

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. Н. ЩЕГРОВ, А. С. ШУЛЬМАН

## О РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИ- И МЕТАФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Метафосфат кальция  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ , образующийся при дегидратации монофосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , интересен как высококонцентрированное фосфорное удобрение (расчетное содержание в нем  $\text{P}_2\text{O}_5$  составляет 71,7%), а также тем, что является типичным представителем класса неорганических полимеров фосфора. Обсуждение его состава и строения до сих пор продолжает носить дискуссионный характер.

Нами проведено изучение одного из важных свойств метафосфата кальция, характеризующего его как удобрение, — растворимости в различных средах, а также сделана попытка связать это свойство с составом и строением метафосфата. Параллельно исследовались растворимость и состав полифосфатов кальция, являющихся промежуточными продуктами дегидратации.

В последнее время появились работы, в которых указывается на эффективность применения стекловидных удобрений, представляющих собой сплавы соединений микроэлементов со стеклами. Подобное стекло, внесенное в почву, служит в качестве микроудобрения в течение ряда лет [1].

В СССР стекловидные удобрения были впервые получены в Новочеркасском политехническом институте под руководством К. П. Азарова [2]. Проведенные опыты подтверждают возможность и целесообразность питания растений микроэлементами, введенными в почву труднорастворимыми стеклами.

Известно, что метафосфат кальция после плавления и быстрой заковки полностью приобретает структуру аморфного стекла. Отсюда возникает идея получения комплексного фосфорного удобрения на основе стекловидного метафосфата кальция. Нами в качестве микроэлементов были взяты молибден и марганец, играющие важную роль в жизни растений.

Представляло также интерес изучить роль вводимых соединений молибдена и марганца как модификаторов свойств и состава поли- и метафосфатов кальция. Подобных работ в литературе не найдено. Единственная работа, посвященная модифицированию свойств метафосфата кальция добавками, — это статья Бобровницкого и Стопа [3]. Они сплавляли метафосфат кальция с  $\text{CaO}$ , апатитом,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaF}_2$  и др. и исследовали зависимость между изменением растворимости за счет добавок и характером структуры полученных сплавов, а именно, степенью кристалличности метафосфатов. Следует отметить, что вводимые соединения, играя модифицирующую роль и увеличивая растворимость, являются ненужным балластом; такое удобрение не может служить в качестве комплексного.

Изучение растворимости метафосфата кальция в цитрате аммония было проведено Драгуновым [4]; исследования по растворимости метафосфата кальция, полученного из фосфоритов Каратау и полигалита,

проведено в лаборатории Института химических наук АН Казахской ССР [5]. Отмечается резкое увеличение цитратной растворимости плавленного метафосфата, а также возможность получения низкотемпературного метафосфата с увеличенной растворимостью благодаря присутствию в системе смеси фосфорной и серной кислот для разложения фосфорита.

Поли- и метафосфаты кальция получены нами в результате дегидратации монозамещенного кислого ортофосфата кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . По данным химического анализа,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (марка «ХЧ») имеет состав:  $\text{CaO}$  — 21,72%;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 55,05%;  $\text{H}_2\text{O}$  — 23,23%.

В качестве модифицирующих добавок были взяты трехокись молибдена  $\text{MoO}_3$  и гидрат двуокиси марганца  $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В некоторых опытах вводилась аморфная двуокись кремния.

Добавки вводили в метафосфат следующим образом: путем смешивания их с монофосфатом, последующей дегидратацией, плавлением, охлаждением плава различными способами (быстрой закалкой путем выливания на металлическую плиту, медленным охлаждением вместе с пелью) или смешиванием добавок с метафосфатом  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$ , нагреванием до температуры плавления и охлаждением плава указанными способами.

В основном добавки вводились в количестве 2% (по отношению к фосфату) по весу; в некоторых случаях вводилось 4,6, 8,10%  $\text{MoO}_3$ , 2%  $\text{MoO}_3$  вводятся как микроэлементы, увеличение вводимого  $\text{MoO}_3$  до 10% обосновывается задачей данного исследования — изучением состава модифицированных поли- и метафосфатов.

Нагревание исходной смеси проводилось в силитовой печи; скорость нагрева 5—10 град/мин.

Образцы получали при температурах от 100° до 1100° с интервалами через 100°. По данным термографического анализа, проведенного нами в лаборатории, и по данным других авторов [5], в области температур 180—400° образуются полифосфаты кальция; процесс дегидратации заканчивается при 400°C с образованием метафосфата различных модификаций. При 600° образуется  $\beta$ -метафосфат, устойчивый до температуры плавления (в области 980°). При выбранных температурах образцы выдерживались в течение часа. Контроль и постоянство температуры осуществляли с помощью электронного потенциометра ЭПД и платино-платинородиевой термпары.

Определялась водо-, цитратная и в некоторых случаях лимонная растворимость модифицированных и немодифицированных поли- и метафосфатов кальция.

В основу методов определения указанных видов растворимости были положены методы, разработанные в НИУИФ [6]. В методики включены разделы, отработанные нами, — полный гидролиз аниона  $\text{PO}_3^{-3}$  в  $\text{PO}_4^{-3}$  для его последующего определения колориметрически и весовым методом. Для получения воспроизводимых результатов по водорастворимости были учтены указания, приведенные в работе [7], о быстрой отделении осадка нерастворенного фосфата от водной вытяжки.

С целью определения состава и строения поли- и метафосфатов кальция были использованы хроматографический, электронномикроскопический и метод потенциометрического титрования. Для проведения хроматографического исследования и потенциометрического титрования нерастворимых фосфатов кальция последние переводились в соответствующие поликислоты с помощью ионного обмена по разработанной

Таблица 1

Зависимость величины растворимости поли- и метафосфатов кальция от температуры их получения

Условия получения образца			Растворимая $P_2O_5$ , %	
исходная смесь	температура обжига, °С	охлаждение	в воде	в цитрате аммония
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3$	300	медленное	4,6	41,8
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	»	»	4,25	41,5
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	500	»	3,18	20,0
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3$	»	»	3,20	21,5
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	700	»	1,45	9,8
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3$	»	»	1,40	10,0
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	900	»	следы	3,0
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3$	»	»	»	3,20
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	1000	быстрое	1,2	3,25
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3$	»	»	3,0	25,0
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	1100	»	1,56	50,0
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3$	»	»	3,42	66,2
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3 + 5\% SiO_2$	»	»	10,0	50,0

Примечание. Время обжига образцов — 1 час.

методике [8]. Полифосфорные кислоты титровались 0,1 н. раствором едкого натра. Для потенциометрического титрования использовали рН-метр типа ЛПУ-01 со стеклянным электродом. Средняя степень полимеризации рассчитывалась также по разработанной нами методике титрования мало-растворимых поли- и метафосфатов.

Электронномикроскопическое исследование проводилось на микроскопе ЭМ-7. Реплики готовились по известным методикам; обрабатывался лишь метод травления свежего скола модифицированного и немодифицированного стекла.

Данные по растворимости поли- и метафосфатов кальция сведены в табл. 1, 2 и графически представлены на рис. 1, 2, 3.

Изучалась растворимость продуктов дегидратации монофосфата кальция без добавок и модифицированных добавками (в количестве 2%) в зависимости от температуры дегидратации (первая серия опытов), а также растворимость метафосфата кальция в зависимости от концентрации добавки.

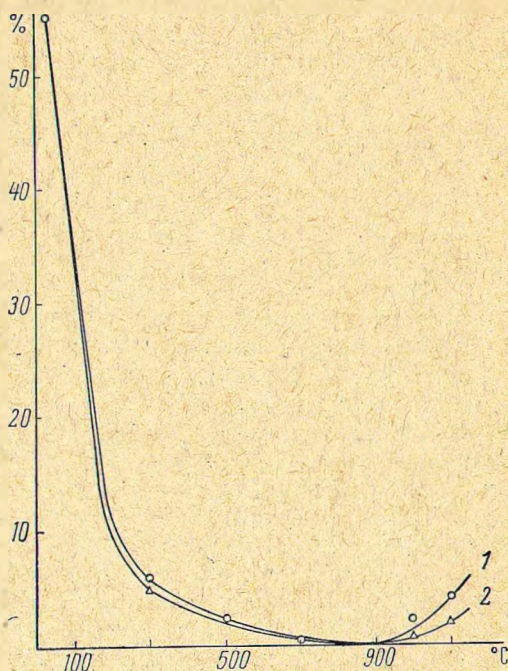


Рис. 1. Зависимость величины водорастворимости поли- и метафосфатов кальция от температуры получения образцов:

1, 2 — растворимость продуктов дегидратации смеси  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3$  и  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  соответственно (по оси).

Добавка  $\text{MoO}_3$  существенного влияния на водорастворимость в пределах температур  $300\text{--}900^\circ$  не оказывает. В интервале  $800\text{--}900^\circ$  в обоих случаях образуется почти нерастворимый продукт. Образец, полученный при  $1000^\circ$ , уже имеет значительно большую растворимость, причем растворимость модифицированного метафосфата при данной температуре возрастает почти в три раза. Аналогичная закономерность наблюдается и при  $1100^\circ$  (табл. 1, рис. 1, кривые 1, 2). На модифицированный метафосфат благоприятное воздействие оказывает добавка  $\text{SiO}_2$ .

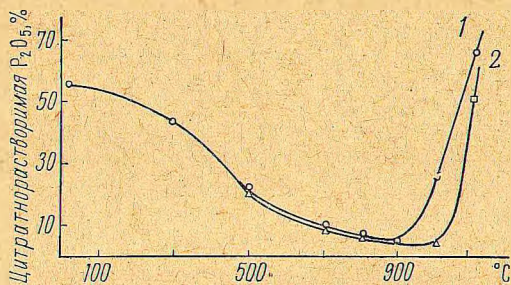


Рис. 2. Зависимость величины цитратной растворимости поли- и метафосфатов кальция от температуры получения образцов:

1, 2 — растворимость продуктов дегидратации смеси  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\% \text{MoO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  соответственно.

Введенная в небольшом количестве — до 5%, она повышает водорастворимость метафосфата до 10%.

Характер изменения цитратной растворимости в зависимости от температуры обжига подобен изменению водорастворимости поли- и метафосфатов кальция. Также наблюдается падение растворимости при  $800\text{--}900^\circ$  и резкое увеличение ее у образцов, полученных при  $1100^\circ$  (табл. 1, рис. 2). Сильное воздействие добавки молибдена видно из данных по цитратной растворимости для образцов, полученных при температуре  $1000^\circ$ .

Если растворимость метафосфата без добавки составляет 3,25%, то у модифицированного метафосфата она возрастает до 25%.

Добавка двуокиси кремния, увеличивая водорастворимость образца, снижает его цитратную растворимость.

Значительно большая растворимость наблюдается у образцов, лишь доведенных до температуры  $1100^\circ$ , причем добавка молибдена (при прочих равных условиях) увеличивает ее (табл. 2). Например, полную цитратную растворимость имеет образец, полученный при доведении смеси монофосфата с  $\text{MoO}_3$  до  $1100^\circ$ .

Анализ полученных данных показывает, что водо- и цитратная растворимость достигает максимальной величины при концентрации  $\text{MoO}_3$ , равной 6%. С дальнейшим увеличением количества молибдена растворимость падает или остается постоянной (в случае цитратной растворимости) (табл. 2, рис. 3). При сравнении водорастворимости образцов, полученных из смеси  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3$  и  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n + \text{MoO}_3$ , видно, что для последних (при прочих равных условиях) она значительно ниже.

Водорастворимость образцов с добавками марганца, полученных в аналогичных условиях, мало отличается от растворимости метафосфатов, модифицированных молибденом.

Были проведены разовые опыты по определению лимонной растворимости (табл. 1, 2), которая оказалась довольно низкой и для модифицированных метафосфатов. Повысить ее величину удастся введением небольших (до 5%) количеств двуокиси кремния.

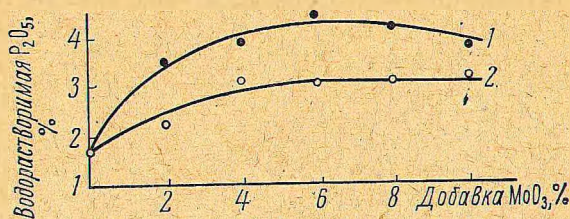


Рис. 3. Зависимость величины водорастворимости метафосфатов кальция от концентрации добавки: 1, 2 — растворимость метафосфата, полученного из  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + MoO_3$  и  $[Ca(PO_3)_2]_n + MoO_3$  соответственно (температура  $1100^\circ$ , выдержка 1 час, быстрое охлаждение).

Таблица 2

Зависимость величины растворимости метафосфатов кальция от состава исходной смеси, природы добавок, времени выдержки при данной температуре и способов охлаждения

Условия получения образца			Растворимая $P_2O_5$ , %		
исходная смесь	время выдержки, час	способ охлаждения	в воде	в цитрате аммония	в 2%-ной лимонной кислоте
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	доведен.	быстрая закалка	2,1	60,0	—
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3$	»	»	3,86	71,0	—
$[Ca(PO_3)_2]_n + 2\% MoO_3$	»	»	3,04	61,2	—
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	1 час	»	1,56	50,1	0,25
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3$	»	»	3,42	66,2	0,28
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 4\% MoO_3$	»	»	3,92	68,7	—
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 6\% MoO_3$	»	»	4,42	71,0	—
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 8\% MoO_3$	»	»	4,21	66,8	—
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 10\% MoO_3$	»	»	3,78	66,0	—
$[Ca(PO_3)_2]_n + 2\% MoO_3$	»	»	2,15	—	—
$[Ca(PO_3)_2]_n + 4\% MoO_3$	»	»	3,12	—	—
$[Ca(PO_3)_2]_n + 6\% MoO_3$	»	»	3,06	—	—
$[Ca(PO_3)_2]_n + 8\% MoO_3$	»	»	3,06	—	—
$[Ca(PO_3)_2]_n + 10\% MoO_3$	»	»	3,12	—	—
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	доведен.	медленное охлаждение	следы	8,0	—
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3$	»	»	0,70	8,7	—
$[Ca(PO_3)_2]_n + 2\% MoO_3$	»	»	3,12	57,0	—
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MnO_2 \cdot 2H_2O$	»	»	следы	—	—
$[Ca(PO_3)_2]_n + 2\% MnO_2 \cdot 2H_2O$	»	»	следы	—	—
$[Ca(PO_3)_2]_n + 2\% MnO_2 \cdot 2H_2O$	»	быстрое охлаждение	3,8	—	—
$[Ca(H_2PO_4)_2]_n \cdot H_2O + 2\% MnO_2 \cdot 2H_2O$	1 час	»	2,28	—	—
$[Ca(PO_3)_2]_n \cdot H_2O + 2\% MnO_2 \cdot 2H_2O$	»	»	1,44	—	—
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2\% MoO_3 + 5\% SiO_2$	»	»	10,0	50,0	10,7

Примечание. Температура обжига образца —  $1100^\circ C$ .

Резкое увеличение растворимости модифицированного метафосфата (по сравнению с фосфатом без добавки) при температуре  $1000^{\circ}$  сопровождается интересными визуальными наблюдениями. После плавления

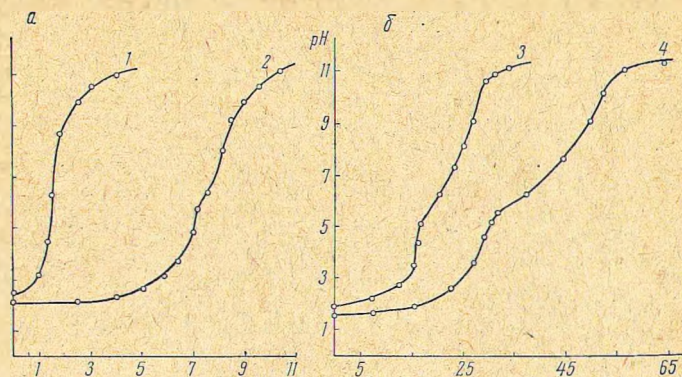


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования продуктов дегидратации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , немодифицированных (1, 3) и модифицированных добавкой 2%  $\text{MoO}_3$  (2, 4):

а — температура обжига  $1000^{\circ}$ , выдержка 1 час; б — температура обжига  $300^{\circ}$ , выдержка 1 час.

ния и быстрой закалки немодифицированный метафосфат закристаллизовывался; добавка молибдена (2%) полностью предотвращала про-

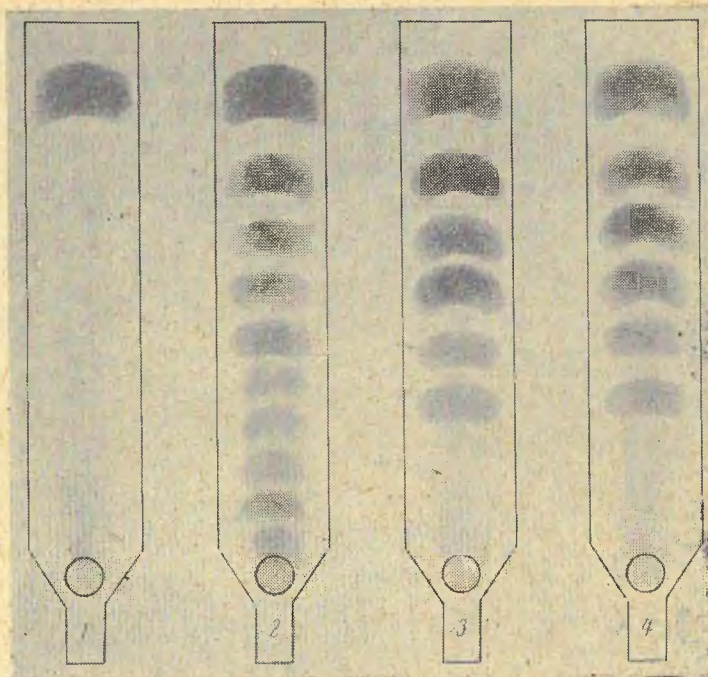


Рис. 5. Хроматограммы продуктов дегидратации, немодифицированных (1, 3) и модифицированных добавкой 2%  $\text{MoO}_3$  (2, 4):

1, 2 — температура обжига  $1000^{\circ}$ , выдержка 1 час; 3, 4 — температура обжига  $300^{\circ}$ , выдержка 1 час.

цесс кристаллизации. Даже 0,5% окиси молибдена оказывали то же действие.

Интересно сравнить образцы (с добавками молибдена и марганца к метафосфатному стеклу), полученные при медленном охлаждении расплава, доведенного до  $1100^{\circ}$ . Вновь проявляется способность молибдена снижать или полностью снимать процесс кристаллизации; причем закристаллизованные образцы практически нерастворимы. Водорастворимость аморфного модифицированного метафосфата возрастает больше, чем в 3 раза (см. табл. 2). Марганец подобного действия не оказывает.

Влияние молибдена, проявляющееся в изменении свойств метафосфатов и получении аморфного метафосфатного стекла, проявляется также в изменении состава и строения метафосфата. По данным потенциометрического титрования, закристаллизованный немодифицированный метафосфат представляет собой смесь кольцевых и цепных фосфатов (рис. 4, кривая 1, 2). На кривой титрования имеется один резкий скачок и небольшой наклон в области рН-8; аморфное стекло, полученное в результате модифицирования (температура  $1000^{\circ}$ ), представляет собой цепные фосфаты со средней степенью полимеризации  $n \sim 20$  (кривая титрования характеризуется двумя скачками). Хроматографически состав данного закристаллизованного метафосфата определить не удалось, метод оказался нечувствительным. Хроматографирование модифицированного метафосфата наглядно показало наличие в смеси цепных анионов (рис. 5, хроматограммы 1, 2).

Если влияние молибдена не отразилось на свойствах полифосфатов, полученных, например, при  $300^{\circ}$ , то с помощью потенциометрических кривых (рис. 4, кривые 3, 4) можно наглядно видеть понижение степени полимеризации и увеличение растворимости в ионообменной смоле в случае модифицированного полифосфата (при прочих равных условиях). Из рис. 4 видно значительное увеличение количества щелочи, пошедшей на нейтрализацию всех сильноокислых ОН-групп, число которых характеризует количество ато-

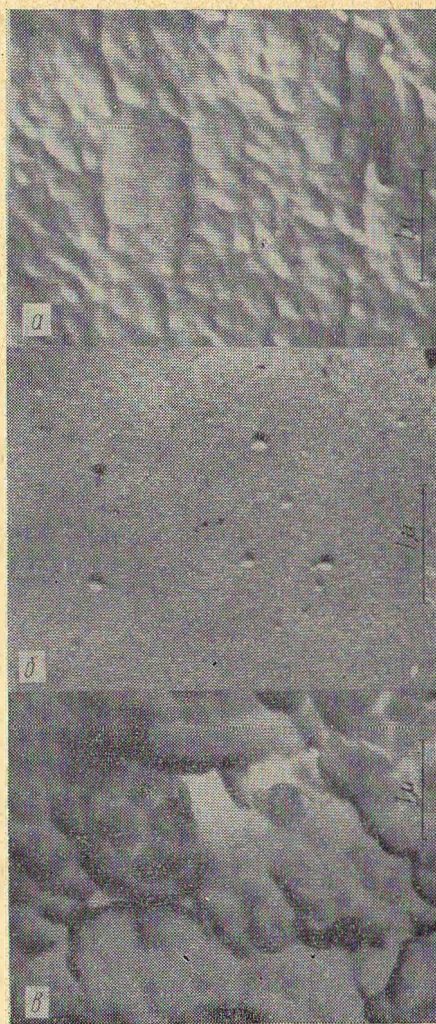


Рис. 6. Электронмикроскопические снимки образца, полученного при быстром охлаждении:

*a* —  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  доведен до  $1100^{\circ}$ ; *б* —  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  выдержан 1 час при  $1100^{\circ}$ ; *в* —  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\% \text{MoO}_3$  выдержан 1 час при  $1100^{\circ}$ .

мов фосфора в цепи. Хроматографически разницу в составе данных полифосфатов выявить не удалось.

Полученные результаты по растворимости свидетельствуют, что образец, доведенный до температуры  $1100^{\circ}$ , имеет большую растворимость, чем образец, выдержанный при этой температуре в течение часа. Для модифицированного образца наблюдается дальнейшее увеличение растворимости (см. табл. 2); все образцы представляют собой аморфные стекла. С помощью электронномикроскопического исследования были получены дополнительные сведения, объясняющие это явление. Подобное изменение растворимости связано с изменением структуры стекла с точки зрения его однородности. Чем более неоднороден образец, тем большей растворимостью он обладает, так как снижение однородности стекла, как известно, приводит к ослаблению прочностей связей отдельных его структурных составляющих. Образец, доведенный до температуры  $1100^{\circ}$ , имеет неоднородности до 1 мк, природу которых можно считать ликвационной. Выдержка расплава в течение часа при  $1100^{\circ}$  приводит к уменьшению числа неоднородностей и их размера до 0,1 мк (рис. 6, а, б).

Добавка 2%  $\text{MoO}_3$  приводит к увеличению устойчивости стекла к кристаллизации и к образованию целых групп неоднородностей размером выше 1 мк. А это в свою очередь способствует еще большему ослаблению прочностей связей между структурными группами полимерного стекла (рис. 6, в).

Для более глубокой оценки химизма процесса модифицирования и изучения состава и свойств конденсированных фосфатов требуются дальнейшие исследования.

### Выводы

1. Изучена растворимость поли- и метафосфатов кальция.\*
2. Показано, что молибден, вводимый в виде  $\text{MoO}_3$ , взаимодействует с поли- и метафосфатами, вызывает уменьшение средней степени полимеризации. При этом растворимость поли- и метафосфатов увеличивается.

### Литература

- [1] Применение микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. Рига, 1959, 57, 142. [2] К. П. Азаров, Ю. А. Жданов, М. Ф. Скалзубов. Тр. Новочеркасского политехн. ин-та, 47/61, 101 (1958). [3] W. Bobrownicki, S. Stora. Przemysl. chemiczny, 44, 6, 316 (1965). [4] С. С. Драгунов. ЖПХ, 10, 797 (1930). [5] А. К. Ильцова, Р. А. Гескина. Сб.: Минеральные удобрения и природные соли Казахстана. Алма-Ата, 1967, 47—63. [6] Ф. Н. Кельман, Е. Ю. Бруцкус, Р. Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., 1965, 317. [7] Л. В. Кубасова, Г. Г. Александрова. ЖПХ, 10, 7, 1410 (1967). [8] В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шильман. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим., 3, 13—18 (1968).

\* В экспериментальной работе принимали участие В. В. Бысюк и М. И. Кузьменков.