

ВОРОБЬЕВ Н. И., ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ПТАШКОВА Г. В.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСОХЛОРИДА ФОСФОРА С ПОЛИФОСФАТОМ КАЛИЯ

В работах [1, 2] показано, что взаимодействие оксохлорида фосфора с кислородом в расплаве хлористого калия может быть использовано для получения полифосфата калия. При изучении химизма этого процесса было обнаружено, что  $\text{POCl}_3$  растворяется в расплаве и при этом влияет на свойства получаемого полифосфата калия [2]. В связи с этим возник интерес к изучению взаимодействия между  $\text{POCl}_3$  и полифосфатом калия, что явилось целью данной работы.

Взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с  $(\text{KPO}_3)_n$  при 25–500°С изучено термографическим методом. Исходными продуктами служили полифосфат калия, синтезированный из  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , с содержанием  $\text{Cl}$ -иона не более 0,5% и  $\text{POCl}_3$ , очищенный трехкратной перегонкой. Термографирование проводили в запаянных сосудах Степанова на пирометре Курнакова. Скорость нагревания образцов составляла 6–8 град/мин. Мольные отношения  $\text{KPO}_3:\text{POCl}_3$  в исходной смеси были следующими: 1:0,75; 1:1,70; 1:4,00; 1:2,90. Несмотря на различие в составе исходной смеси, наблюдалась хорошая воспроизводимость полученных термограмм. На кривой ДТА в области 25–125°С имеется широкий эндотермический эффект, который следует отнести к испарению  $\text{POCl}_3$  (рис. 1). В интервале температур 200–500°С наблюдается второй, более четко разрешенный эндоэффект, состоящий из нескольких накладывающихся эндоэффектов. Для выяснения природы сложного эндотермического эффекта была проведена серия опытов, сущность которых состояла в следующем. Смесь  $\text{POCl}_3$  и  $(\text{KPO}_3)_n$  в запаянных ампулах выдерживали в течение 6–8 ч при температурах тепловых эффектов (25, 100, 200 и 470°С), после чего ампулы вскрывали и для удаления избыточного  $\text{POCl}_3$  продували инертным газом при нагревании до 100°С.

Полученные образцы анализировали методами бумажной хроматографии, химического и рентгенофазового анализов. По данным химического анализа, увеличение температуры взаимодействия между  $\text{POCl}_3$  и  $(\text{KPO}_3)_n$  приводило к росту содержания  $\text{Cl}$ -иона в образцах с 2,5% при 25°С до 14,5% при 470°С, что свидетельствует о значительном поглощении  $\text{POCl}_3$  полифосфатом калия. Полученные образцы имели склонность к стеклованию. Интенсивность дифракционных пиков, относящихся к полифосфату калия, по мере увеличения температуры и содержания  $\text{Cl}$ -иона уменьшалась. Одновременно с этим происходило усложнение анионного состава образцов (рис. 2). Наиболее сложный анионный состав отвечает образцу, полученному при 470°С, содержащему максимальное количество  $\text{Cl}$ -ионов. В нем обнаруживается гомологический ряд линейных полифосфатов с примесью кольцевых фосфатов. Усложнение анионного состава образцов происходит одновременно с увеличением количества поглощенного  $\text{POCl}_3$  и совпадает с температурными границами эндоэффекта. Следовательно, природу этого эндоэффекта можно объяснить химическим взаимодей-

ствием между  $\text{POCl}_3$  и  $(\text{KPO}_3)_n$ , происходящим, по-видимому, с образованием соединений хлоридно-фосфатного состава.

Провести термографирование при более высоких температурах не удалось из-за большого давления паров  $\text{POCl}_3$ , приводящего к взрыву термографического сосуда. Поэтому взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с полифосфатом

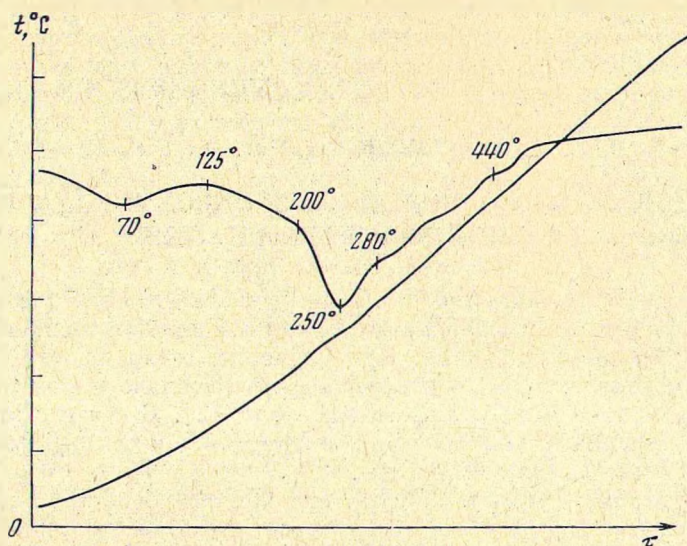


Рис. 1. Термограмма смеси  $(\text{KPO}_3)_n$  и  $\text{POCl}_3$

калия при  $900^\circ\text{C}$  изучали методом изотермического насыщения  $(\text{KPO}_3)_n$  парами  $\text{POCl}_3$ . Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. Навеску полифосфата К помещали в корундизовый тигель, опускали

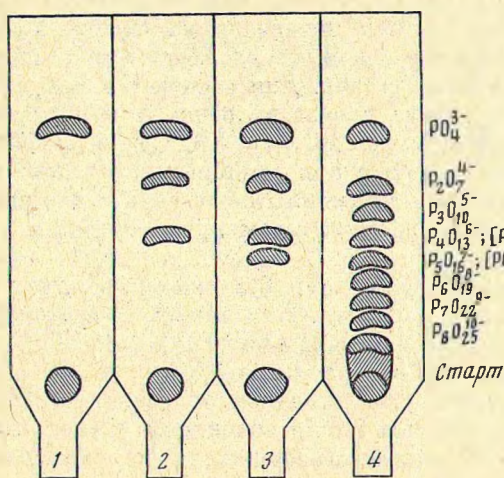


Рис. 2. Хроматограммы смесей  $(\text{KPO}_3)_n$  и  $\text{POCl}_3$ , выдержанных при  $t$   
1 — 25; 2 — 100; 3 — 200; 4 —  $470^\circ\text{C}$

в кварцевую пробирку и плавили в печи. По достижении заданной температуры в расплавленную соль подавали пары  $\text{POCl}_3$  под собственным давлением без участия газопосылителя по трубке, непосредственно соединенной с испарителем  $\text{POCl}_3$ . О количестве пропущенного через расплав  $\text{POCl}_3$  судили по убыли веса испарителя за время опыта. Расплав охлаждали, выливая на металлическую плиту. Анализ полученных продуктов показал, что, в соответствии с количеством поданного в расплав  $\text{POCl}_3$ , в них увеличивается содержание  $\text{Cl}$ -иона. Предельное содержание  $\text{Cl}$ -иона в образцах составляет 12,8%, а содержание свободного  $\text{POCl}_3$ , рассчита-

нное по общей кислотности водных растворов, не превышает 10,5%. Пропорционально количеству  $\text{Cl}$ -иона растет и содержание водорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Образцы, содержащие свыше 7%  $\text{Cl}$ -иона, полностью водорастворимы (таблица).

Сравнивая содержание в образцах Cl-иона и  $\text{POCl}_3$ , нетрудно убедиться в том, что количество Cl-иона, найденное аналитически, превышает теоретически рассчитанное по содержанию свободного  $\text{POCl}_3$ . Это позволяет предположить, что часть  $\text{POCl}_3$  находится в расплаве в свободном состоянии, а часть химически связана с  $(\text{KPO}_3)_n$ .

Образцы  $(\text{KPO}_3)_n$ , насыщенные  $\text{POCl}_3$ , в отличие от исходного  $(\text{KPO}_3)_n$  были рентгеноаморфными. В анионном составе их, по данным бумажной хроматографии, увеличивалось содержание кольцевых фосфатов и ортофосфата. Такое изменение анионного состава свидетельствует либо о гид-

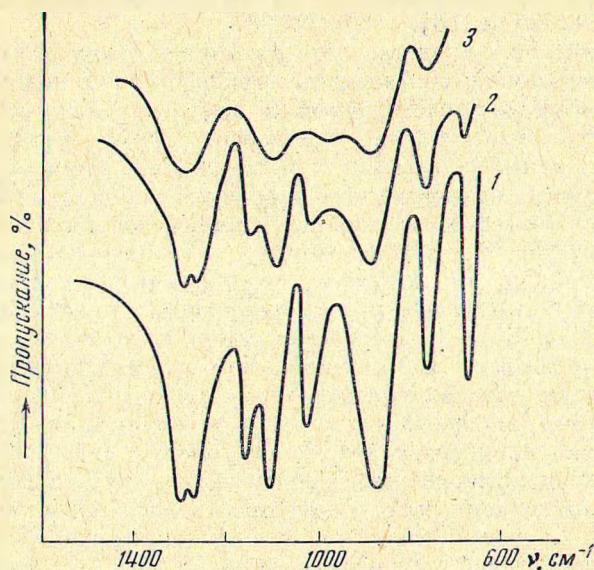


Рис. 3. ИК-спектры поглощения  $(\text{KPO}_3)_n$  с различным содержанием  $\text{POCl}_3$  (в пересчете на Cl-ион)  
1 — исходный  $(\text{KPO}_3)_n$ ; 2 — 1,5; 3 — 12%

ролизе полифосфата калия в процессе растворения в воде, либо о химическом взаимодействии между  $\text{POCl}_3$  и  $(\text{KPO}_3)_n$ , приводящем к изменению фазового состава последнего. Гидролиз полифосфата калия при комнатной температуре и значении pH 2,5 происходит очень медленно [3, 4]. Тем не менее, поскольку определение фазового состава фосфатов методом бумажной хроматографии связано с переводом вещества в раствор, в кислой среде которого не исключена гидролитическая деградация полифосфата калия, определенный интерес представляло ИК-спектроскопическое исследование данных образцов.

На рис. 3 приведены ИК-спектры поглощения образцов, содержащих различное количество Cl-иона. Спектр исходного полифосфата имеет в области валентных колебаний связей P—O ( $650\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ ) восемь полос

#### Изменение состава образцов в зависимости от количества пропущенного $\text{POCl}_3$

$\text{POCl}_3 /$ $(\text{KPO}_3)_n$ (весовое)	Содержание в образцах, %			$\text{POCl}_3 /$ $(\text{KPO}_3)_n$ (весовое)	Содержание в образцах, %		
	Cl <sup>-</sup>	$\text{POCl}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5(\text{водн}) /$ $\text{P}_2\text{O}_5$ (общ)		Cl <sup>-</sup>	$\text{POCl}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$ (водн) / $\text{P}_2\text{O}_5$ (общ)
0,00	0,30	—	0,83	2,16	12,50	10,50	97,5
0,13	1,54	0,50	7,4	4,00	12,80	10,50	96,0
0,29	7,00	3,37	62,4	4,73	12,80	10,48	95,5
0,52	12,25	10,00	96,7				

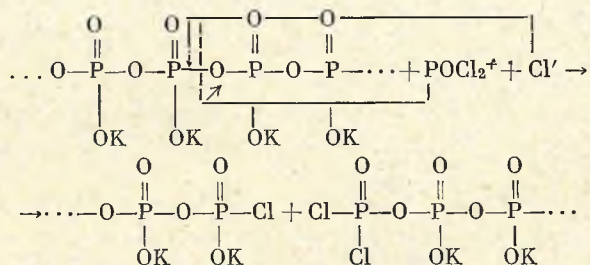
поглощения, характеризующих кристаллический полифосфат К — соль Курроля (рис. 3, 1). Спектр фосфата, содержащего до 1,5% Cl-иона, отличается ослаблением интенсивности полос поглощения, относящихся к соли Курроля (рис. 3, 2). С увеличением содержания Cl-иона до 10% спектр образца становится еще более нечетким, диффузным (рис. 3, 3).

Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах указывают на происходящую перестройку в структуре полифосфата К под влиянием взаимодействия с  $POCl_3$ . ИК-спектр образца, содержащего максимальное количество Cl-иона, по характеру и положению полос поглощения аналогичен спектрам стеклообразных метафосфатов [5] или ультрафосфатов с величиной  $R$ , близкой к единице [6].

Большой интерес представляет механизм взаимодействия  $POCl_3$  с  $(KPO_3)_n$ , приводящий к образованию стеклообразной модификации полифосфата К, полностью растворимой в воде.

Из литературы известно, что при добавлении к кристаллическому полифосфату К некоторых веществ и последующей термической обработке смеси растворимость полифосфата К в воде увеличивается, достигая в ряде случаев 100%. В качестве модифицирующих добавок исследованы окислы металлов, сульфаты, фосфаты щелочных и щелочноземельных металлов и некоторые хлориды. Модифицирующее влияние указанных добавок объясняется следующими факторами: встраиванием атомов примеси в структуру метафосфата К и образованием твердого раствора, диспергацией кристаллов метафосфата К при совместной кристаллизации выпадающих фаз, образованием кристаллических фосфатов, отличных от метафосфата К, и образованием аморфных фаз. Во многих случаях отмечается, что при введении добавки происходит разрыв мостиковых связей P—O—P, сопровождающийся деполимеризацией полифосфата и образованием фосфатов с различной длиной цепи, что создает пространственные затруднения при кристаллизации и способствует появлению аморфной фазы [4]. Образование стеклообразной модификации полифосфата К при высокотемпературном взаимодействии  $POCl_3$  и  $(KPO_3)_n$ , а также данные бумажной хроматографии позволяют предположить, что хлорокись фосфора также обладает деполимеризующим действием по отношению к полифосфату К.

Согласно имеющимся литературным данным [7, 8], молекула  $POCl_3$  способна распадаться на  $POCl_2^+$  и Cl-ионы. Принимая во внимание возможность такого распада  $POCl_3$  в расплаве  $(KPO_3)_n$ , можно предположить следующий механизм взаимодействия. В присутствии ионов  $POCl_2^+$  и Cl' связи P—O—P ослабляются и разрушаются. По месту разрыва связей происходит присоединение указанных ионов



В соответствии с предполагаемым механизмом при взаимодействии  $POCl_3$  и  $(KPO_3)_n$  возможно образование хлорофосфатов К.

Следует отметить, что в настоящее время соединения подобного типа известны для элементов II и III групп, а также р.з.э. Подобные соединения для элементов I группы пока не описаны. Поэтому постановка специальных исследований в этой области необходима в дальнейшем.

## ВЫВОДЫ

Методами термографии и изотермического насыщения изучено взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с  $(\text{KPO}_3)_n$  в интервале температур 25–900°С. Взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с  $(\text{KPO}_3)_n$  сопровождается превращением кристаллического  $(\text{KPO}_3)_n$  в стекловидный, что обуславливает значительное увеличение растворимости полифосфата калия в воде. Высказано предположение, что при взаимодействии  $\text{POCl}_3$  с  $(\text{KPO}_3)_n$  образуются соединения хлоридно-фосфатного состава.

## Литература

1. Печковский В. В., Воробьев Н. И., Пташкова Г. В. Авт. свидет. СССР, № 266745 от 7.10.68.
2. Воробьев Н. И., Печковский В. В., Пташкова Г. В. Исследования в области неорганической технологии. Соли, окислы, кислоты. «Наука», Л., 1972, стр. 154.
3. Черепанова А. С., Гришина И. А. Химия и химическая технология конденсированных фосфатов. «Наука», Алма-Ата, 1970, стр. 7.
4. Ван-Везер Дж. Р. Фосфор и его соединения. Изд. иностр. лит. М., 1963.
5. Vies W., Gehrke H. W. Z. anorgan. und allegm. chem., Bd 288, 291 (1956).
6. Бектуров А. В., Калмыков С. Й., Хон К. В., Полетаев Э. В. Изв. АН КазССР, № 2, 1 (1970).
7. Halmen M., Klein J. Advances Mass Spectrometry, v. 3, 267 (1960).
8. Begut A., Symons M. C. R. J. Chem. Soc., v. 12, 2065 (1971).

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила  
5 января 1973 г.