

УДК 661.635

*Мартыничук С. П., Кузьменков М. И., Печковский В. В.,  
Породзинская И. Н.*

### НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОФТОРФОСФАТА НАТРИЯ

Монофторфосфат натрия может применяться в качестве компонента в производстве оптических стекол [1], профилактической добавки в зубо-врачебных цементах [2] и др.

В литературе имеется несколько работ, посвященных исследованию способов получения  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  [3–5]. В частности, предлагается непрерывный метод получения монофторфосфата натрия, заключающийся в сплавлении метафосфата и фторида натрия при 873 К в атмосфере сухого аргона [5]. Известен также способ получения, заключающийся во взаимодействии  $\text{NaF}$  с различными фосфатами (триполи-, пиро-, орто-) при добавлении в реакционную массу  $\text{P}_2\text{O}_5$  [6]. Общим недостатком указанных способов получения  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  является относительно высокая температура синтеза, невысокие выход и степень чистоты получаемого продукта, необходимость применения аргона для предотвращения взаимодействия продукта с влагой воздуха.

Для исключения указанных недостатков мы разработали новый способ получения  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  [7], сущность которого заключается в термообработке смеси карбоната натрия, фосфорной кислоты и фторсодержащего соединения (в частности, бифторида аммония).

Для исследования процессов, протекающих при нагревании в атмосферных условиях исходной смеси реагентов, взятых в оптимальном соотношении, использовали методы дериватографического, рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, бумажной хроматографии и потенциометрического титрования (таблица).

Из приведенных в таблице данных видно, что при смешивании  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  рентгенографически обнаружены  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NaF}$ .

На основании результатов дериватографического исследования (рис. 1) и данных, приведенных в таблице, установлена природа эндотермических эффектов на кривой ДТА. Первый эндоэффект с минимумом при 453 К

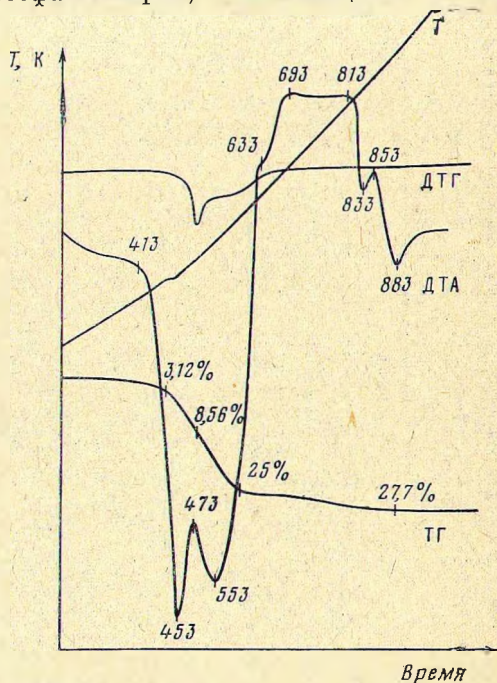


Рис. 1. Дериватограмма исходной смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{HF}_2$

Состав продуктов динамического нагревания исходной смеси

| Метод исследования        | Температура, К                                 |  |  |   |                                   |  |   |   |   |  |
|---------------------------|--|--|--|---|-----------------------------------|--|---|---|---|--|
|                           | исх.   | 413  | 478  | 553   | 633                               | 693  | 813   | 853   | 883   | 923  |
| Химический анализ         | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , масс. %        | 33,46  | 34,80  | 37,30   | 46,40                             | 47,20  | 47,60   | 48,10   | 52,10   | 53,10  |
|                           | F, масс. %                                     | 20,70  | 21,30  | 19,00   | 14,20                             | 12,90  | 11,30   | 9,40  | 7,90  | —  |
| Рентгенофазовый анализ    | NaF  | NaF  | NaF  | NaF (ост.)  | Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F | Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F                      | Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F                     | Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F               | Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F (ост.)        | Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F (следы)      |
|                           | NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ост.) |                                   |  | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (следы) | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  |
|                           | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (ост.)        | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (ост.)        |  | Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F (следы)             |                                   |  |   |   |   |  |
| Хроматографический анализ | (PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>               | (PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>               | (PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>               | (PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup>                      | (PO <sub>3</sub> F) <sup>2-</sup> | (PO <sub>3</sub> F) <sup>2-</sup>                      | (PO <sub>3</sub> F) <sup>2-</sup>                     | (PO <sub>3</sub> F) <sup>2-</sup>               | (PO <sub>3</sub> F) <sup>2-</sup>               | (PO <sub>3</sub> F) <sup>2-</sup>              |
|                           |  |  |  | (PO <sub>3</sub> F) <sup>2-</sup>                     |                                   | (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup> (следы) | (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup>        | (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup>  | (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup>  | (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup> |
|                           |  |  |  |   |                                   |  | (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sup>5-</sup>       | (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sup>5-</sup> | (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sup>5-</sup> | (P <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup> |

соответствует разложению  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , образовавшегося при взаимодействии  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , и выделению в газовую фазу главным образом аммиака ( $\sim 1$  моля), согласно данным [8], по которым разложение  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  сопровождается эндозффектом при 450 К. По результатам хроматографического анализа в составе исследуемых образцов, нагретых до 473 К, присутствует только ортофосфат-анион.

Эндозффект с минимумом при 553 К обусловлен одновременным выделением из образца в газовую фазу фтористого водорода (0,74 моля)

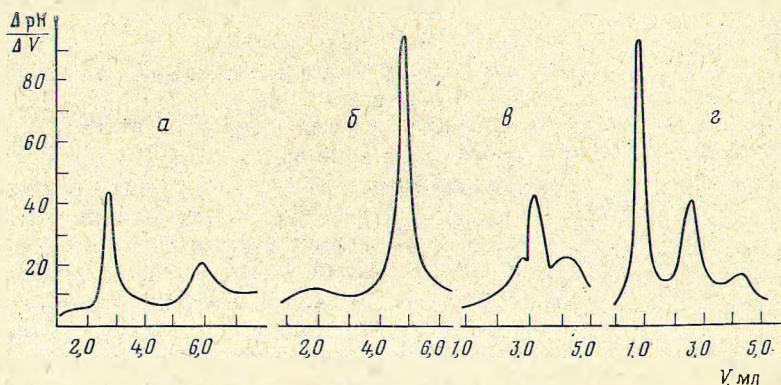


Рис. 2. Кривые титрования образцов, полученных взаимодействием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при различных температурах: *a* — исходная смесь; *b* — 623–673; *c* — 823–873; *z* — 1023–1073 К

и конституционной воды (1 моль) и появлением  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ , что подтверждается данными химического анализа. Небольшие количества монофторфосфатного аниона, судя по данным бумажной хроматографии, также обнаруживаются при 553 К, причем количество  $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ -аниона увеличивается с ростом температуры. При этом в образце одновременно снижается содержание орто-формы.

При нагревании исходной смеси до 573 К происходит образование монофторфосфата натрия, который был идентифицирован рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим методами анализа. Из данных ИК-спектроскопического анализа следует, что в интервале 623–673 К  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  является основным продуктом. ИК-Спектр полученного продукта идентичен спектру, описанному в [9], согласно которому полосы поглощения 1240, 1010, 775, 755  $\text{cm}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям монофторфосфат-аниона. Рентгенограммы образцов, синтезированных при 623–673 К, согласуются с литературными данными [10] и содержат несколько четких дифракционных максимумов (при  $d=3,89$ ; 3,46; 2,80; 2,73; 2,70), наличие которых свидетельствует о присутствии  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ .

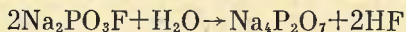
Результаты химического анализа показали, что брутто-состав образца, полученного в оптимальных условиях синтеза, содержит 49,1%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (вычислено для  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  49,3%) и 12,9% F (вычислено для  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  13,12%). На хроматограмме образцов, синтезированных при 623–673 К, присутствует в основном  $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ -анион.

Эти данные подтверждаются результатами потенциометрического титрования. Для установления анионного состава продуктов, образующихся при синтезе монофторфосфата натрия, а также идентификации монофторфосфатного аниона был применен метод ипотенциометрического титрования [11], разработанный для исследования  $\text{BaPO}_3\text{F}$ . По результатам измерений построены дифференциальные кривые титрования (рис. 2).

Кривая титрования исходной смеси свидетельствует о присутствии в растворе ортофосфат- и фторид-анионов (рис. 2, *a*). При 623–673 К образуется  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ . Кривая титрования этих образцов (рис. 2, *b*) подобна кривой титрования монофторфосфата натрия, описанной в [12].

Увеличение температуры до 813—853 К вызывает усложнение состава продуктов термообработки, которое сопровождается появлением на хроматограмме пиро-, триполи- и триметафосфатов, что соответствует эндоэффекту на кривой ДТА с минимумом при 833 К (рис. 1). Величина суммарной убыли массы при этой температуре, найденная экспериментально (27,7%), близка к теоретической (27,64%).

Повышение температуры нагревания исходной смеси до 883 К приводит к плавлению образца и резкому увеличению содержания  $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$  за счет гидролиза  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  влагой воздуха при высоких температурах по реакции



Кривая титрования образца, полученного при указанной температуре, свидетельствует об образовании смеси  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  (рис. 2, в). На рентгенограмме продукта нагревания исходной смеси при 923—973 К присутствуют линии, принадлежащие в основном  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . В области более высоких температур хроматографически фиксируется пирофосфат-анион.

При изучении поведения  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  в процессе нагревания установлено, что он устойчив до 723 К; по мере дальнейшего нагревания продукт подвергается заметному гидролизу с выделением фтористого водорода и образованием  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; степень гидролиза растет с повышением температуры. Выше 873 К становится заметной летучесть пиро- и полифосфатов, образующихся при гидролизе фторфосфата. Следовательно, для сохранения анионной чистоты  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ , получаемого при 773—873 К, уже требуется исключение контакта продукта с влагой воздуха.

Таким образом, разработанный способ обеспечивает получение  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  высокой степени чистоты при сравнительно низкой температуре 623—673 К.

#### ВЫВОДЫ

Разработан новый способ получения  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  термической обработкой смеси карбоната натрия, фосфорной кислоты и бифторида аммония. Изучено изменение фазового состава исходной смеси при нагревании до 973—1073 К. Установлено, что выше 723 К монофторфосфат натрия гидролизуется с образованием пирофосфата натрия и выделением фтористого водорода в газовую фазу.

#### Литература

1. Мардиросова И. В., Бухалова Г. А., Шпакова В. М., Токман И. А. Некоторые свойства монофторфосфатов щелочных металлов.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1973, т. 9, № 6, с. 970.
2. Shourie K. L., Hein I. J. Dent. Res., 1950, v. 29, p. 529.
3. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955.
4. Lange W. Uber das Gleichgewicht Phosphor — Säure — Fluorwasserstoff-monofluor-phosphorsäure Wasser.— Ber. Dtsch. chem. Gesellschaft B, 1929, B. 62, № 4, S. 1084.
5. White Etal W. E. Process and apparatus for production of alkali metal monofluorophosphate. Pat. USA, 1969, № 346605.
6. Tshako Mitsutomo a. oth. Получение монофторфосфата натрия по реакции различных фосфатов натрия с фторидом натрия.— J. Pharm. Soc. Jap., 1974, v. 94, № 4, p. 504.
7. Кузьменков М. И., Печковский В. В., Маргынчик С. П. Способ получения мо-нофторфосфатов щелочных и щелочноземельных металлов. А.с. № 512171 (СССР).— Оpubл. в Б.И., 1976, № 16.
8. Маргулис Е. В., Бейскеева Л. И., Копылев Н. И., Фишман М. А. Термическое разложение фосфатов аммония.— Ж. прикл. химии, 1966, т. 39, № 10, с. 2364.
9. Corbridge D. E. C., Lowe E. J. The Infrared Spectra of Some Inorganic Phosphorus Compounds.— J. Chem. Soc., 1954, v. 12, с. 4555.
10. X-Ray Powder Data File Philadelphia: ASTM, 1960.
11. Печковский В. В., Кузьменков М. И., Маргынчик С. П., Черчес Г. Х. Исследования продуктов синтеза монофторфосфата бария методом потенциометрического титрования.— Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1976, т. 6, с. 75.
12. Рысс И. Г., Тульчинский В. Б. Вторая константа диссоциации фторфосфорной кислоты  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ .— Ж. неорган. химии, 1961, т. 6, № 6, с. 1856.