

А. И. ТЕТЕРЕВКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Н. В. БОРИСОВА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФАТОВ С ХЛОРИСТЫМ КАЛЬЦИЕМ

В последние годы внимание исследователей привлекает способ производства хлоридов фосфора путем хлорирования природных фосфатов в расплаве хлоридов [1]. Для выяснения механизма хлорирования фосфатов, растворенных в расплаве, необходимо знать, в какой форме фосфаты находятся в расплавах. Целью данной работы является изучение процесса и состава продуктов растворения фосфатов в расплаве хлористого кальция.

Взаимодействие гидроксилпатита (ГА) [2], трикальцийфосфата (ТКФ) [3] и пирофосфата кальция (ч.д.а.) с хлористым кальцием изучали методом термогравиметрии [4]. Состав продуктов взаимодействия исследовали методами химического, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Обезвоженный хлористый кальций марки чистый хлорировали смесью хлора и окиси углерода при 1123°K для очистки от окиси кальция.

Фосфаты растворяли в расплаве хлористого кальция в изотермических условиях при 1123+1173°K в фарфоровом стакане диаметром 35 мм и высотой 300 мм. В расплав (150 г хлористого кальция) вносили 10 г фосфата и перемешивали суспензию азотом 3—5 час. Отстаивали расплав от суспендированных частиц в течение 2 час и из верхней части его отбирали пробы на анализ. Охлажденный плав измельчали и отмывали от Cl^- . Нерастворимый в воде осадок сушили при 375°K в продолжение 2 час и анализировали на пятиокись фосфора и Cl^- .

Рентгенограммы исследуемых веществ снимали на аппарате УРС-50-ИМ. ИК-спектры поглощения получены на двухлучевом приборе ИК-14А. Смеси трикальцийфосфата и хлористого кальция, содержавшие 20—60% $CaCl_2$, нагревали со скоростью 10° в минуту.

На рис. 1 приведена дериватограмма для смеси, содержащей 60% трикальцийфосфата. До 353°K вес смеси возрастает из-за поглощения влаги из воздуха. При дальнейшем повышении температуры происходит обезвоживание хлористого кальция, этот процесс заканчивается при 453°K (рис. 1, кривые ТГ и ДТА). Выше 700°K в заметной мере протекают процессы, идущие с уменьшением веса, скорость их резко увеличивается вблизи температуры плавления хлористого кальция. Плавление $CaCl_2$ происходит при 1058°K (кривые ДТГ и ДТА), что мало отличается от справочных данных [10]. В интервале 1233—1316°K наблюдается эндотермический процесс с минимумом при 1303°K. Можно полагать, что здесь происходит разложение образовавшегося ранее хлорофосфата кальция. На образование комплексных хлорфосфатов указывают данные электропроводности системы $CaCl_2-Ca_3(PO_4)_2$. По мере увеличения концентрации растворенного фосфата электропроводность расплава уменьшается, что можно объяснить образованием в расплаве малодиссоциированного соединения. По данным [5], в систе-

ме $\text{CaCl}_2\text{—Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ образуется инконгруэнтное соединение $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, соответствующее искусственному минералу хлорподиозиту [6]. Эвтектическая температура данной системы равна 1143°K , а точка инконгруэнтного плавления соответствует 1313°K . Расхождение экспериментальных и литературных данных вызвано, вероятно, наличием в расплаве продуктов гидролиза хлористого кальция.

По площади минимумов на кривой ДТА вычислили тепловой эффект взаимодействия хлористого кальция с ТКФ

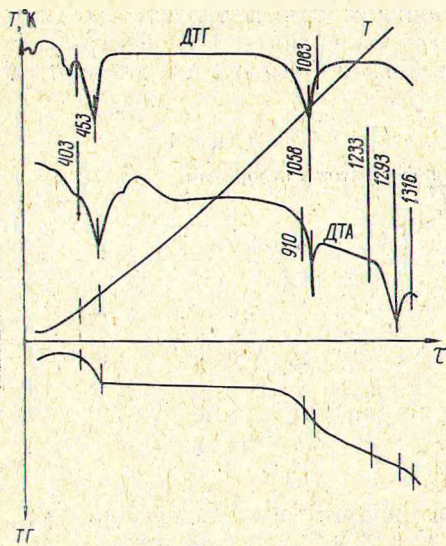
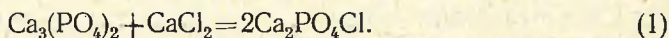


Рис. 1. Дериватограмма смеси 60% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: 40% CaCl_2 . Навеска $\Gamma = 457,6$ мг; потеря веса $\Delta\Gamma = 50$ мг; $\text{DTA} = \text{DTG} = 1/5$; скорость нагрева — $10^\circ/\text{мин}$

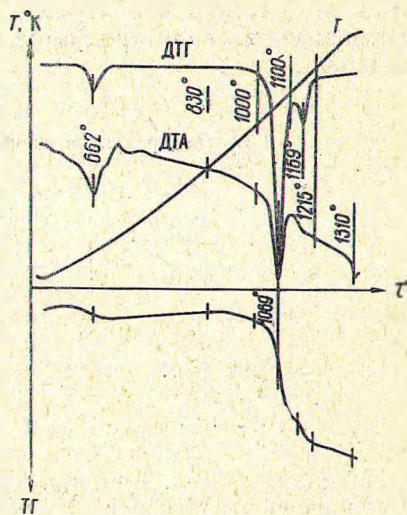


Рис. 2. Дериватограмма смеси $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$: $\text{CaCl}_2 = 1 : 1$. Навеска $\Gamma = 434,5$ мг; потеря веса $\Delta\Gamma = 100$ мг; $\text{DTA} = \text{DTG} = 1/5$, скорость нагрева — $10^\circ/\text{мин}$

На термограммах смесей хлористого кальция с ТКФ площадь минимумов в интервале $1000\text{—}1090^\circ\text{K}$ резко уменьшается по сравнению с чистым CaCl_2 , что связано с выделением тепла по реакции (1). Тепловой эффект реакции (1) найден равным 39 кдж/моль. Теплота разложения хлорфосфата кальция в интервале $1233\text{—}1316^\circ\text{K}$ равна 38 кдж/моль. Вследствие параллельного протекания процессов гидролиза и испарения хлорида кальция ошибка определения теплоты реакции составляла $10\text{—}20\%$.

Взаимодействие пирофосфата кальция с хлористым кальцием изучали на смесях, содержащих от 40 до 75% $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. На рис. 2 приведена дериватограмма для смеси, содержащей 50% пирофосфата кальция. До 455°K происходит удаление воды из хлористого кальция. Пирофосфат кальция воды не содержит и не дает каких-либо термических эффектов в изученном интервале до 1300°K .

При повышении температуры до 830°K вес образца незначительно возрастает (рис. 2, кривая ТГ), по-видимому, вследствие поглощения кислорода из воздуха. Выше 830°K протекают процессы, связанные с уменьшением веса смеси. Вблизи точки плавления CaCl_2 скорость потери резко увеличивается (кривая ДТГ). По кривым ТГ и ДТГ видно, что в интервале $1000\text{—}1215^\circ\text{K}$ последовательно протекают два различ-

ных процесса, сопровождающиеся уменьшением веса исследуемой смеси. Кривая ДТА свидетельствует, что второй процесс является экзотермическим. Дальнейшее повышение температуры приводит к незначительному уменьшению веса образца вследствие испарения хлористого кальция. Минимум на кривой ДТА при 1310 °К (рис. 2) обусловлен, по-видимому, так же как и в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—CaCl}_2$, разложением хлорсподиозита.

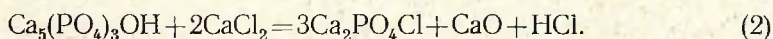
По площади минимумов и максимумов на кривой ДТА для смесей различного состава и по теплоте плавления хлористого кальция вычислена теплота взаимодействия пирофосфата кальция с хлористым кальцием и кислородом. Она равна 30 ± 6 кдж/моль.

Для подтверждения данных об образовании хлорсподиозита был проведен химический и рентгенофазовый анализ и сняты ИК-спектры нерастворимых в воде продуктов взаимодействия ТКФ и ГА с хлористым кальцием.

Таблица 1
Состав продуктов взаимодействия фосфатов с хлоридом кальция

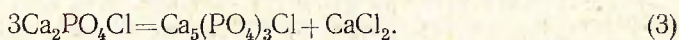
Исходные фосфаты	Температура прокаливания, °К	Результаты анализа, %	
		P_2O_5	Cl
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	{ 373	31,63	16,40
	{ 1173	33,80	8,94
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	{ 373	32,00	15,90
	{ 1173	36,53	8,46
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1173	30,80	14,31

Из данных табл. 1 видно, что состав продукта взаимодействия трикальцийфосфата с CaCl_2 , высушенного при 373 °К, соответствует хлорсподиозиту (теоретический состав хлорсподиозита: $\text{P}_2\text{O}_5\text{—}32,6$, Cl—16,84%; хлорапатита: $\text{P}_2\text{O}_5\text{—}40,8$, Cl—6,72%). Продукт взаимодействия гидроксилapatита с хлористым кальцием содержит немного меньше хлора, чем отвечает хлорсподиозиту, но наиболее вероятно, что образуется данное соединение по реакции



Присутствие в осадке окиси кальция увеличивает ее содержание и уменьшает концентрацию хлора.

По литературным данным [5], при температурах выше точки инконгруэнтного плавления устойчивой фазой является хлорапатит. Для установления термической устойчивости хлорсподиозита исследуемые образцы прокаливали на воздухе при 1173 °К в продолжение часа. По составу прокаленных образцов можно полагать, что они представляют собой смесь хлорсподиозита и хлорапатита (табл. 1). Очевидно, при прокалке протекает реакция



Для идентификации рентгенограмм исследуемых образцов нами было синтезировано соединение $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ по методике [9]. По данным рентгенофазового анализа (табл. 2) основной кристаллической фазой в продуктах взаимодействия трикальцийфосфата и гидроксилapatита с хлористым кальцием является хлорсподиозит. После прокалки данного соединения при 1173 °К в твердой фазе присутствует главным образом хлорапатит [13], в меньших количествах содержатся хлорсподиозит

Таблица 2

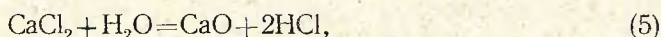
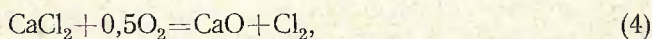
Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности продуктов взаимодействия фосфатов с хлористым кальцием

Продукты взаимодействия фосфатов									Синтезированный хлорсподиозит		
Ca ₃ (PO ₄) ₂			Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH			Ca ₂ P ₂ O ₇			Ca ₂ PO ₄ Cl		
угол β	d, Å	I, отн. ед.	угол β	d, Å	I, отн. ед.	угол β	d, Å	I, отн. ед.	угол β	d, Å	I, отн. ед.
10°23'	4,114	60	9°10'	4,831	20	8°12'	5,42	24	8°36'	4,994	11
12°42'	3,501	60	10°23'	4,270	80	10°25'	4,26	30	10°10'	4,256	78
14°37'	3,050	10	10°55'	4,064	20	11°17'	3,94	6	12°26'	3,496	43
15°13'	2,932	50	12°41'	3,505	70	12°46'	3,49	10	14°07'	3,091	9
15°45'	2,835	60	14°37'	3,050	20	13°00'	3,42	10	14°25'	3,043	16
16°21'	2,734	40	15°11'	2,939	70	14°05'	3,16	20	15°00'	2,929	60
16°31'	2,707	100	15°44'	2,838	60	14°40'	3,04	13	15°35'	2,823	67
16°52'	2,653	60	16°28'	2,715	100	15°12'	2,94	7	16°16'	2,701	100
17°52'	2,509	40	16°50'	2,658	70	15°40'	2,85	17	16°40'	2,650	72
18°04'	2,482	30	17°51'	2,511	40	15°50'	2,82	30	17°37'	2,504	35
19°19'	2,327	60	19°22'	2,321	30	16°02'	2,79	30	17°50'	2,475	33
19°53'	2,263	10	20°11'	2,231	20	16°32'	2,71	100	19°10'	2,313	36
20°14'	2,226	20	20°41'	2,179	20	16°51'	2,66	50	20°00'	2,221	23
20°39'	2,182	20	22°19'	2,027	60	17°20'	2,58	20	20°30'	2,174	22
21°10'	2,132	10	23°07'	1,960	60	17°55'	2,50	10	21°00'	2,126	10
22°22'	2,023	60	23°29'	1,932	30	18°09'	2,47	13	22°10'	2,015	57
23°11'	1,955	50	24°25'	1,862	10	19°26'	2,32	6	23°00'	1,951	57
23°30'	1,930	30	24°46'	1,837	10	20°55'	2,16	24	23°20'	1,926	28
24°27'	1,860	10	25°55'	1,761	50	22°25'	2,02	13	24°10'	1,857	13
24°47'	1,836	10	26°09'	1,746	40	23°12'	1,96	20	25°45'	1,754	33
25°57'	1,759	50	26°34'	1,721	10	23°39'	1,93	24	25°55'	1,743	25
26°08'	1,747	30	26°52'	1,703	20	24°46'	1,84	10	25°17'	1,721	13
26°32'	1,723	10	28°36'	1,608	10	25°02'	1,82	10	26°45'	1,695	8
			30°05'	1,535	20	26°00'	1,76	13	27°45'	1,637	10

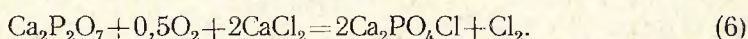
и окись кальция. Последняя появляется вследствие гидролиза и окисления CaCl₂.

По химическому составу продукта взаимодействия пирофосфата с хлоридом кальция (табл. 1), данным рентгенофазового анализа и ИК-спектрам мы установили, что основным продуктом является хлорсподиозит. Из этих данных вытекает, что пирофосфат превращается в ортофосфат.

Методом восходящей бумажной хроматографии [12] установили, что в продукте фосфор содержится только в форме ортофосфата. ИК-спектры подтверждают, что продукт не содержит пирофосфата. Очевидно, вследствие окисления и гидролиза хлористого кальция в смеси CaCl₂—Ca₂P₂O₇ появляется окись кальция



которая участвует в дальнейших реакциях. Процесс образования хлорсподиозита может быть выражен уравнением



Окись кальция образуется при окислении и гидролизе хлористого кальция. Данный процесс идет с поглощением тепла. Поэтому тепловой эффект реакции (6) заметно меньше, чем реакции (1).

Продукты взаимодействия $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ с хлористым кальцием были исследованы методом инфракрасной спектроскопии.

Для хлорсподиозита были получены полосы поглощения: 543—547, 603—604 сильной интенсивности, 445, 483—485, 520, 570—575 слабой интенсивности, 952, 995, 1045 и 1098 см^{-1} средней и сильной интенсивности. Полосы поглощения 570, 605, 960, 1045 и 1092 см^{-1} относятся [8, 9] к валентным колебаниям иона PO_4^{3-} . В спектре хлорсподиозита четко выписывается полоса поглощения 995 см^{-1} сильной интенсивности, отсутствующая в спектре хлорапатита. В литературе ИК-спектра хлорсподиозита нами не найдено.

Сравнением ИК-спектров мы установили, что основным продуктом взаимодействия CaCl_2 с $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ является хлорсподиозит, что подтверждают данные химического и рентгенофазового анализов.

В спектре продуктов взаимодействия хлорида и пирофосфата кальция отсутствует полоса 735 см^{-1} , относящаяся к валентному асимметричному колебанию связи P—O—P группы $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, что указывает на отсутствие пирофосфата. Данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты хроматографического анализа и свидетельствуют, что в результате реакции пирофосфата с хлористым кальцием и кислородом воздуха образуется хлорсодержащее соединение ортофосфата.

Сравнение ИК-спектров, полученных в интервале 700—1800 см^{-1} , с литературными данными подтвердило результаты химического (табл. 1) и рентгенофазового анализов: при прокатке хлорсподиозита при 1173° образуется вещество, близкое к хлорапатиту.

По тепловым эффектам реакций (1) и (6) и энтальпиям образования и теплотам плавления реагирующих веществ [10] вычислили теплоту образования хлорсподиозита из элементов $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ при 1060 °К, которая найдена равной 2400 ± 120 кдж/моль.

Выводы

1. Методами химического и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термографии изучено взаимодействие трикальцийфосфата, гидроксилapatита и пирофосфата с хлористым кальцием.

2. При растворении гидроксилapatита и трикальцийфосфата в расплаве хлористого кальция образуется наряду с хлорапатитом хлорсподиозит $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, устойчивый в расплаве до 1300 °К. Образование хлорсподиозита из хлористого кальция и трикальцийфосфата сопровождается выделением 38 ± 8 кдж/моль тепла.

3. При взаимодействии пирофосфата кальция с хлоридом кальция в присутствии кислорода пирофосфат превращается в ортофосфат и образуется хлорсподиозит; теплота образования его равна 30 ± 6 кдж/моль. Теплота образования $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ из элементов при 1060 °К равна 2400 ± 120 кдж/моль.

4. Сняты рентгеновские и ИК-спектры хлорсподиозита.

Литература

1. Печковский В. В., Софронов А. Л. ЖПХ, 39, 6, 1225, 1966.
2. Брауэр Г. Руководство по препаративной неорганической химии. ИЛ, 1956, стр. 272.
3. Смирнов З. Г., Илларионов В. В., Вольфович С. И. ЖПХ, 7, 8, 1779, 1962.

4. Paulik F., Paulik I., Erdey L. Z. analyt. Chem., **160**, 241, 1958.
5. Prener I. S. J. Electrochem. Soc., **114**, 1, 77, 1967.
6. Винчелл А. Н., Винчелл Г. О. Оптические свойства искусственных минералов. М., 1967, стр. 257.
7. Banks E., Jaunaga K. L. Inorganic chemistry, **4**, 78, 1965.
8. Stutman I. M., Termine I. D., Posner A. S. Transactions of the New York Academy of sciences, **27**, 6, 669, 1965.
9. Мохан Вхатнагар В. Дж. Chim. Analyt., **49**, 8, 406, 1967.
10. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Атомиздат, М., 1965.
11. Grandjean D., Hadni A. J. Chim. Phys., **62**, 9, 981, 1965.
12. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Борисова Н. В. ДАН БССР, **11**, № 9, 816, 1967.
13. ASTM X-Ray Data File, Card. 20851.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
18.VI 1968