

*КУЗЬМЕНКОВ М. И., ПЕЧКОВСКИЙ В. В., МАРТЫНЧИК С. П.,
БАРАННИКОВА Т. И.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОФТОРФОСФАТА БАРИЯ

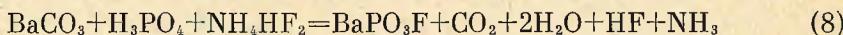
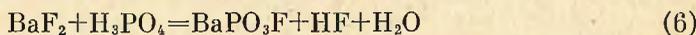
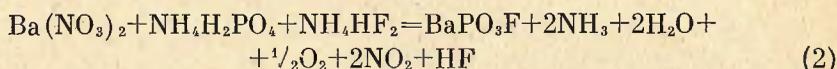
Монофторфосфат Ва используют в качестве шихтного компонента при производстве специальных оптических стекол.

В литературе имеется несколько работ, посвященных синтезу ВаРО₃F спеканием Ва(РО₃)₂ с ВаF₂ при 800–900° С [1–3], а также термообработкой смеси Ва(НО₃)₂ с NH₄H₂PO₄ и NH₄HF₂ [4]. Однако указанные способы вследствие недостаточной изученности и сложности аппаратного оформления не могут быть основой для разработки промышленного метода производства ВаРО₃F.

Поэтому цель данного исследования заключалась в разработке более рационального способа получения монофторфосфата бария.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выяснения возможности протекания процессов, ведущих к образованию ВаРО₃F, был выполнен термодинамический расчет следующих реакций



Изобарно-изотермический потенциал ΔZ_T^0 рассчитывали по методике [5]. Термодинамические характеристики, используемые для расчета ΔZ_T^0 реакций (1–8), были взяты из [6] и оценены методами сравнительных расчетов [7]. Изобарно-изотермический потенциал для всех реакций рассчитывали в интервале температур 298–673° К, через каждые 50°. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Видно, что все рассмотренные реакции при 200° С и выше термодинамически возможны.

Сравнивая значения ΔZ_T^0 представленных реакций, можно заключить, что выше 250° С наиболее вероятна реакция образования ВаРО₃F из ВаСО₃, Н₃РО₄, NH₄HF₂ (8), которая легла в основу разработанного способа [8].

Указанный способ состоит из двух стадий. На первой стадии Н₃РО₄ нейтрализуют ВаСО₃ с получением суспензии ВаНРО₄. Найдено, что наи-

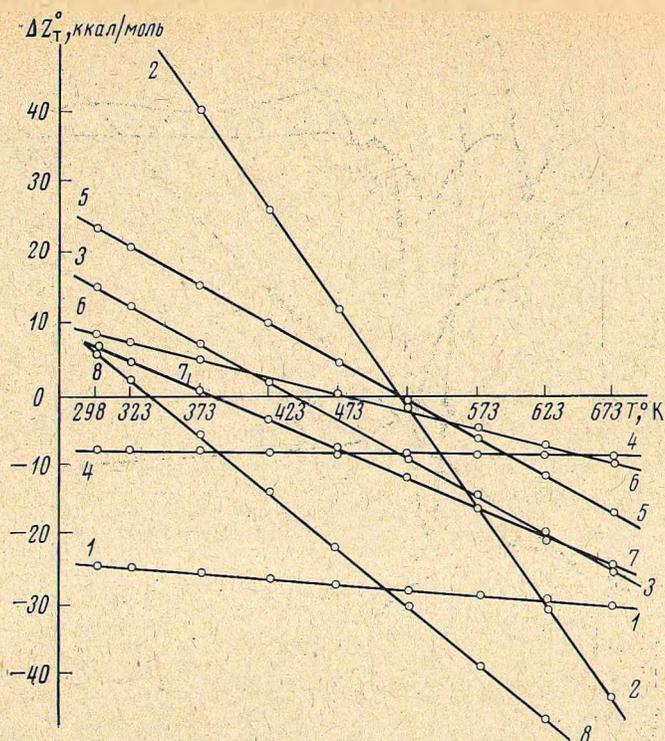


Рис. 1. Зависимость изменения изобарного потенциала реакций (1)–(8) (см. текст) от температуры

большая полнота протекания реакции достигается при использовании 2%-ного избытка H_2PO_4 (концентрации 30–40%) по отношению к стехиометрии. Использование суспензии позволило на второй стадии облегчить получение однородной смеси с бифторидом аммония, который брали в 5%-ном избытке по отношению к стехиометрическому количеству. Полученную смесь упаривали досуха и затем нагревали в муфельной печи.

В исследовании был использован комплекс физико-химических методов анализа, включающий дифференциально-термический, рентгенофазовый, ИК-спектроскопический и химический методы анализа. Термографирование проводили на дериватографе системы «Паулик» при атмосферном давлении в открытом платиновом тигле; скорость нагревания поддерживали в интервале 9–10 град/мин, навеска анализируемого вещества составляла 1 г. Термообработку исходной смеси осуществляли при температурах, близких к экстремальным точкам на дифференциальной кривой; продукты термообработки охлаждали в эксикаторе.

Рентгенограммы исследуемых продуктов записывали на дифрактометре УРС-50НМ с железным антикатодом и никелевым фильтром. ИК-спектры поглощения образцов снимали на спектрофотометре UR-20 в интервале частот 400–4000 см^{-1} ; таблетки готовили прессованием с КВг (концентрация анализируемого вещества в таблетке 0,5 масс. %).

Продукты взаимодействия исходных веществ анализировали по известным методикам на общее содержание P_2O_5 [9], Ba^{+2} [10], NH_3 [11], F^- и CO_2 [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования превращений, происходящих при получении монофторфосфата Ва, свежеприготовленную и упаренную смесь указанных выше компонентов подвергали термографированию. На рис. 2 приведена

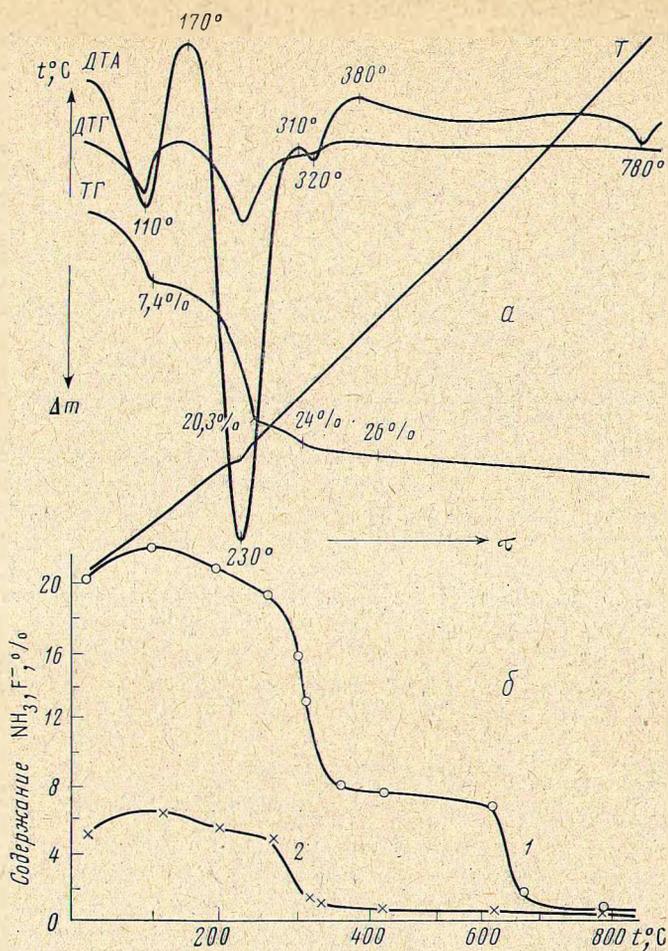


Рис. 2. Дериватограмма исходной смеси (а) и зависимость содержания F^- (1), NH_3 (2) в образцах от температуры (б)

дериватограмма, из которой видно, что взаимодействие реагентов сопровождается отчетливыми эндоэффектами с минимумами при 110, 230, 320 и 780° С. Первый эффект при 110° С связан с удалением адсорбционной влаги, что подтверждается данными химического анализа (рис. 2, кривые 1, 2), из которых следует, что содержание аммиака и фтора в образцах при 110° С возрастает за счет удаления воды. Согласно кривой ТГ, убыль массы после первого эндоэффекта равна 7,4%.

Появление на кривой ДТА глубокого эндоэффекта с минимумом при 230° С вызвано одновременным выделением в газовую фазу основного количества аммиака (0,81 моля), конституционной воды (0,44 моля) и небольшого количества (0,2 моля) фтористого водорода. Потеря массы образца после второго эффекта равна 20,3%.

Дальнейшее нагревание вызывает появление эндоэффекта с минимумом при 320° С, соответствующего окончательному удалению воды (0,56 моля), аммиака (0,15 моля), фтора (0,62 моля) и образованию монофторфосфата Ва, что доказывается результатами ИК-спектроскопии (рис. 3) и данными химического анализа. При температуре образования $ВаPO_3F$ (230–320° С) на кривых 1, 2 (рис. 2) наблюдается скачок, причем для NH_3 более резкий, что обусловлено его удалением и связыванием фтора во фторфосфатные группировки $(PO_3F)^{2-}$. Убыль массы после третьего эндоэффекта составляет 24%. Суммарная потеря массы в интервале тем-

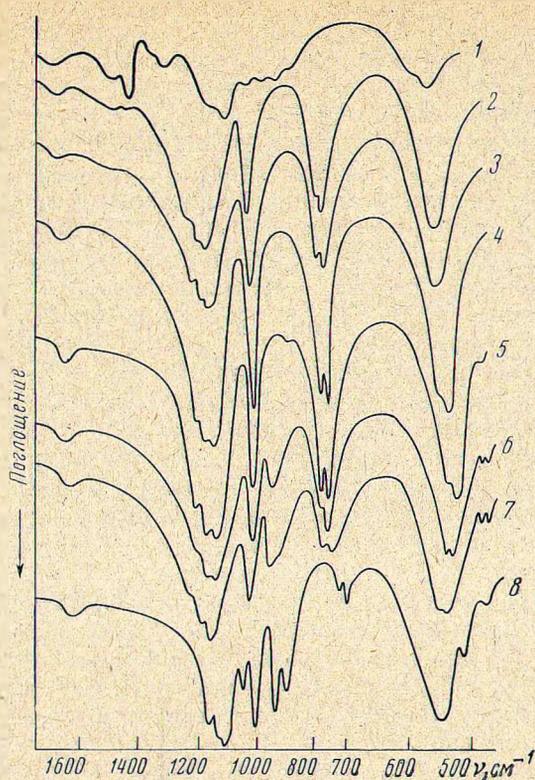


Рис. 3. ИК-спектры продуктов термообработки исходной смеси при различных температурах
 1 — 200, 2 — 300, 3 — 350, 4 — 400, 5 — 500, 6 — 600,
 7 — 700, 8 — 800–900° С

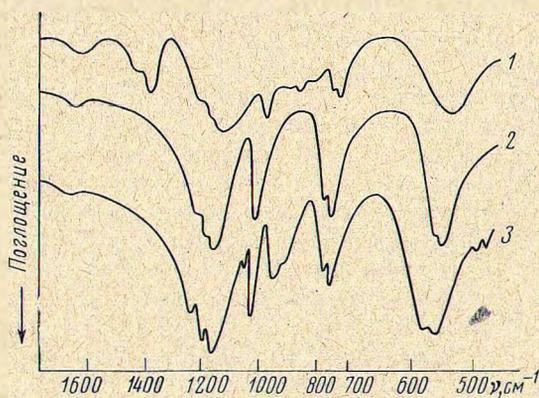


Рис. 4. ИК-спектры продуктов термообработки при 350° С
 1 — 0,25, 2 — 1, 3 — 2 ч

ператур 320–400° С равна 26%, что хорошо согласуется с расчетной (26,28%).

Дальнейшее нагревание образца приводит к появлению на кривой ДТА эндоэффекта с минимумом при 780° С, который связан с полиморфным превращением низкотемпературной модификации $\alpha\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в высокотемпературную $\delta\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [13].

Результаты химических анализов показали, что брутто-состав образцов, полученных при 350–400° С, отвечает формуле BaPO_3F . Идентифи-

кацию полученных образцов проводили с использованием метода ИК-спектроскопии. Сопоставление результатов химического анализа с данными ИК-спектроскопии позволяет заключить, что монофторфосфат Ва существует в интервале температур 300–600° С. Образование монофторфосфата Ва подтверждается наличием в ИК-спектрах продуктов, синтезированных при 300–350° С, интенсивной полосы, имеющей дублетную структуру при 780–750 см⁻¹ и обусловленной связью Р–F (рис. 3, кривые 2, 3). Кроме того, в ИК-спектрах продуктов реакции, полученных в указанном интервале температур, имеются полосы поглощения при 1215, 1180, 1010, 545, 540 см⁻¹, наличие которых, согласно работам [14, 15], обусловлено поглощением аниона PO₃F²⁻. Характерным признаком является наличие в спектре ВаPO₃F интенсивной и четкой полосы при 1010 см⁻¹. Результаты ИК-спектроскопии совпадают с данными рентгенофазового анализа, которые подтверждают индивидуальность полученного ВаPO₃F [16].

В интервале 600–650° С происходит образование Ва₂P₂O₇ за счет гидролиза монофторфосфата Ва влагой воздуха. Эта реакция сопровождается выделением фтористого водорода, что вызывает резкое снижение содержания фтора в образце (рис. 2, кривая 1). В интервале температур 600–700° С содержание монофторфосфата в продуктах термообработки уменьшается, а количество Ва₂P₂O₇ увеличивается.

Анализ спектров образцов, полученных в интервале температур 600–750° С, показывает, что при увеличении температуры связи Р–F ослабевают (уменьшается интенсивность, наблюдается смещение полос) и усиливаются связи Р–О–Р с колебаниями в области 945–900 см⁻¹, характерные для пирофосфата. Интерпретация спектров и отнесение частот максимумов колебаний интенсивных полос позволяет идентифицировать структуру соединения, полученного при температурах 600–750° С, как α-Ва₂P₂O₇ [17]. С повышением температуры термообработки обнаруживается разница в ИК-спектрах, а именно: существенно возрастает интенсивность полос с частотами около 720 и 690 см⁻¹. Согласно ИК-спектру (рис. 3, кривая 8), продукты термообработки при 800–900° С представляют собой в основном δ-Ва₂P₂O₇ [18]. Полиморфное превращение α→δ-Ва₂P₂O₇ сопровождается эндоэффектом в интервале 750–780° С.

На рентгенограммах образцов, обработанных при 750° С и выше, регистрируются пики, соответствующие высокотемпературной модификации δ-Ва₂P₂O₇ и практически совпадающие с литературными данными [13].

Как было показано выше, на ИК-спектрах продуктов, полученных при 350–400° С, отсутствуют полосы поглощения, принадлежащие исходным компонентам и пирофосфату Ва. Следовательно, эта температурная область является оптимальной, обеспечивающей получение чистого монофторфосфата Ва. Кроме температуры, большое влияние на чистоту получаемого продукта оказывает продолжительность нагревания. На основании ИК-спектроскопических данных (рис. 4) было установлено, что при 350° С оптимальное время выдержки образцов составляет 0,5÷1 ч.

ВЫВОДЫ

Разработан и исследован способ получения монофторфосфата Ва, заключающийся в термообработке фосфорной кислоты, карбоната бария и бифторида аммония. Оптимальный режим процесса: нагревание в течение 0,5–1 ч при 350–400° С.

Литература

1. Халилев В. Д., Николина Г. П., Федорушкое Б. Г. Авт. свид. № 453 351. Бюлл. изобр. № 46, 1974.
2. Николина Г. П., Петровская М. Л., Юдин Д. М., Шендрик А. В., Федорушкое Б. Г. Ж. неорганической химии, т. 19, 1241 (1974).
3. Бухалова Г. А., Токман И. А., Мардиросова И. В. Тр. II Всесоюз. симпозиума по химии неорганических фторидов. М., 1970, с. 91.
4. Розанова Т. М. Автореф. канд. диссертации, Л., 1973.

5. *Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. Г.* Термодинамика силикатов. М., Госстройиздат, 1965.
6. *Карапегьянц М. Х., Карапегьянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.
7. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1970.
8. *Кузьменков М. И., Печковский В. В., Маргынчик С. П.* Авт. свид. № 512 171 от 17.10.1974. Бюлл. изобр. № 16, 1976.
9. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений. Л., «Химия», 1973.
10. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М., «Химия», 1966.
11. *Бабко А. К., Пятницкий И. В.* Количественный анализ. М., «Высшая школа», 1968.
12. *Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х.* Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., «Химия», 1965.
13. *Щегров Л. Н.* В сб. ст. «Исследования в области неорганической технологии». Л., «Наука», 1972, с. 92.
14. *Buhler K., Vues W. Z.* anorg. allg. Chem., B. 308, 62 (1961).
15. *Corbridge D. E. C., Lowe E. J. J.* Chem. Soc., v. 12, 4555 (1954).
16. *Николина Г. П., Петровская М. Л., Халилев В. Д.* В сб. «Производство технического и строительного стекла». Саратов, Приволжск. кн. изд-во, 1975, с. 65.
17. *Лазарев А. И., Тенишева Т. Ф.* Ж. неорган. материалы, т. 5, 82 (1969).
18. *Полетаев Э. В., Кушников Ю. А.* Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР, т. 16, 99 (1967).

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила
10 марта 1977 г.