскольку количество адсорбированной воды и соответственно строение адсорбционных аквакомплексов зависит от условий термообработки кремнезема, реализация превращений по такой схеме весьма чувствительна к условиям подготовки образца.

Предполагать образование вначале групп Si—O—P, а затем $=\text{P}(\text{O})\text{H}$ позволяет то обстоятельство, что содержание P—H-групп, наблюдаемых сразу после реакции, составляет только часть всех гидридных групп, появившихся в результате дополнительного гидролиза в парах воды остаточных связей P—Cl. Если бы вначале протекало взаимодействие PCl_3 с сорбированной водой, а затем с силанольными

группами, то уже в ходе самой реакции, без дополнительного гидролиза, можно было предположить образование максимального количества гидрофосфорильных групп $=P(O)H$.

Различная оценка строения поверхностных соединений в фосфорсодержащих кремнеземах, генезис которых отличается способом синтеза SiO_2 , относится и к модифицированию оксихлоридом фосфора. Эксперименты по взаимодействию силикагеля с парами $POCl_3$ описаны в [14]. Подготовку силикагеля и реакцию его с оксихлоридом фосфора проводили при $180^\circ C$ в токе сухого азота. На основании количественного анализа фосфора, хлора и гидроксильных групп в продуктах реакции авторы пришли к выводу, что вначале реакция идет по схеме, когда молекула $POCl_3$ реагирует гранью сразу с тремя атомами хлора с образованием поверхностных групп $(\equiv Si-O-)_3P=O$. Затем, при достижении насыщения, вступают во взаимодействие по два гидроксила с образованием групп $(\equiv Si-O-)_2P(O)Cl$. Оставшиеся одиночные гидроксильные группы, по мнению авторов [14], не образуют прочной в данных условиях связи $Si-O-P$.

Иные результаты были получены при изучении методами ИК спектроскопии и гравиметрии взаимодействия паров $POCl_3$ с поверхностью пирогенного кремнезема, подготовленного к реакции при различных температурах. Полностью дегидратированный кремнезем (аэросил А-300, $S=310 \text{ м}^2/\text{г}$), прессованный в тонкие таблетки массой $\sim 15 \text{ мг}/\text{см}^2$, подвергали термической обработке на воздухе при $400^\circ C$ и последующему вакуумированию при $600\text{--}700^\circ C$ в вакууме не ниже $6,6 \cdot 10 \text{ Па}$. Все стадии взаимодействия регистрировали на спектрофотометре UR-20. Эти же таблетки аэросила были использованы и для гравиметрических измерений.

Реакция паров оксихлорида фосфора с дегидратированным кремнеземом (рис. 3) сопровождается уменьшением поглощения при 3750 см^{-1} . В течение 1 ч все гидроксильные группы поверхности вступают в реакцию при $370^\circ C$. Одновременно в ИК спектрах наблюдается появление полосы поглощения в области 1380 см^{-1} , которую следует отнести к валентным колебаниям группы $P=O$ в поверхностном химическом соединении. Представ-

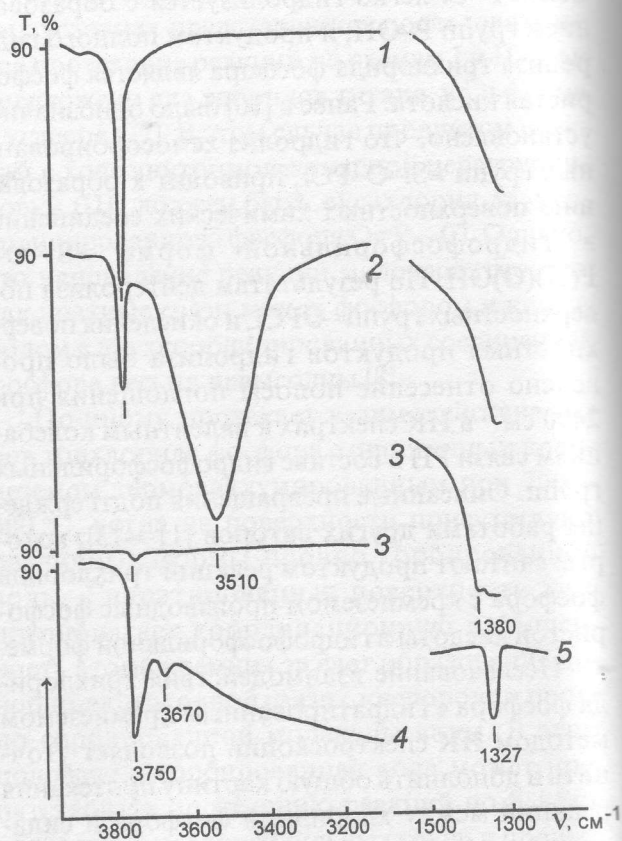
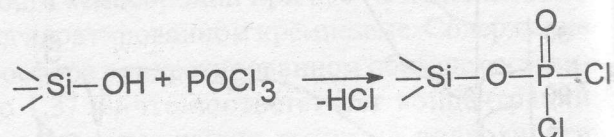


Рис. 3. ИК спектры дегидратированного пирогенного кремнезема при взаимодействии с $POCl_3$: 1 — подготовка образца 2 ч на воздухе при $400^\circ C$ и 2 ч в вакууме при $640^\circ C$; 2 — адсорбция $POCl_3$; 3 — реакция 50 мин при $370^\circ C$ и последующее термовакуумирование; 4 — адсорбция паров H_2O ; 5 — газовая фаза после реакции с $POCl_3$.

ление о строении поверхности дегидратированного пирогенного кремнезема, как структуре с изолированными силанолами, находящимися на расстоянии $0,7 \text{ нм}$ друг от друга [15], позволяет предположить протекание реакции по схеме



Такое строение поверхностных соединений пирогенного фосфорсодержащего кремнезема подтверждается авторами [16] при исследовании адсорбции ионов металлов на аналогичных образцах, модифицированных по приведенной схеме.

Контакт такой поверхности с влагой воздуха приводит к появлению в ИК спектрах поглощения при 3750 см^{-1} ($Si-O-H$) и при 3670 см^{-1} ($PO-H$) [10]. Гидроксильные группы

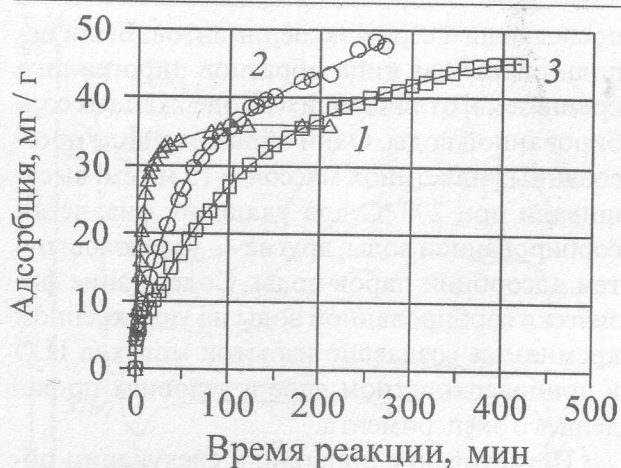


Рис. 4. Гравиметрические данные хемосорбции POCl_3 на пирогенном кремнеземе: 1 — подготовка образца 3 ч на воздухе при 400°C , 2 ч в вакууме при 600°C и реакция при 390°C ; 2 — подготовка образца 2 ч на воздухе при 112°C и реакция при 200°C ; 3 — подготовка образца 3 ч на воздухе при 380°C и реакция при 200°C .

у атома фосфора образуются в результате гидролиза связей $\text{P}-\text{Cl}$. Появление силанольных групп может быть связано как с гидролизом связей $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$, так и с гидролизом связей $\text{Si}-\text{Cl}$, образование которых вполне возможно в виде побочного продукта реакции фосфорилирования поверхности кремнезема.

Изучение хемосорбции методом гравиметрии (рис. 4) позволило уточнить это предположение. После окончания реакции с полностью дегидратированной поверхностью пирогенного SiO_2 , интегральная величина адсорбции соответствует значению, промежуточному между полностью фосфорилированной поверхностью и полным замещением силанолов атомами хлора с образованием хлорсиланольных групп $\equiv\text{SiCl}$. Это (аналогично реакции с трихлоридом фосфора) может быть при условии одновременного образования групп $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ и $\equiv\text{SiCl}$.

Гидролиз оксигалогенидов фосфора описывается схемой нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ [17]. Этот процесс связан, как правило, с атакой нуклеофильного реагента с "тыльной стороны" по отношению к уходящему заместителю и сопровождается обращением конфигурации молекулы субстрата. Такая схема гидролиза соответствует требованию наименьшей затраты энергии в переходном состоянии. Однако реакция паров оксихлорида фосфора с силанольными группами происходит в условиях стерических затрудне-

ний и отсутствия эффективного механизма переноса протона к уходящей молекуле HCl . Поэтому можно предположить протекание реакции POCl_3 на поверхности кремнезема через переходное состояние с сохранением конфигурации. Подробно такой подход к реакциям на поверхности рассмотрен в работе [18]. Образование групп SiOP и SiCl может протекать через четырехцентровые активированные комплексы



Принимая такую схему взаимодействия оксихлорида фосфора с дегидратированной поверхностью пирогенного кремнезема, можно ожидать (аналогично реакции с PCl_3) влияния сорбированной воды на протекание реакции. Действительно, результаты гравиметрических исследований (рис. 4) свидетельствуют о возрастании величины интегральной адсорбции на образцах, подготовленных при $200-300^\circ\text{C}$. Однако к численному определению степени фосфорилирования по результатам гравиметрических исследований хемосорбции на гидратированных образцах кремнезема следует подходить только оценочно. Гидролиз части групп $\text{P}-\text{Cl}$ с образованием $\text{P}-\text{OH}$ уже в ходе реакции неконтролируемо занижает результат сорбции при оценке хемосорбированных групп с атомом фосфора.

На рис. 5 представлены ИК спектры взаимодействия оксихлорида фосфора с кремнеземом, вакуумированным при 200°C . По изменению интенсивности полосы поглощения 3750 см^{-1} видно, что за 2 ч при 220°C реагирует меньшая часть всех силанольных групп и только повышение температуры до 300°C приводит к значительному возрастанию скорости реакции. Кратковременный контакт полностью вступившей в реакцию поверхности кремнезема с парами воды приводит к образованию групп $\text{P}-\text{OH}$ (3670 см^{-1}) и SiOH (3750 см^{-1}). Интересно, что в присутствии хемосорбированных на поверхности кислородсодержащих соединений фосфора в ИК спектрах наблюдается широкая полоса с максимумом

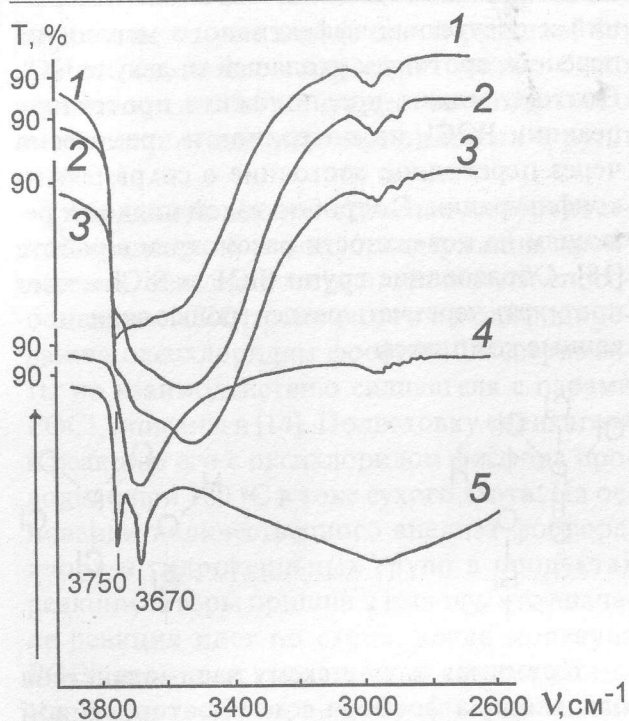


Рис. 5. ИК спектры пирогенного кремнезема при взаимодействии с POCl_3 : 1 — подготовка кремнезема вакуумированием 4 ч при 220°C ; 2 — адсорбция POCl_3 ; 3 — реакция 2 ч при 220°C ; 4 — реакция 1,3 ч при 310°C ; 5 — реакция с парами H_2O 15 мин при 310°C и последующее вакуумирование 20 мин при 310°C .

мом в области $2900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Ее появление может быть вызвано и образованием водородных связей между группами P-OH и Si-OH , и адсорбированной водой, имеющей более кислый характер, благодаря появлению новых адсорбционных центров с атомами фосфора.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что процесс взаимодействия оксихлорида фосфора с поверхностью пирогенного кремнезема, содержащего различные формы сорбированной воды, протекает существенно медленнее, чем в случае трихлорида фосфора в аналогичных условиях. Сорбированная на поверхности кремнезема вода оказывает значительное влияние на процесс взаимодействия с хлоридами фосфора и на строение поверхностных химических соединений.

В описанных экспериментах пары воды использовали только для гидролиза групп P-Cl , оставшихся после хемосорбции хлоридов фосфора. Однако присутствие молекул воды в реакционном пространстве часто оказывает существенное влияние на протекание химических реакций. Такой подход лег в основу

последующей серии экспериментов. Были использованы два типа образцов пирогенного кремнезема, отличающихся содержанием сорбированной воды. Одни образцы в виде пресованных пластинок массой $\sim 15\text{ мг/см}^2$ высушивали при 200°C для удаления физически сорбированной воды, другие — увлажняли путем адсорбции паров воды. Содержание физически сорбированной воды на увлажненном кремнеземе создавало избыток молекул H_2O в приповерхностном слое в условиях проведенного эксперимента.

Исследование проводили следующим образом. Пластику кремнезема с физически сорбированной водой помещали в спектральную кювету, кратковременно в течение 1 мин вакуумировали и сразу же проводили напуск паров реагента до заданного давления. Затем кювету быстро помещали в разогретую печь, установленную в ИК спектрометре UR-20. Нагреваемая спектральная ячейка была изготовлена из оптического кварца. Протекание процесса хемосорбции контролировали по уменьшению оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний групп Si-O-H поверхности кремнезема.

Полученные данные (рис. 6) свидетельствуют о значительном влиянии физически сорбированной воды на образование связи Si-O-P

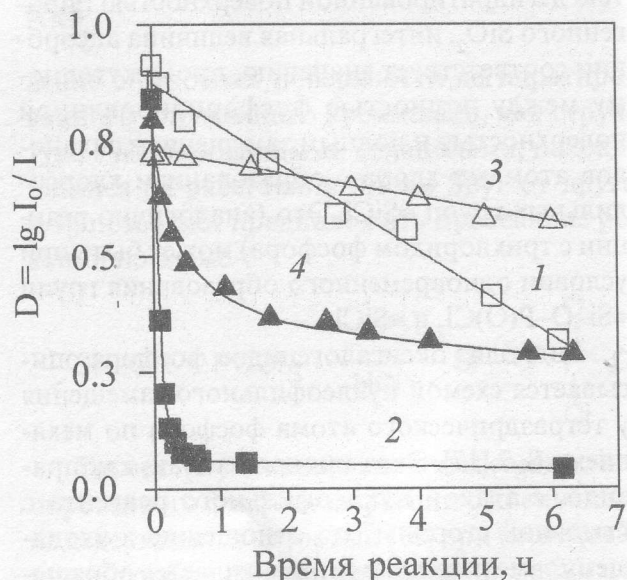


Рис. 6. Кинетика изменения оптической плотности полосы при 3750 см^{-1} (SiO-H): 1 — реакция паров PCl_3 ($0,57\text{ р/р}$) с кремнеземом, вакуумированным при 200°C в течение 1 ч; 2 — с кремнеземом, содержащим $6,9\%$ H_2O ; 3 — реакция паров POCl_3 ($0,60\text{ р/р}$) с кремнеземом, вакуумированным при 200°C в течение 1 ч; 4 — с кремнеземом, содержащим $8,1\%$ H_2O .

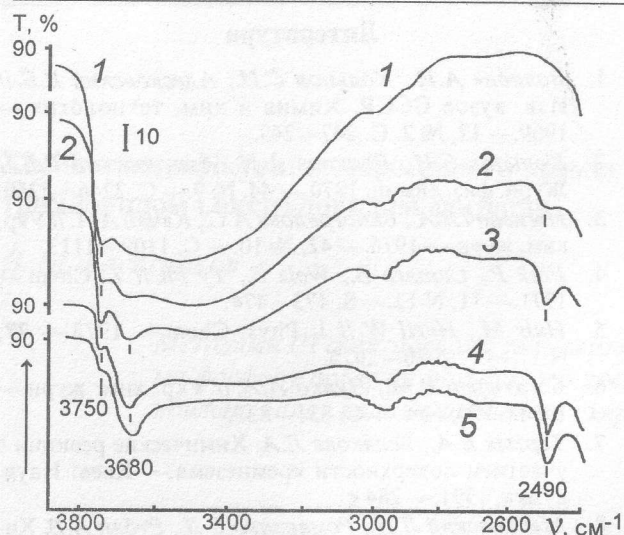
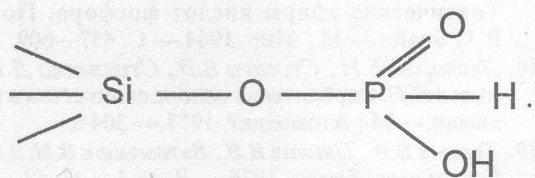


Рис. 7. ИК спектры увлажненного пирогенного кремнезема, модифицированного трихлоридом фосфора: 1 — аэросил А-300, содержащий 6,9 % H_2O ; 2 — адсорбция PCl_3 (0,7 p/p) в течение 3 мин; 3 — реакция при 135 °С в течение 5 мин; 4 — реакция 20 мин; 5 — реакция 47 мин.

при реакции кремнезема с трихлоридом фосфора. Взаимодействие предварительно высушенного при 200 °С кремнезема и паров PCl_3 в течение 6 ч при 135 °С приводит к уменьшению содержания силанольных групп на 60 %. Присутствие воды существенно меняет скорость реакции. Уже в течение 1 ч все силанольные группы вступают в реакцию при той же температуре. В ИК спектрах (рис. 7) одновременно с уменьшением поглощения при 3750 cm^{-1} ($SiO-H$), наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения при 3670 cm^{-1} ($P-OH$) и 2490 cm^{-1} ($P-H$). Это соответствует образованию хемосорбированных фрагментов фосфористой кислоты



По-иному протекает реакция с оксихлоридом фосфора (см. данные, приведенные на рис. 6). На увлажненном кремнеземе в первый час взаимодействия наблюдается существенное снижение оптической плотности полосы поглощения при 3750 cm^{-1} , а затем этот процесс замедляется и дальше скорость реакции практически совпадает с хемосорбцией $POCl_3$ на высушенном кремнеземе. В ИК спектрах увлажненного пирогенного кремнезема (рис. 8)

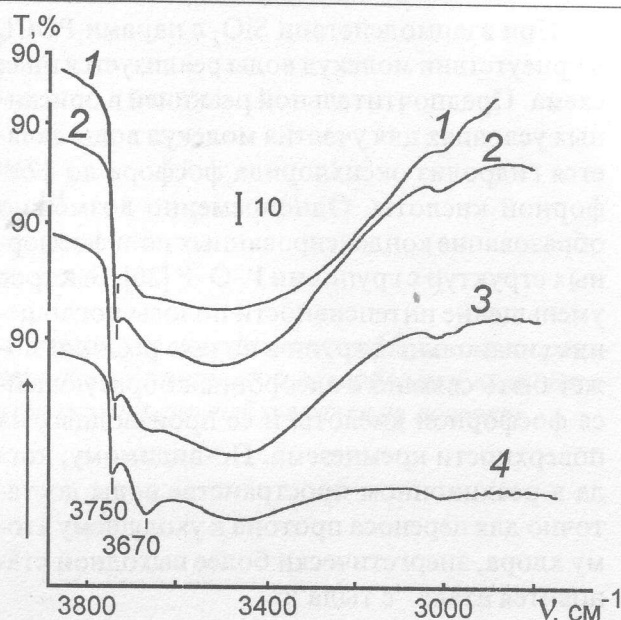
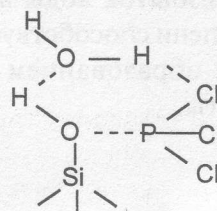


Рис. 8. ИК спектры увлажненного пирогенного кремнезема, модифицированного оксихлоридом фосфора: 1 — аэросил А-300, содержащий 7,5 % H_2O ; 2 — реакция с $POCl_3$ (0,91 p/p) при 135 °С в течение 5 мин; 3 — реакция 30 мин; 4 — реакция 420 мин.

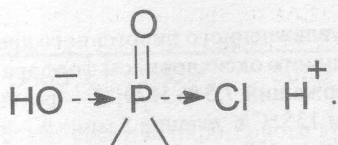
после 7 ч реакции наблюдается и поглощение при 3750 cm^{-1} и появление $PO-H$ групп (3670 cm^{-1}). Эти данные свидетельствуют о различном поведении молекул воды в процессе хемосорбции трихлорида и оксихлорида фосфора. В обоих случаях наблюдается процесс гидролиза хлоридов с образованием кислот фосфора. Однако формирование поверхностных соединений с группами $Si-O-P$ ускоряется только в реакции с PCl_3 .

Влияние воды можно объяснить протеканием реакции с PCl_3 через образование шестичленовых активированных комплексов на поверхности по схеме



Переходные шестичленовые комплексы с участием силанольной группы поверхностного атома кремния описаны в [19] и могут обеспечивать лучшее разделение зарядов, чем в четырехчленовых активированных комплексах (II), рассмотренные выше для реакции с дегидратированным кремнеземом.

При взаимодействии SiO_2 с парами POCl_3 в присутствии молекул воды реализуется иная схема. Предпочтительной реакцией в описанных условиях для участия молекул воды является гидролиз оксихлорида фосфора до фосфорной кислоты. Одновременно возможно образование конденсированных полифосфорных структур с группами $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ [20]. Быстрое уменьшение интенсивности полосы поглощения силанольных групп в начале реакции может быть связано с адсорбцией образующейся фосфорной кислоты и ее производных на поверхности кремнезема. По-видимому, когда в реакционном пространстве воды достаточно для переноса протона к уходящему атому хлора, энергетически более выгодной становится атака "с тыла":



В этом случае вода участвует в гидролизе оксихлорида фосфора, а не в хемосорбционном процессе с образованием связей $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$.

Таким образом, условия предварительной термообработки пирогенного кремнезема, влияющие на количество прочно сорбированной воды, оказывают существенное влияние на процесс хемосорбции трихлорида и оксихлорида фосфора. В присутствии сорбированной воды реакция смещается в сторону фосфорилирования поверхности. Дальнейшее повышение количества воды в реакционном пространстве повышает скорость хемосорбции PCl_3 с одновременным образованием поверхностных производных фосфористой кислоты. Для POCl_3 избыток воды в зоне реакции в большей степени способствует гидролизу оксихлорида с образованием свободной фосфорной кислоты.

Литература

1. Волкова А.Н., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология.— 1969.— 12, № 2. С. 247—249.
2. Кольцов С.И., Волкова А.К., Алесковский В.Б. // Журн. физ. химии. 1970.— 44, № 9.— С. 2246—2250.
3. Негиевич Л.А., Виноградова А.С., Качан А.А. // Укр. хим. журн.— 1976.— 42, № 10.— С. 1109—1113.
4. Fink P., Camara B., Welz E., Ty Ph. // Z. Chem.— 1971.— 11, N 12.— S. 473—474.
5. Hair M., Hertl W. // J. Phys. Chem.— 1973.— 77, N 17.— P. 2070—2075.
6. Богатырев В.М., Чуйко А.А. // Укр. хим. журн.— 1984.— 50, № 8.— С. 831—835.
7. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема.— Киев: Наук. думка, 1991.— 264 с.
8. Марковский Л.Н., Романенко В.Д., Рубан А.В. Химия ациклических соединений двухкоординированного фосфора.— Киев: Наук. думка, 1988, 296 с.
9. Соболев В.А., Тертых В.А., Бобрышев А.И., Чуйко А.А. // Журн. приклад. спектроскопии.— 1970.— 13, № 5.— С. 863—865.
10. Павлов В.В., Тьортих В.А., Чуйко О.О., Богатырев В.М. // Доп. АН УРСР. Сер. Б.— 1979.— № 8.— С. 639—641.
11. Bernstein T., Fink P., Mastikhin V.M., Shubin A.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.— 1986.— 82.— P. 1879—1884.
12. Morrow B.A., Lang S.J., Gay I.D. // Langmuir.— 1994.— 10.— P. 756—760.
13. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. In: Stud. Surf. Sci. Catal.— Amsterdam: Elsevier. 1995, Vol. 93, P. 370—375.
14. Волкова А.Н., Малыгин А.А., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // Журн. общ. химии.— 1973.— 43, № 4.— С. 724—728.
15. Тертых В.А., Павлов В.В., Ткаченко К.И., Чуйко А.А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1975.— 11, № 3.— С. 415—417.
16. Жмудь Б.В., Севастьянова Е.Б., Голуб А.А. // Журн. физ. химии.— 1997.— 71, № 4.— С. 692—697.
17. Лошадкин Н.А. Механизм нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора /В кн.: Токсические эфиры кислот фосфора. Под ред. Р. О'Брайн — М.: Мир, 1964.— С. 457—609.
18. Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии.— М.: Атомиздат, 1977.— 304 с.
19. Тертых В.А., Павлов В.В., Ватаманюк В.И. // Адсорбция и адсорбенты. 1976.— Вып. 4.— С. 57—62.
20. Везер В. Фосфор и его соединения.— М.: Изд-во иностран. лит., 1962.— 687 с.

**Хімічне модифікування пірогенного кремнезему
трихлоридом і оксихлоридом фосфору**

В. М. Богатир'ов

Метами ІЧ спектроскопії та гравіметрії розглянуто парофазне модифікування хлоридами фосфору поверхні пірогенного кремнезему з різним вмістом адсорбованої води. Встановлено вплив води на швидкість і характер реакцій, що відбуваються на поверхні.

**Chemical Modification of Pyrogenic Silica
by Phosphorus Trichloride and Oxychloride**

V. M. Bogatyr'ov

Vapor modification of surfaces of pyrogenic silica at different amount of adsorbed water has been investigation by IR spectroscopy and gravimetry. It was showed influence of chemisorbtion of phosphorus chlorides.