

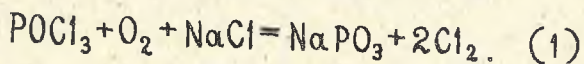
О продуктах окисления хлорокиси фосфора
в расплаве хлористого натрия

Воробьев Н.И., Печковский В.В.,
Пташкова Г.В.

(Белорусский технологический институт)

При исследовании взаимодействия хлорокиси фосфора с кислородом в расплаве хлористого натрия было установлено, что в качестве основного продукта реакции образуется полиметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_n$.

Химизм указанного процесса был описан следующим уравнением:



Однако в ряде опытов было замечено, что при высоких температурах и большом избытке кислорода количество хлора, выделяющегося в газовую фазу, превышает теоретически рассчитанное, исходя из условия полного окисления POCl_3 по реакции (1). Это обстоятельство указывает на то, что в расплаве, наряду с основной реакцией, протекают вторичные процессы, сопровождающиеся выделением хлора. В связи с

этим представляет интерес изучение динамики выделения хлора в процессе окисления POCl_3 и исследование состава получаемых продуктов во времени.

Методика исследования заключалась в следующем. Через расплав хлористого натрия пропускали пары POCl_3 в смеси с воздухом при температуре 980° . Расход POCl_3 составлял 2,4–2,5 г/час, воздуха – 2 л/час, навеска хлористого натрия – 20 г.

Для обеспечения избытка кислорода при протекании вторичных процессов после прекращения подачи POCl_3 расплав продували воздухом. Продолжительность продувки изменяли от 10 до 240 мин. Во всех опытах количество POCl_3 , подаваемое в расплав, было меньше рассчитанного по реакции (I). Расплав, полученный после прекращения подачи POCl_3 , наряду с полиметафосфатом натрия, содержал определенное количество непрореагировавшего хлористого натрия.

Для изучения динамики выделения хлора отходящий газ пропускали через поглотители, заполненные раствором KI . Периодически (через каждые 10 мин.) поглотители заменяли и в отобранных пробах определяли содержание хлора.

По окончании опыта расплав охлаждали и анализировали химическим методом, а также методами бумажной хроматографии и инфракрасной спектроскопии. Хроматографирование на бумаге выполнено по методике [1]. Инфракрасные спектры поглощения исследуемых образцов снимали на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14А в интервале $600-1400 \text{ см}^{-1}$ (призма NaCl) при точности измерения $\pm 10 \text{ см}^{-1}$. Образцы для снятия готовили прессованием с NaCl .

Обсуждение результатов. Зависимость количества хлора, выделяющегося в единицу времени, от продолжительности опыта представлена на рис.1.

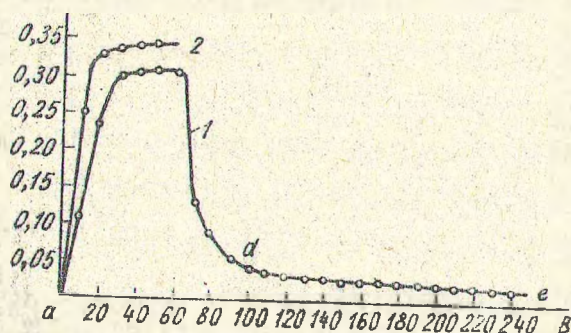


Рис.1. Зависимость скорости выделения хлора от продолжительности опыта
 А - скорость выделения хлора, г/мин.
 В - продолжительность опыта, мин.

Поскольку расход хлорокиси фосфора в течение опыта поддерживался постоянным, можно было ожидать, что скорость выделения хлора в процессе окисления POCl_3 будет также постоянной, причем моменты начала и окончания выделения хлора будут совпадать с моментами начала и окончания подачи POCl_3 в расплав.

В действительности кривая, характеризующая скорость выделения хлора в процессе окисления POCl_3 , имеет более сложный характер.

С увеличением продолжительности опыта (см. рис. I) скорость выделения хлора возрастает в течение первых 20-30 мин. до определенного уровня (участок а-в), после чего остается практически постоянной, вплоть до момента прекращения подачи POCl_3 в расплав (участок в-с). При дальнейшей продувке расплава воздухом (без подачи POCl_3) выделение хлора продолжается. В течение первых 20-30 мин. после прекращения подачи POCl_3 наблюдается довольно резкое падение скорости выделения хлора (см. рис. I, участок с-d), затем весьма незначительное (участок d-e).

Для расшифровки процессов, происходящих при окислении POCl_3 в расплаве хлористого натрия и объяснения сложного характера кривой

выделения хлора во времени, отбирали пробы расплава, соответствующие различным участкам кривой $abcde$ (см. рис.1) и анализировали их с помощью методов бумажной хроматографии и ИК-спектроскопии.

На рис.2 и 3 представлены хроматограммы и ИК-спектры поглощения продуктов, полученных на различных стадиях окисления $POCl_3$.

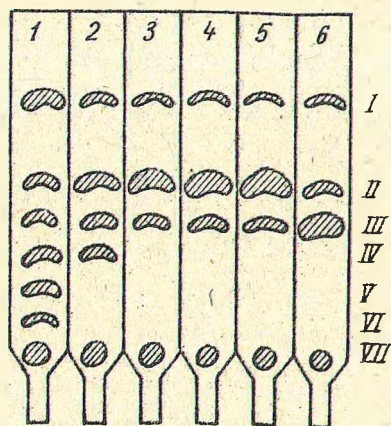


Рис.2. Хроматограммы продуктов окисления $POCl_3$ в расплаве хлористого натрия.

I - продукта, полученного без продувки; 2-6 - продуктов, полученных за время продувки, мин: 2 - 10; 3 - 60; 4 - 120; 5 - 180; 6 - 240.
I - орто; II - пиро; III - триполи; IV - тетраполи; V - пентаполи; VI - старт.

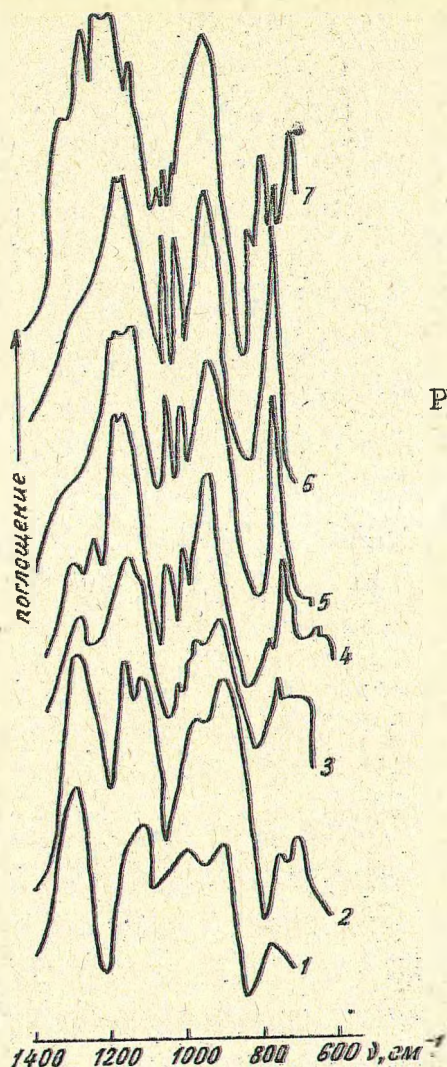


Рис. 3. ИК-спектры поглощения продуктов окисления POCl_3 в расплаве хлористого натрия.

ИК-спектры:
 1 - без продувки расплава; 2 - 7 - с продувкой в течение, мин.
 2 - 10; 3 - 30;
 4 - 60; 5 - 120;
 6 - 180;
 7 - 240.

По данным хроматографического анализа, продукт, полученный непосредственно после прекращения подачи POCl_3 в расплав (точка "С" на кривой I, рис.1), представлял собой смесь высокомолекулярных фосфатов, практически не поддающихся со старта, с линейными и кольцевыми полифосфатами (см. рис.2, хроматограмма I). Наличие кольцевых фосфатов было доказано хроматографированием образцов в щелочном растворителе [2]. Кроме того, в продукте присутствует значительное количество ортофосфата.

ИК-спектр полученного продукта (см. рис.3, кривая I) идентичен спектру полиметафосфатного стекла - соли Грэма [3], однако максимум некоторых частот поглощения, по сравнению с литературными данными, сдвинут в высокочастотную область.

Таким образом, на первой стадии окисления POCl_3 в расплаве хлористого натрия в качестве основного продукта образуется полиметафосфат натрия типа соли Грэма по реакции (I). Наличие ортофосфата в полученном продукте можно объяснить либо гидролизом полифосфатов в процессе растворения, либо гидролизом POCl_3 , растворенного в расплаве.

При продувке расплава воздухом в течение

10 минут происходит изменение состава фосфатов: уменьшается содержание ортофосфата и увеличивается содержание пирофосфата, наблюдается перераспределение и остальных полифосфатов (см. рис.2, хроматограмма 2). Уменьшение содержания ортофосфата в процессе продувки расплава воздухом подтверждает предположение о возможности растворения POCl_3 в расплаве. В пользу этого предположения свидетельствует также и характер кривой выделения хлора.

Медленное нарастание скорости выделения хлора на участке а-в (см. рис.1) показывает, что, наряду с окислением POCl_3 , происходит растворение его в расплаве. На участке с-d происходит окисление растворенного POCl_3 , что приводит к постепенному уменьшению скорости выделения хлора и содержания ортофосфата в продукте. Для доказательства высказанных предположений о растворении POCl_3 в расплаве были поставлены специальные опыты. Расплав хлористого натрия насыщали парами POCl_3 в токе аргона в течение 40 мин., а затем опыт продолжали по вышеописанной методике. В результате этого скорость выделения хлора в течение первых 10 мин. возрастала в 2,5 раза (см. рис.1, кривая 2). Это указывало на то,

что скорость выделения хлора зависит от концентрации POCl_2 в расплаве. Рост скорости выделения хлора на участке а-в (см. рис.1) происходит за счет увеличения концентрации POCl_2 вследствие растворения ее в расплаве.

В ИК-спектре продукта, соответствующего продувке расплава в течение 10 мин., появляются полосы с частотой максимума 1150 см^{-1} (область, характерная для $\nu_s \text{PO}_2$) и с частотой 702 см^{-1} ($\nu_s \text{POP}$), а также происходит перераспределение интенсивностей полос поглощения в области колебаний POP и PO_2 ($1050-800 \text{ см}^{-1}$) (см. рис.3, кривая 2). По данным ИК-спектроскопического анализа, можно предположить, что изменения в спектре вызваны начавшейся перестройкой в структуре полиметафосфата.

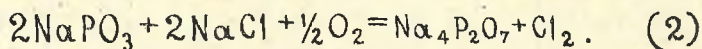
Более прогрессивные изменения в спектре поглощения появляются при увеличении времени продувки до 30 мин. (см. рис.3, кривая 3). Как видно, продолжается уменьшение интенсивности поглощения в области $1250-1300 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{as} \text{PO}_2$)), появляется сложная полоса в области колебаний $\nu_{as} \text{POP}$ ($943-1030 \text{ см}^{-1}$). Эти данные свидетельствуют о продолжающейся перестройке в структуре полиметафосфата.

Изменения, происходящие в структуре продукта, полученного при продувке расплава в течение 60 мин., носят более определенный характер.

В спектре данного продукта (см. рис.3, кривая 4) продолжается дальнейшее уменьшение интенсивности поглощения групп PO_2 ($1250 - 1300 \text{ см}^{-1}$), более четко разрешаются полосы, соответствующие частотам 991 см^{-1} ; 1033 см^{-1} - характерные для пирофосфата, интенсивность которых нарастает и в дальнейшем.

Результаты исследования образцов методом бумажной хроматографии показывают, что в продукте, отобранном после 60 мин. продувки, значительно увеличивается содержание пирофосфата. Количество высокомолекулярных фосфатов, находящихся на старте, при этом уменьшается (см. рис.2, хроматограмма 3).

Это указывает на то, что в данных условиях интенсивно протекает вторичный процесс - взаимодействие полиметафосфата натрия с хлористым натрием по реакции:



Выделение хлора по реакции (2) и небольшая скорость ее протекания обуславливают характер

кривой (см. рис.1) на участке d-e.

Реакция (2) исследовалась в работах [4,5]. Объясняя ее механизм, авторы [5] предполагают окисление NaCl и взаимодействие Na_2O с $(\text{NaPO}_3)_n$, сопровождающееся деградацией цепей $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$. При этом срединные группы превращаются в концевые более коротких цепей, так как такой переход сопровождается большим тепловым эффектом, чем концевой группы в изолированной PO_4 [6]. Большая вероятность превращения данных цепей в пирофосфат, а не в ортофосфат согласуется с полученными данными в нашей работе и наглядно иллюстрируется хроматографическими и ИК-спектроскопическими данными.

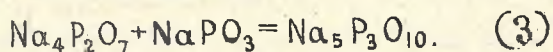
Более продолжительная продувка расплава (в течение 120-180 мин.), согласно хроматографическим данным, приводит к накоплению в расплаве пирофосфата (рис.2, хроматограмма 4, 5).

В ИК-спектре поглощения продуктов (рис.3, кривые 5,6) существенных изменений при этом не происходит. Отнесение максимумов частот поглощения и сравнение их с литературными данными [7] позволяет сделать заключение, что на данном этапе продукт представляет собой смесь преимущественно пирофосфата с бо-

лее высокомолекулярными фосфатами. Наличие некоторого количества высокомолекулярных фосфатов подтверждается присутствием в спектре сильного поглощения в высокочастотной области в интервале 1200-1350 см^{-1} ($\nu_{\text{ас}} \text{PO}_2$). Однако преобладающей фазой, очевидно, является пирофосфат натрия.

С увеличением времени продувки до 240 мин. происходит изменение состава и структуры продукта. Использование методов бумажной хроматографии и ИК-спектроскопии позволили установить, что в составе продукта, соответствующего продувке в течение 240 мин., находится преимущественно триполифосфат натрия (рис.2, хроматограмма 6 и рис.3, кривая 7). Это было подтверждено также результатами рентгенофазового анализа.

Образование триполифосфата в данных условиях возможно по реакции:



Наличие в составе продукта преимущественно триполифосфата свидетельствует о том, что с накоплением в расплаве пирофосфата скорость реакции (3) превышает скорость реакции (2).

Таким образом, на основании проведенного

исследования процесс окисления POCl_3 в расплаве хлористого натрия с последующей продувкой расплава воздухом может быть описан реакциями (1)-(3).

Л и т е р а т у р а

1. E.Karl-Kroupa. *Analyt.chem.*, 1956, 7, 1091.
2. G.Biberacher. *Z.anorg.allg.chem.*, 1956, 285, 1-2.
3. W.Bues, H.-W.Gehrke. *Z.anorg.allg.chem.*, 1956, 288, 307.
4. S.H.Remziye. *Bull.Soc.Chim.France.* 1952, 308, 398; 1955, 229, 916.
5. И.Б.Маркина, Н.К.Воскресенская. *Журнал неорганической химии*, 1967, 12, 3.
6. Ван Везер. *Фосфор и его соединения*. М., И-Л., 1962.
7. W.Bues, H.-W.Gehrke. *Z.anorg.allg.Chem.*, 1956, 288, 291.