

УДК 541:12.036:546.4'185:541.121

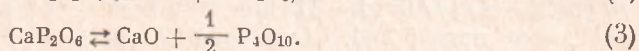
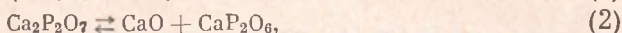
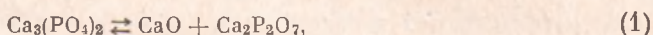
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

С. В. КУШНИР

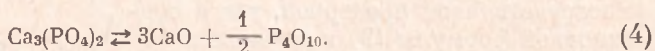
ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 5 II 1973)

Известно, что чистый $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ не подвергается термическому распаду даже при температуре плавления (1670°C ⁽¹⁾); однако смеси $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SiO}_2$ в вакууме способны выделить газообразный P_4O_{10} уже при 1350°C ⁽²⁾. Поскольку образование сложных молекул P_4O_{10} непосредственно из простых ионов PO_4^{3-} невозможно, С. И. Вольфович и Р. Г. Азиев высказали в свое время предположение ⁽³⁾, что термический распад $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ сводится к постепенному отщеплению CaO и образованию промежуточных пиро- и метафосфата:



Суммарно



Приведенная схема удовлетворительно объясняет влияние SiO_2 на термический распад, а также присутствие ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ в расплавленных смесях $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SiO}_2$, однако до сих пор не имеет теоретического обоснования. Это побудило нас рассмотреть термический распад $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с позиции химии твердого тела. Принято считать, что кристаллический $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ всегда имеет правильную ионную структуру с изолированными ионами PO_4^{3-} , которая при нагревании лишь слегка меняет свою геометрию (превращение $\beta \rightarrow \alpha$ около 1180°C). На самом деле это далеко не так.

Во-первых, структура вещества никогда не может быть совершенно правильной, ибо уже при обычных условиях его кристаллическая решетка всегда содержит много равновесных дефектов, количество и подвижность которых сильно увеличивается с ростом температуры. Наличие дефектов обуславливает способность твердых веществ к диффузии уже при относительно невысоких температурах ⁽⁴⁾. Во-вторых, в случае $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ вследствие неизбежных флуктуаций при диффузии легкоподвижных ионов Ca^{2+} должна происходить частичная конденсация ионов PO_4^{3-} с образованием молекулярных анионов пиро- или даже метаформы. Формально, конечно, это можно выразить уравнениями (1) и (2).

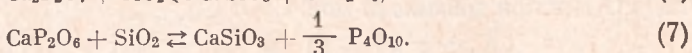
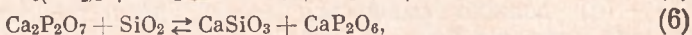
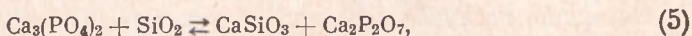
По современным данным ⁽⁵⁾ в структуре метафосфата кальция имеются молекулярные анионы, содержащие четыре тетраэдра PO_4 в периоде идентичности. Это может быть либо линейный полифосфат, либо кольцевой тетраметафосфат. В нашем случае более вероятно образование ионов тетраметафосфата* $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$, так как они имеют строение, подобное P_4O_{10} ⁽⁶⁾, и образование фосфорного ангидрида тогда должно явиться естественным результатом разрушения этих ионов на поверхности кристалли-

* Кроме $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$, конечно, должны возникать и промежуточные ионы $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ или $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$.

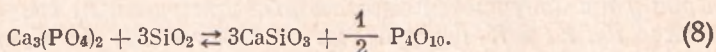
тов. Соответствующий процесс формально можно изобразить уравнением (3).

Из изложенного ясно, что схема Вольфковича — Азиева вполне пригодна для обобщенного описания реальных физико-химических процессов, которые должны происходить в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при нагревании. Поскольку конденсация PO_4^{3-} -ионов может быть только равновесным процессом, количественную оценку ее можно получить путем термодинамического анализа реакций (1) — (4).

Естественно, что в присутствии добавок кремнезема равновесие реакций (1) — (4) должно смещаться вправо, а сами конденсационные процессы будут изображаться уже другими уравнениями:



Суммарно



В табл. 1 приведены результаты проведенного нами термодинамического расчета реакций (1) — (8). При расчете для всех веществ использовали данные сводок В. А. Киреева ⁽⁷⁾; лишь для CaP_2O_6 вместо явно заниженной в ⁽⁷⁾ величины принято $\Delta H_{f, 298} = 586,6$ ккал/моль в соответствии с теплотой образования этой соли из окислов по ⁽⁸⁾. Диапазон данных

Таблица 1

Термодинамические параметры реакций конденсации в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Реакция	ΔH	ΔG	$\lg K_a$	ΔH	ΔG	$\lg K_a$
	298° K			1400° K		
(1)	37,7	38,5	—28,3	28,4	42,5	—6,6
(2)	58,3	58,5	—42,9	57,7	58,8	—9,2
(3)	88,9	82,5	—60,6	84,6	62,2	—9,7
(4)	184,9	179,5	—131,8	170,7	163,5	—25,5
(5)	16,4	17,2	—12,6	7,4	21,7	—3,4
(6)	37,0	37,2	—27,1	36,4	38,0	—5,9
(7)	67,6	61,2	—44,9	63,3	41,3	—6,5
(8)	121,0	115,6	—84,6	106,8	101,0	—15,8

⁽⁷⁾ позволяет вести точные расчеты для реакций с участием конденсированных фосфатов лишь до 1400° K. Из данных табл. 1 следует, что превращения (1) — (3) всегда требуют больших затрат энергии. Эндоэффект этих реакций при любой температуре увеличивается в последовательности (1) — (2) — (3), а вероятность их протекания в той же последовательности уменьшается. С повышением температуры равновесие этих процессов быстро смещается вправо, однако в случае чистого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при 1400° K даже с первой стадией конденсации (реакция (1)) практически еще можно не считаться. Зато в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SiO}_2$ (реакции (5) — (8)) при 1400° K нужно уже ожидать появления заметных концентраций пирофосфата и даже более сложных продуктов конденсации.

К сожалению, даже знание величин $\lg K_a$ наших процессов не позволяет точно определить равновесные концентрации различных продуктов конденсации, так как неизвестны коэффициенты их активности. Произведем поэтому ориентировочную оценку этих концентраций, исходя из наиболее простого предположения, что активности веществ всегда равны их мольной доле в системе. Обозначим через K_5 , K_6 и K_7 константы равновесия реак-

ций (5) — (7). Пусть исходная смесь содержит 1 моль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и n моль SiO_2 , а при достижении равновесия доля превращенного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в различные продукты составила $x(b\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7)$, $y(b\text{CaP}_2\text{O}_6)$ и $z(b\text{P}_4\text{O}_{10})$.

После несложных подсчетов и некоторых упрощений получаем

$$K_5 \simeq \frac{x^2}{(1-x)(n-x)}; \quad y \simeq \frac{x^2}{1-x} \frac{K_6}{K_5};$$

$$z \simeq \frac{2y^4}{x^2} \left(\frac{K_7}{K_6} \right)^2 \simeq \frac{2x^6}{(1-x)^4} \left(\frac{K_6}{K_5} \right)^4 \left(\frac{K_7}{K_6} \right)^2.$$

Нетрудно видеть, что рост содержания SiO_2 в смеси должен увеличивать долю отдельных продуктов конденсации по-разному: $x \sim n^{1/2}$, $y \sim n$ и $z \sim n^3$.

Очевидно, в случае добавок CaO к $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ равновесие процессов (1) — (4) должно смещаться влево. Легко показать, что для чистого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и при добавке m мол. CaO :

$$K_1 \simeq x^2/(1-x) \quad \text{и} \quad K'_1 \simeq x(m+x)/(1-x),$$

а для y и z получаются аналогичные приведенным выше соотношения, где вместо K_5 , K_6 и K_7 фигурируют соответственно K_1 , K_2 и K_3 . В табл. 2 и 3

Таблица 2

Влияние добавок SiO_2 и CaO на равновесные концентрации различных форм конденсированных фосфатов в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при 1400°K

Состав системы	Распределение фосфата в продуктах конденсации, м.д.		
	x	y	z
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-31}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-23}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaO}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-51}$

Таблица 3

Влияние добавок SiO_2 (n) и CaO (m) на равновесное содержание x пирофосфата в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при 1400°K

n , моль на 1 моль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$10^2 \cdot x$, м.д.	m , моль на 1 моль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	x , м.д.
0,1	0,61	0,001	$2,3 \cdot 10^{-4}$
0,5	1,4	0,01	$2,3 \cdot 10^{-5}$
1	2	0,1	$2,3 \cdot 10^{-6}$
2	2,8	1	$2,3 \cdot 10^{-7}$
4	3,9	2	$1,4 \cdot 10^{-7}$

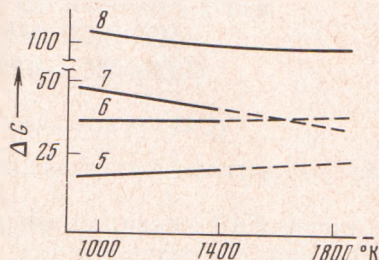
приведены результаты расчета характеристик конденсационных процессов в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, проведенного с использованием выведенных формул. Даже небольшие добавки CaO (или же его самонакопление) должны вызывать сильное подавление конденсации в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Зато в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SiO}_2$ уже при 1400°K содержание пирофосфата может достигать нескольких процентов (метафосфат, правда, и в этом случае должен образовываться еще в следовых количествах). Судя по величине z , заметное давление паров P_4O_{10} даже над системой $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SiO}_2$ может возникнуть лишь при $T \gg 1400^\circ \text{K}$.

На рис. 1 показаны результаты расчета ΔG реакций (5) — (8) в широкой области температур. Как видно, кривые $\Delta G = f(T)$ реакций (6) и (7)

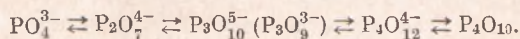
пересекаются $\sim 1650^\circ \text{K}$. Примечательно, что примерно с этой температуры и начинается в вакууме заметное выделение P_4O_{10} из смесей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SiO}_2$. Возможно, что это связано с изменением относительной роли множителя $(K_7/K_6)^2$ в формуле для z , так как только при $T \gg 1650^\circ \text{K}$ имеем $(K_7/K_6) \geq 1$ и лишь теперь должен начинаться стремительный рост z .

Из изложенного ясно, что при достаточно высоких температурах всегда должна происходить частичная конденсация PO_4^{3-} -ионов трикальцийфосфата. Этот эндотермический процесс имеет равновесноступенчатый ха-

Рис. 1. Влияние температуры на термодинамический потенциал (ΔG , ккал/моль) реакций взаимопревращения фосфатов кальция в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SiO}_2$ (обозначения кривых соответствуют номерам реакций в тексте)



рактер и идет, по-видимому, вплоть до образования тетраметафосфат-анионов и распада последних с выделением фосфорного ангидрида:



Первые стадии этого процесса практически могут обнаруживаться даже в чистом $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ выше 1400°K , а последняя — лишь в присутствии нелетучих веществ кислотного характера при $T \geq 1650^\circ$. Скорость конденсации должна, естественно, подчиняться законам диффузионной кинетики. Поэтому переход $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ из кристаллического в расплавленное состояние будет способствовать ускорению конденсационных процессов.

Все сказанное относится, очевидно, к стехиометрическому $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. При нагревании «продажного» трикальцийфосфата, являющегося, в сущности, гидроксипатитом переменного состава ⁽⁶⁾, нужно учитывать действительное соотношение $[\text{Ca}]/[\text{P}]$ в соли. В случае кальцийдефицитных составов ($[\text{Ca}]/[\text{P}] < 1,5$) по данным ⁽⁹⁾ уже при 530°C за 1 час. может образоваться $\sim 2\%$ пирофосфата.

Львовский политехнический институт

Поступило
2 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Гельд, О. А. Есин, Процессы высокотемпературного восстановления, Свердловск, 1957. ² Р. Г. Азиев, Сборн. Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей, «Наука», 1966, стр. 23. ³ С. И. Вольфович, Р. Г. Азиев, Вестн. Московск. унив., сер. хим., № 5, 53 (1967). ⁴ Н. Хенней, Химия твердого тела, М., 1971. ⁵ Э. В. Полетаев, Ю. А. Кушиков, А. Е. Шалимов, Сборн. Минеральные удобрения и природные соли Казахстана, Алма-Ата, 1967, стр. 99. ⁶ Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, 1962. ⁷ В. А. Киреев, Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, М., 1970. ⁸ T. R. Meadowcroft, F. D. Richardson, Trans. Farad. Soc., 59, 1564 (1963). ⁹ E. O. Eanes, Calcified Tissue Res., 5, № 2, 133 (1970).