

tes. - Spectrochim. Acta, 1966, 22, N3, p. 555. 27. Chapman A.C., Trirlwell L.E. Spectra of phosphorus compounds - 1. The infra-red spectra of orthophosphates. - Spectrochim. Acta, 1964, 20, N6, p. 937. 28. Guerchais J.E., Leroy M.J., Rohmer R. Etude infrarouge de l'ion MnO_4^{3-} . Comparaison avec d'autres ions tetraedriques. - Compt. rend., 1965, 261, N18, p. 3628.

УДК 543.422 + 548.56

В.Н. Яглов (канд. техн. наук),
А.И. Волков (канд. хим. наук)

ДЕГИДРАТАЦИЯ МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Фосфаты кальция, принадлежащие к технически важным соединениям, были предметом многочисленных публикаций [1 - 3, 6 - 11]. Процессы, происходящие при нагревании монокальцийфосфата, исследованы авторами [2, 6 - 8]. Однако характер протекающих при нагревании процессов до сих пор полностью не изучен. Это, очевидно, обусловлено одновременным протеканием множества процессов. При термическом разложении $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ образуются различные аморфные и кристаллические фазы, скорость превращения которых очень мала. Следует учесть и влияние ряда других факторов на возможность получения промежуточных соединений, таких, как вес образца, скорость нагревания, давление водяного пара. В цитируемых источниках [7, 10] исследователи большей частью не достигали равновесного состояния в связи со значительной скоростью нагревания образца.

Более или менее точно в настоящее время описано около пятнадцати продуктов дегидратации монокальцийфосфата.

Сложны не только процессы, протекающие при дегидратации. Определенные проблемы возникают и при анализе полученных продуктов. Рентгенофазовый анализ и бумажная хроматография только частично способствуют объяснению процессов термического разложения. Трудность идентификации полученных рентгенограмм, содержащих множество линий, затруднена также вследствие ограниченных справочных данных по рентгенограммам чистых соединений.

Бумажная же хроматография может быть использована для

полифосфатов со степенью поликонденсации не выше десяти. Следует учесть также и возможность гидролиза при растворении и хроматографировании образцов.

Описанные до сих пор результаты дают следующую схему процесса дегидратации мономзамещенного ортофосфата кальция.

При нагревании $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосферных условиях образуется, начиная с девяноста градусов, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. При 170°C начинается образование ряда полифосфатов $\text{Ca}_{n/2}(\text{HPO}_3)_{2n-1}$ с $n = 2 - 10$, большей частью в рентгеноаморфном состоянии.

При заданных количествах вещества, давлении пара, температуре, времени нагревания преимущественно образуется несколько соединений [8]. Так, из $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ при $R \approx 1$, где $R = \text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, возникают при нагревании до 240°C две кристаллические и одна рентгеноаморфная фазы: кристаллическая $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$ и рентгеноаморфные полифосфаты. Если $R < 1$, то образуется преимущественно кислый дифосфат.

При 280°C образуются дифосфат $\text{Ca}_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2$, трифосфат $\text{Ca}_2\text{HP}_3\text{O}_{10}$ и рентгеноаморфные полифосфаты. При 310°C - кристаллические триполифосфат и j -полифосфат, содержащий цепи от 200 до 600 атомов фосфора. Начиная с 450°C , последний превращается в β -полифосфат, длина цепей которого достигает 10000.

Предварительное исследование дегидратации соли, проведенное с помощью ДТА (скорость нагревания $\sim 150^\circ/\text{ч}$), дало следующие результаты.

На термограмме кристаллогидрата монокальцийфосфата наблюдается один отчетливый эндотермический эффект в области $120 - 180^\circ\text{C}$ и ряд эндотермических эффектов в интервале $180 - 400^\circ\text{C}$. Процесс дегидратации заканчивается при 400°C , общая убыль массы составляет 21% (термическая - 21,4%).

Хроматограммы образцов показывают, что при 180°C существует смесь из орто-, ди-, три- и тетраполифосфатов, при 240°C появляются пента- и гексаполифосфаты и при 360°C - более высокомолекулярные полифосфаты.

Для $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ картина дегидратации аналогична. Потеря веса начинается при 250°C и протекает быстро до 320°C . Полученные продукты в основном рентгеноаморфны, на рентгенограммах существуют только линии слабой интенсивности, при-

сушие дифосфату $\text{Ca}_3(\text{HPO}_3)_2$ и трифосфату $\text{Ca}_2\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$. Начиная с 445°C , образуется кристаллический β -полифосфат и немного j -полифосфата, который исчезает при 500°C . Кристаллический кислый дифосфат не выделяется.

При нагревании в вакууме потеря воды начинается при 205°C с образованием рентгеноаморфных полифосфатов. При 400°C потеря веса достигает 90% от теоретического значения. Кристаллические полифосфаты δ и β образуются при 460°C . После 24-часовой выдержки (550°) существует только β -полифосфат.

Исследования процесса разложения кислых фосфатов кальция в равновесных условиях до сих пор не описаны. Изучение процесса дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проведено нами в равновесных условиях с помощью кварцевого мембранного нульманометра. Исходное вещество было синтезировано по методике [4]. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ получен из кристаллогидрата монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нагреванием последнего в вакууме при 130°C до образования чистого монокальцийфосфата, что было установлено рентгенографическим, химическим и хроматографическим анализами.

Зависимость равновесного давления пара воды от температуры над солью показана на рис. 1.

Вслед за удалением адсорбированной воды выше 60°C происходит выделение 1,0 моль кристаллогидратной воды (участок а), которое заканчивается в основном до $100-110^\circ\text{C}$. После области газового расширения (участок б) уже около 130°C начинается выделение первой молекулы конституционной воды (участок в). После удаления 0,9 моль H_2O наблюдается узкая область газового расширения (участок г). Между 180 и 260°C (участок д) удаляются 0,25 моль H_2O по линейной зависимости $P = f(T)$. Затем вновь следует узкая область газового расширения и далее продолжается по экспоненциальной зависимости $P = f(T)$ потеря второй молекулы конституционной воды до 90% от теоретически возможного количества. При высоких температурах (более 300°C) количество выделившейся воды достигает 100%. Выше 450°C начинается паровой гидролиз твердой фазы.

С целью более детального изучения процесса термического разложения фосфата (на участке д) были дополнительно проанализированы с помощью рентгенофазового анализа и бумажной хроматографии продукты дегидратации, полученные при 180 , 260 и 350°C (время выдержки от 1 до 14 сут при равновес-

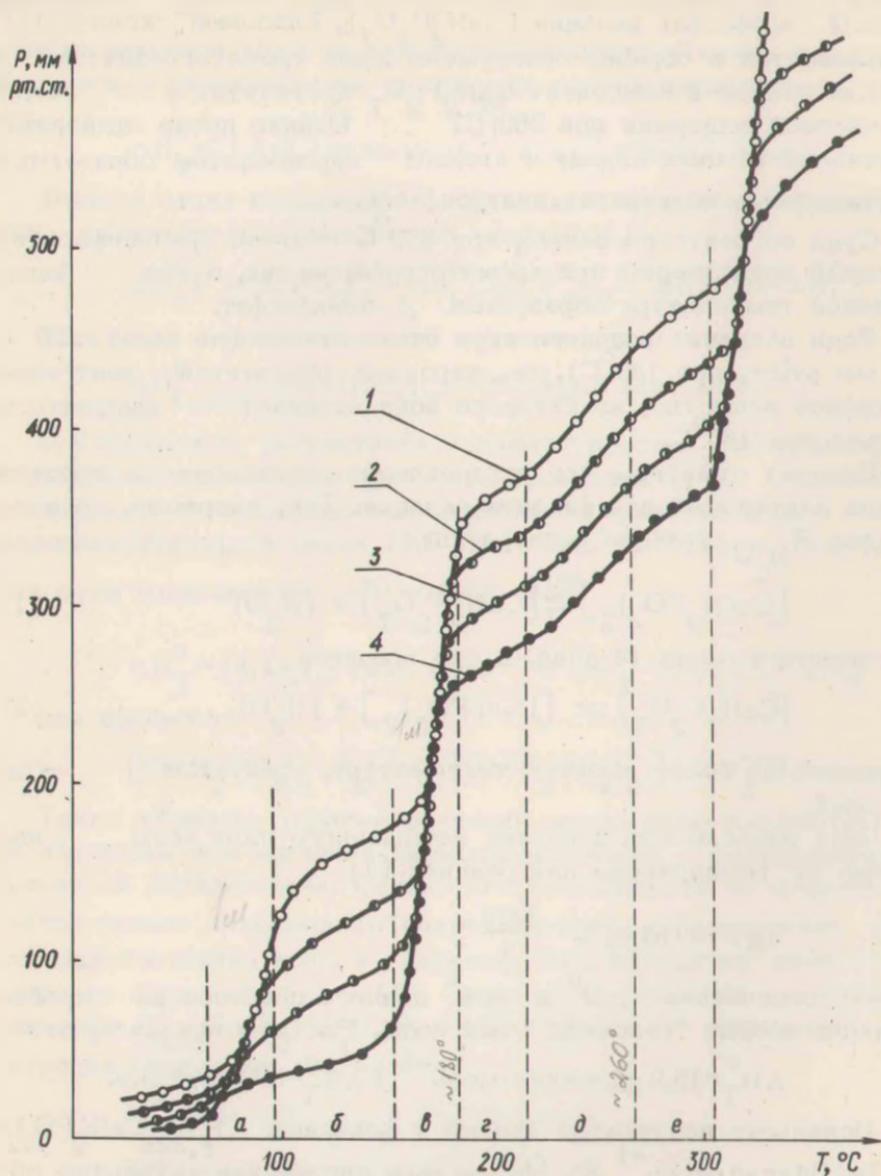


Рис. 1. Зависимости давления насыщенного пара воды от температуры над монокальцийфосфатом:

1 — 3 соответствуют дегидратации кристаллогидрата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 4 — зависимости $P = f(T)$ над $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

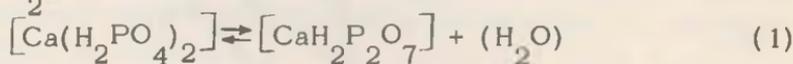
ном давлении паров воды). Было установлено, что после выдержки в течение 1 и 14 сут при 180° образуется в основном кислый пирофосфат кальция ($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$), следовые количества полифосфатов в образце обнаружены лишь хроматографически.

Как основной компонент $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ существует и после 24-часовой выдержки при 260°С. Однако после выдержки в течение 14 дней наряду с кислым пирофосфатом образуются значительные количества полифосфатов.

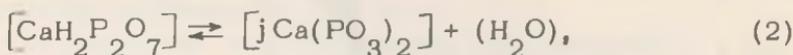
Судя по рентгенограмме, при 350°С получен j-полифосфат, который нерастворим при хроматографировании, а при более высокой температуре образуется β-полифосфат.

Если давление водяного пара очень низкое (не выше 20 – 30 мм рт.ст. при 130°С), то, вероятно, образуется рентгеноаморфное вещество, из которого вода начинает выделяться только при 180°С.

Следует отметить, что установление равновесия — процесс очень длительный для фосфата кальция. Так, например, равновесное $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ реакции дегидратации



достигается около 14 дней, а для процесса



несмотря на более высокую температуру, требуется около 10 дней.

Зная зависимость давления насыщенного пара воды над солью от температуры для реакции (1)

$$\lg P = 10,60 - \frac{3476}{T},$$

можно рассчитать ΔH° и ΔS° данного процесса на пробег реакции в один "газовый" моль воды. Расчеты показали, что

$$\Delta H_T^\circ = 15,9 \pm 1,4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^\circ = 35,3 \pm 2,3 \text{ э.е.}$$

Используя полученные данные и значение $\Delta H_{f,298}^\circ \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = -746,04 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ из [4], можно определить энтальпию образования кислого пирофосфата кальция

$$\Delta H_{f,298}^\circ \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 = -672,3 \pm 1,6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Найденная величина согласуется с оценочным значением $\Delta H_f^\circ = -671,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, приведенным в работе [5].

Изучение процесса (2) позволило получить аналогичную зависимость $\lg P = 10,55 - \frac{4730}{T}$ для удаления второй молекулы конституционной воды из монокальцийфосфата. Расчет термодинамических характеристик для данной стадии дегидратации дает:

$$\Delta H_T^{\circ} = 21,6 \pm 2,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^{\circ} = 35,1 \pm 2,7 \text{ э.е.}$$

Отсюда стало возможным определение энтальпии образования j -полифосфата кальция по уравнению

$$\Delta H_{fj}^{\circ} - \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 = \Delta H_f^{\circ} \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \Delta H_f^{\circ} \text{H}_2\text{O} - \Delta H_f^{\circ}$$

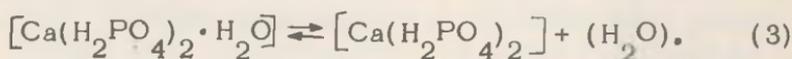
Подставив соответствующие значения, получаем

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} j - \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 = -592,9 \pm 2,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Достоверность результатов тензиметрических исследований подтверждается калориметрическими данными [4], согласно которым теплота дегидратации кристаллогидратной воды из монокальцийфосфата равна $13,0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Судя по полученной нами зависимости $\lg P = 10,63 - \frac{3156}{T}$,

$$\Delta H_T^{\circ} = 14,4 \pm 1,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^{\circ} = 35,5 \pm 2,7 \text{ э.е.};$$

для процесса



Таким образом, тензиметрический метод является достаточно надежным при изучении термодинамических характеристик процессов дегидратации. Однако его возможность не ограничивается только нахождением энергетических характеристик изменения состояния воды в гидратах. Так, исходя из изменения энтропии процессов (1) - (3), стало возможным на основе значения $S_{298}^{\circ} \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 62,1 \pm 0,3 \text{ э.е.}$ определить и энтропии следующих соединений:

$$S_{298}^{\circ} \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = 52,5 \pm 2,8 \text{ э.е.};$$

$$S_{298}^{\circ} \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 46,7 \pm 3,6 \text{ э.е.};$$

$$S_{298}^{\circ} j - \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 = 32,7 \pm 4,5 \text{ э.е.}$$

Причем значение энтропии j -полифосфата кальция коррелирует со значением $S_{298}^{\circ} \beta - \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 = 35,12 \pm 0,05 \text{ э.е.}$, взятым

из работы [1], а их незначительные расхождения вполне объяснимы, прежде всего, имеющимися структурными различиями метафосфатов и, вероятно, полиморфным превращением (на участке д) при термическом разложении соли.

В ы в о д

Таким образом, в данной работе изучено термическое разложение $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в равновесных и неравновесных условиях. Исходя из полученных тензиметрических данных, рассчитаны термодинамические характеристики процессов дегидратации.

Л и т е р а т у р а

1. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск, 1969, с. 322.
2. Бектуров А.Б. и др. Модификации метафосфата кальция и их ИК-спектры. - "Неорганические материалы", 1969, 5, № 10, с. 1812.
3. Набиев М.Н. и др. О термическом разложении кислого пирофосфата кальция. - ЖНХ, 1974, 19, № 1, с. 27.
4. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968, с. 58.
5. Здуков А.Т., Беглов Б.М., Хаимов Б.М. Расчет энтальпий пирофосфатов кальция. - Узб.хим.ж., 1971, №6, с. 21.
6. Morin C., Dubost M.-P., Bouille A. Sur les polyphosphates de calcium. - Compt.rend, 1959, 249, N14. p.1116.
7. Thilo E., Grunze I. Die sich durch thermisches Entwässern an freier Atmosphäre bildenden kondensierten Phosphate der zweiwertigen Ionen des Ca, Sr, Ba und Pb und der dreiwertigen des Al, Fe, Cr und Bi. - Z.anorg.all.Chem., 1957, 290, N5-6, p.223.
8. Dubost M.-P. Etude des phosphates de calcium. - Bull.Soc.chim.Fr., 1959, 247, N 6, p.810.
9. Ohashi S., Van Wazer J.R. Structure and Properties of the Condensed Phosphates. XIY. Calcium Polyphosphates. - J.Amer.Chem.Soc., 1959, 81, N4, p.830.
10. Bouille A., Dubost M.-P. Sur les pyrophosphates de calcium. - Compt.rend, 1958, 247, N21, p.1864.
11. Egan E.P., Wakefield Z. T. Thermodynamic Properties of Calcium Metaphosphate, 10 to 1400°K, - J. amer. Chem. Soc. 1956, 78, N 17, p.4245.