

А.И. Тетеревков, В.В. Туманов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАФОСФАТА КАЛЬЦИЯ С КАРБОНАТАМИ КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ

Взаимодействие метафосфата кальция с карбонатами представляет интерес как процесс получения калийсодержащих фосфатов, кроме того, оно наблюдается при непрерывном хлорировании природных фосфатов, когда образование полифосфатов кальция обусловлено химизмом процесса [1,2]. Система "метафосфат кальция — карбонаты" в литературе не описана.

Реакции $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ с CaCO_3 и K_2CO_3 изучили на дериватографе при скорости нагрева $8,3^\circ$ в минуту: навеска 2 г, чувствительность по ДТА 1/5, по ТДГ — 1/10, шкала ТГ — 200 или 500 мг. Продукты исследовали методами ИК-спектроскопии (ИКС-14) и рентгенофазового анализа (УРС-50 ИМ).

Метафосфат кальция был получен по [3] он состоял из $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ (рис. 2, а). Восходящая бумажная хроматография [4] и ИК-спектры подтвердили отсутствие других фосфатов. Температура плавления его найдена равной 970°C , что согласуется с данными [5].

Карбонаты калия и кальция квалификации ЧДА предварительно выдерживали при 350°C в течение часа.

Разложение чистого CaCO_3 начинается при 600°C , скорость процесса резко возрастает при температуре выше 780° и достигает максимума при 975° (рис. 1, кривая ДТГ — 2 а), которому отвечает минимум на кривой ДТА (кривая 2). При нагревании до 1065°C разлагается 82,5% карбоната кальция.

В смеси с $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ выделение CO_2 начинается при 540° (рис. 1, кривая ДТГ — 1, а), скорость диссоциации достигает максимума при 950° , которому соответствует глубокий эндоэффект на кривой ДТА (кривая 1). Одновременно происходит взаимодействие метафосфата с окисью кальция с образованием пирофосфата кальция. Эвтектика в системе $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ плавится при 968° [6]. Жидкая фаза резко ускоряет реакцию метафосфата с карбонатом и окисью кальция, которая сопровождается выделением тепла, и на кривой ДТА фиксируется экзоэффект с максимумом при 1027° (кривая 1). Как свидетельствует кривая ДТГ, при данной температуре CaCO_3 заканчивается и масса образца в дальнейшем сохраняется постоянной (кривая 1, а). Степень диссоциации карбоната составляет 98,8%.

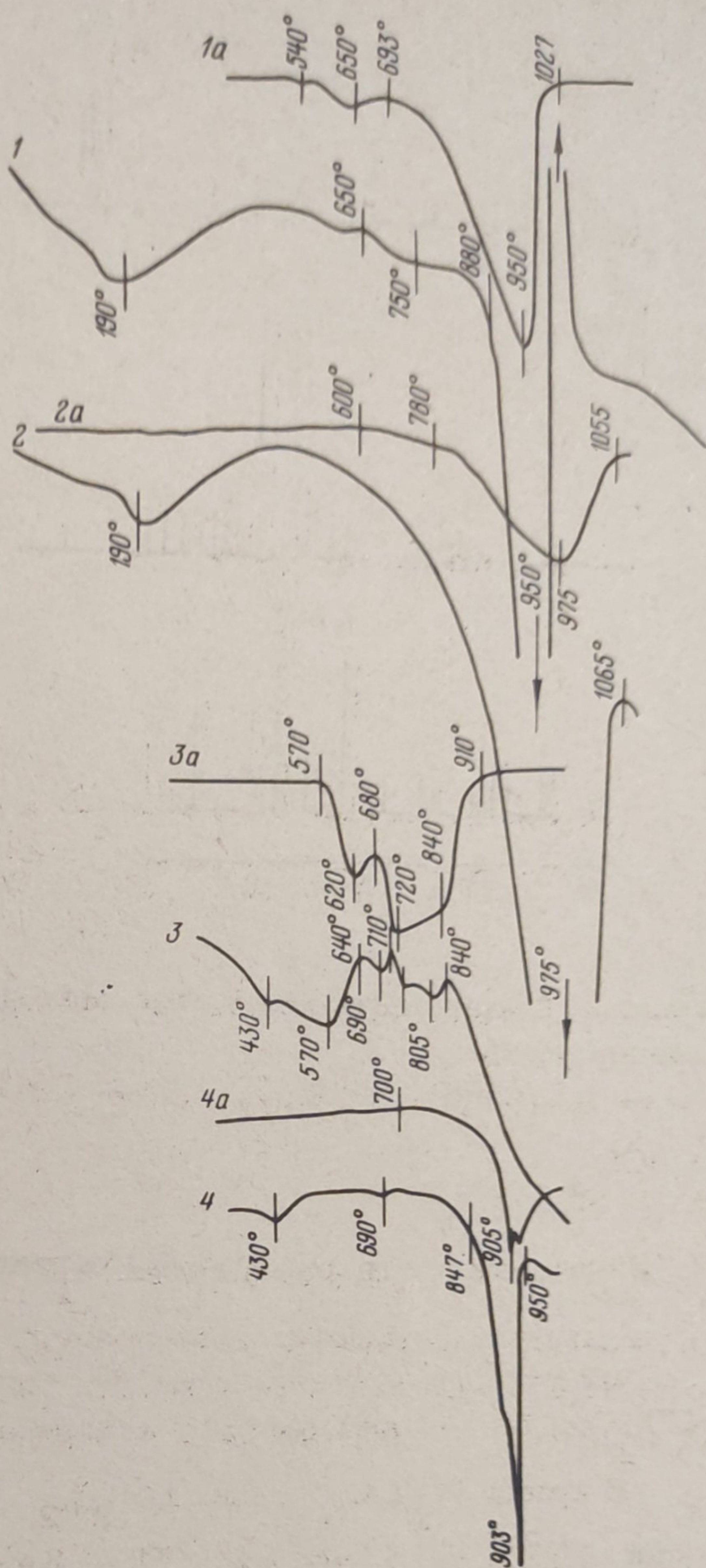
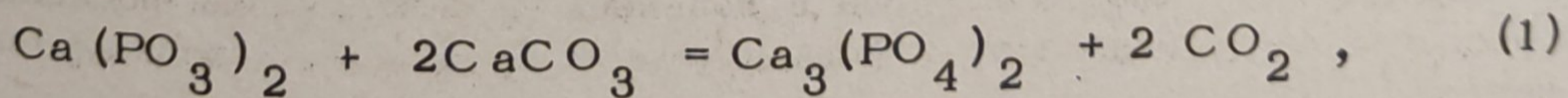


Рис. 1. Термограммы карбонатов и смесей с метафосфатом кальция:
 кривые ДТА: 1 — $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$; 2 — CaCO_3 ; 3 — $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$; 4 — K_2CO_3 ;
 кривые ДТГ: 1а — 4а соответственно.

Соотношение исходных веществ отвечает образованию трикальцийфосфата



однако, в условиях термографирования процесс не заканчивается и продукт состоит из смеси пиро-, орто-, мета- и тетракальцийфосфатов (рис. 2, в).

Карбонат калия при 430° переходит из γ модификации в β [7] (рис. 1, кривая ДТА-4), плавление заканчивается при 903° , по [7] температура плавления его равна 896°C . Кривая ДТГ свидетельствует, что выделение CO_2 наблюдается при температурах выше 700°C (кри-

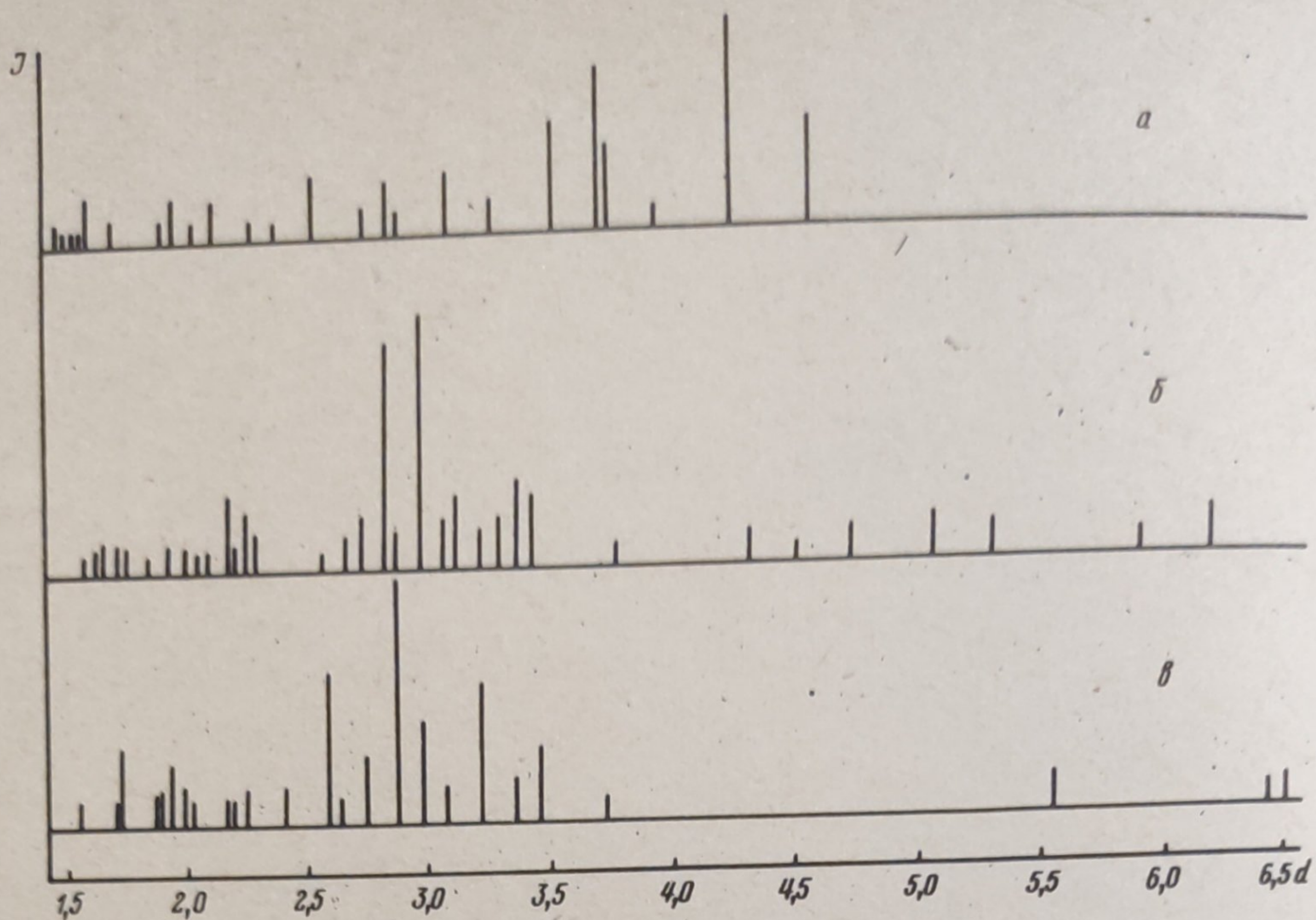


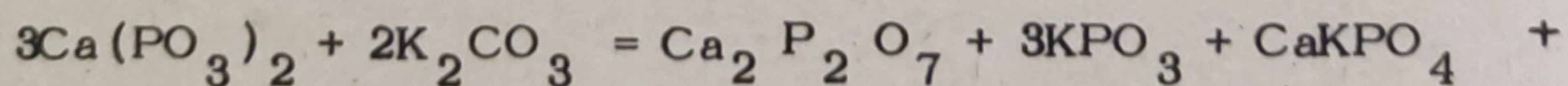
Рис. 2. Штрихрентгенограмма метафосфата кальция и продуктов взаимодействия:
 а — исходный $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$; б — $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$; в — $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{CaCO}_3$

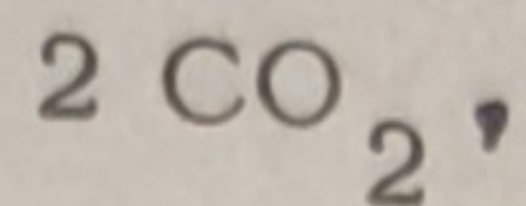
вая 4,а), скорость разложения K_2CO_3 максимальна при 900° и при дальнейшем повышении температуры она снижается. По изменению массы образца найдено, что при нагревании до 980°C выделяется 38,9% CO_2 от его теоретического содержания.

В смеси $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ разложение карбоната начинается при 570° (рис. 1, кривая ДТГ — 3а), максимальной скорости выделения CO_2 соответствует экзоэффект на кривой ДТА (кривая 3). Наиболее вероятно, что максимумы скорости потери веса при 620 и 720°C обусловлены плавлением смеси карбоната и фосфатов, что резко увеличивает скорость их взаимодействия. Процесс практически заканчивается при 910° — масса образца в дальнейшем сохраняется постоянной. Суммарное изменение массы соответствует практически полному выделению CO_2 .

Термодинамические расчеты, выполненные в первом приближении по данным [8-11], показали, что при молярном отношении $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$:

: $\text{K}_2\text{CO}_3 = 1,5$ наиболее вероятна реакция





(2)

для которой $\Delta H_{298}^{\circ} = -447$ кдж и $\Delta G_{298}^{\circ} = -556$ кдж.

В условиях термографирования реакция до конца не доходит и образуется сложная смесь индивидуальных и смешанных фосфатов. После часовой выдержки при 900° основными продуктами являются $\alpha \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, βCaKPO_4 и KPO_3 (рис. 2,в), что подтверждает термодинамические расчеты.

По ИК-спектрам установлено наличие $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и KPO_3 . В спектре зафиксированы максимумы поглощения $\delta \text{PO}--503$; $\nu_s \text{POP}--515, 542$; $\nu_{as} \text{POP}--770, 1050$; $\nu_s \text{PO}_2--1110$ и $\nu_{as} \text{PO}_2--1260, 1280$ см⁻¹, совпадающие с полосами поглощения KCaP_3O_9 [12], однако рентгенофазовым анализом не удалось установить наличие такого соединения.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что взаимодействие метафосфата кальция с карбонатами (и, очевидно, с окислами) начинается при низких температурах, когда исходные вещества находятся в твердом состоянии, появление расплава резко ускоряет процесс. Связывание продукта диссоциации окисла снижает температуру начала разложения и увеличивает скорость диссоциации карбоната. Продуктами взаимодействия в системе $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ являются пиррофосфат калия, смешанный ортофосфат калия и кальция и метафосфат калия.

Литература

1. А.И. Тетеревков, В.В. Печковский, Н.В. Борисова. ДАН СССР, 188, № 5, 1069 (1069).
2. А.И. Тетеревков, В.В. Печковский, Н.В. Борисова. Сб. Исследования в области неорганической технологии, соли, окислы, кислоты. Л., 1972, 147.
3. M. Greenblatt, E. Banks, B. Post. Acta crystallogr., 23, №1, 166 (1967).
4. R. J. Fuchs, F. W. Czech, Analytical Chem., 35, №6 (1963).
5. И.Д. Соколова, Е.Л. Кривовазов, Н.К. Воскресенская. ЖНХ, 8, № 12, 2625, 1963.
6. J. Berak. Roczniki Chemii, 36, № 3, 403, 1962.
7. Справочник химика, т. 1. М., 1962, 798.
8. А.Н. Кресточников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М., 1963.
9. Б.М. Беглов. ДАН Узб. ССР, № 12, 25 (1969).
10. Б.М. Беглов, А.Т. Здукос, Б.М. Хаймов. Узб. хим. ж., № 5, 50 (1971).
11. А.Т. Здукос, Б.М. Беглов, Б.М. Хаймов. Узб. хим. ж., № 6, 21 (1971).
12. Д.З. Серазетдинов, А.Д. Кручинина, Э.В. Полетаев. Химия и технол. конденсир. фосфатов. - Тр. Гос. Всесоюзного совещания по фосфатам. Алма-Ата, 1970, 30.