

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. Е. Зуссер, Хим. пром., 2, 85 (1959). — [2] А. М. Поляк, Е. Д. Дзюба, Л. П. Малышева, Изв. АН БССР, Хим. науки, 1, 73 (1967). — [3] В. И. Гладушко, Автореф. докт. дисс. Киев (1969). — [4] Т. А. Зырина, И. Н. Шокин, Е. Л. Яхонтова, Тр. Московского химико-технолог. инст., 60, 32 (1969). — [5] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Л. С. Ещенко, ЖПХ, XLII, 12, 2820 (1969). — [6] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Л. С. Ещенко. Настоящий сборник, 0000. — [7] Ф. Н. Кельман, Е. Б. Брудкус, Р. Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Госхимиздат (1965). — [8] Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты. Л. (1968). — [9] Г. Шарло. Методы аналитической химии. Изд. «Химия», М. (1966). — [10] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Н. В. Борисова, ДАН БССР, 11, 9, 816 (1967). — [11] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Л. С. Ещенко, ЖПХ, XLIII, 5, (1970).

Поступило в Редакцию
8 декабря 1969 г.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛИФОСФАТОВ НАТРИЯ

*В. В. Печковский, М. И. Кузьменков,
А. С. Шильман, С. С. Гусев, Г. Х. Черчес,
Т. И. Баранникова и С. П. Мартынич*

В последнее время фосфаты натрия находят все более широкое применение в различных отраслях техники. В целях контроля и совершенствования их технологии важной и весьма сложной задачей является выделение индивидуальных фосфатов из многокомпонентных смесей, какими обычно являются технические продукты. Эта проблема требует разработки и совершенствования как методов разделения, так и методов анализа структуры выделенных компонентов. В этом плане целесообразно и перспективно совместное использование физических и химических методов исследования.

Ранее была показана возможность выделения индивидуальных фосфатов и исследования их состава методом гель-хроматографии [1, 2]. Совместное использование методов гель-фильтрации и бумажной хроматографии позволяет качественно охарактеризовать состав выделенных продуктов, однако определить их структурные особенности с помощью указанных методов не представляется возможным.

В данной работе для изучения структурных особенностей фосфорсодержащих соединений, полученных путем гель-хроматографического разделения полифосфатов натрия, был привлечен метод инфракрасной спектроскопии.

Гель-хроматографическому разделению подвергали натрийфосфатное стекло,* состоящее из полифосфатов низкой степени полимеризации: пиро-, триполи-, тетра-, и пентаполифосфата с примесью высокомолекулярных фосфатов (рис. 1, а). Разделение исследуемого образца на составляющие компоненты осуществлялось при элюировании образца в количестве 0.5 г. в 5 мл воды (со скоростью 17—20 мл/час) через колонну высотой 175 см, диаметром 1.3 см, заполненную сефадексом марки G-15. Фракции элюата объемом 1 мл анализировали хроматографически на бумаге по методике, опубликованной ранее [3].

По данным хроматографического анализа (рис. 1, б), в результате гель-фильтрационного разделения исследуемого образца были получены растворы пирофосфата (фракция VII), триполифосфата (фракция VI), растворы с преимущественным содержанием тетраполифосфата (фракция IV) и пентаполифосфата (фракция II), а также фракция высокомолекулярных фосфатов, не поднимающихся со старта. Полифосфаты, содержащиеся

* Синтезировано Л. А. Ионовой в НИУИФе.

в полученных фракциях, осаждали ацетоном, а затем центрифугировали. При этом в зависимости от степени полимеризации выделяемого фосфата получали либо кристаллические (из фракций VI—VIII), либо стекловидные (из фракций I—V) осадки. Хроматографический анализ полученных осадков показал, что состав фракций при осаждении ацетоном не изменялся.

Спектральному исследованию выделенных продуктов предшествовала разработка оптимальной методики снятия инфракрасных спектров, позволяющей свести до минимума возможные погрешности. С этой целью снимали спектры стекловидных веществ, спрессованных с KBr, а также пленок, получаемых между окнами из KRS-5. Тождественность спектров поглощения при использовании разных методик подготовки образцов позволила проводить все дальнейшие измерения с помощью более доступного первого метода. Запись спектров производили на спектрофотометре

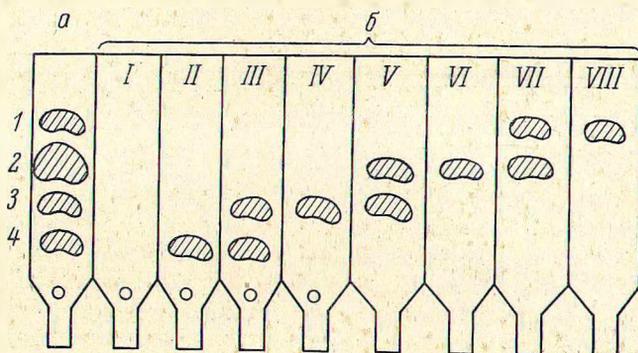


Рис. 1. Хроматограммы натрийфосфатного стекла и продуктов его гель-хроматографического разделения.

a — исходное стекло, *б* — фракции элюата. I — пиро-, 2 — триполи-, 3 — тетраполи-, 4 — пентаполифосфат. Элюэнтный объем (мл): I — 85 + 94, II — 95, III — 96, IV — 97 + 98, V — 99 + 102, VI — 103 + 106, VII — 107 + 109, VIII — 110 + 115. I—VIII — номера фракций.

ИКС-14А. Точность определения волнового числа в интервале $700—1400\text{см}^{-1}$ составляла $\pm 6\text{ см}^{-1}$, спектральная ширина щели $4—6\text{ см}^{-1}$.

Из литературных данных [4, 5] известно, что спектры поглощения средних и разной степени замещения кислых орто- и пирофосфатов различаются. Поэтому определение влияния степени полимеризации полифосфатов на их поглощение в ИК-области целесообразнее проводить со средними фосфатами. Поскольку выделенные фракции имели $\text{pH}=6—9$, то в этих условиях не исключалась возможность образования полностью замещенных фосфатов. С целью проверки этого к фракциям перед осаждением ацетоном добавляли раствор NaOH до $\text{pH}=11$, при котором должно было происходить образование полностью замещенных фосфатов. Хроматографически было установлено, что добавление щелочи в растворы фракций не оказывало влияния на анионный состав выделяемых продуктов.

Кроме того, было проведено сравнительное спектральное исследование средних фосфатов, полученных по описанному выше способу, и фосфатов, осажденных из фракций, которые предварительно не обрабатывались щелочью. Оказалось, что спектры поглощения в обоих случаях для пиро- и триполифосфата соответственно имеют одинаковый вид, что подтверждает образование средних фосфатов в осажденных фракциях с $\text{pH}=8—9$, причем анализ указанных спектров показал, что они соответствуют кристаллогидратным формам, описанным ранее [6, 7].

В случаях же более высокомолекулярных фосфатов (фракции I—IV) была обнаружена разница в ИК-спектрах, а именно существенно возрастает

интенсивность полос с частотами около 1100 и 970 см^{-1} на спектрах фракций, не подвергавшихся обработке щелочью. Согласно данным Чепмана [4], первая полоса характеристична для групп PO_3 (ν_{as}) в спектрах кислотных фосфатов, вторая — соответствует поглощению групп P-OH ($\delta_{\text{P-OH}}$), что свидетельствует об осаждении кислотных солей из фракций I—IV. Это подтверждается также данными по непрерывному измерению величины рН на выходе из колонки с помощью установки для автоматической записи величины рН. Фракции II—IV, содержащие соответственно пента- и тетраполифосфат, оказались более кислыми (рН=6—7), чем фракции VI—VIII, содержащие триполи- и пирофосфат (рН=8—9).

Следовательно, сопоставляя значения рН фракций, из которых было проведено осаждение ацетоном, с ИК-спектрами соответствующих осадков, можно заключить, что из растворов пиро- и триполифосфата с рН=9 осаждаются полностью замещенные соли. Спектры же тетра- и пентаполифосфатов, осажденных из растворов со значением рН, равным 7, соответствуют кислотным солям.

При изучении спектров поглощения продуктов гель-хроматографического разделения натрийфосфатного стекла основное внимание было уделено интервалам частот, где проявляются характеристические валентные колебания группировок PO_2 , PO_3 и POP .

На рис. 2 приведены спектры фосфатов, выделенных ацетоном из фракций с рН=11. Спектры полученных смесей фосфатов представлены кривыми III, V и VII, анализ которых позволяет проследить за характером перераспределения интенсивностей полос поглощения при переходе к спектрам индивидуальных фосфатов (рис. 2, II, IV, VI, VIII).

В соответствии с литературными данными [3-8] интерпретация спектров и отнесение частот максимумов колебаний интенсивных полос позволяет идентифицировать структуру этих соединений (см. таблицу).

Интерпретация инфракрасных спектров полифосфатов, выделенных методом гель-фильтрации из натрийфосфатного стекла

Частота максимумов спектров (см^{-1}) выделенных фракций					Отнесение
I	II	IV	VI	VIII	
700	700	710	710	—	} $\nu_s \text{POP}$
—	765	765	768	—	
895	895	895	895	—	} $\nu_{as} \text{POP}$
935	945	960	965	925	
980	990	—	—	990	
—	—	1015	—	—	} $\nu_s \text{PO}_3$
1035	1025	—	—	1030	
—	1093	1095	1085 } 1095 }	—	} $\nu_{as} \text{PO}_3$
1150	1150	1150	1140 } 1150 }	1130 } 1140 }	
—	—	—	1210	—	} $\nu_{as} \text{PO}_2$
1260	1260	1260	—	—	
Смесь полифосфатов	Пентаполифосфат	Тетраполифосфат	Триполифосфат	Пирофосфат	

Наряду с проведенным отнесением спектральных кривых к определенному типу полифосфата следует остановиться на некоторых особенностях приведенных спектров.

Высшим полифосфатом, выделенным в относительно чистом виде из исследуемого образца, является пентаполифосфат (рис. 1, хроматограмма II). Его спектр (рис. 2, кривая II) отличается от спектра (кривая I) смеси более высокомолекулярных фосфатов, не поднимающихся со старта (рис. 1, хроматограмма I).

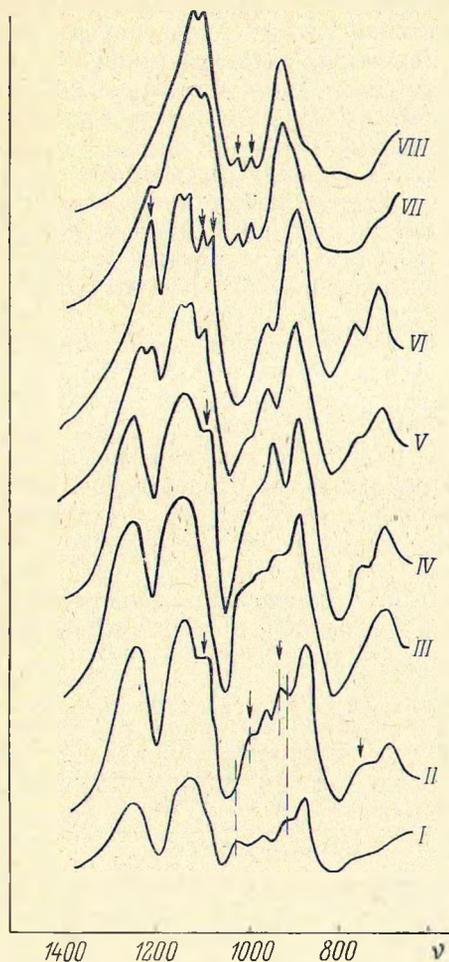


Рис. 2. Инфракрасные спектры продуктов гель-фильтрационного разделения.

ν — волновое число (см^{-1}). I—VIII — номера выделенных фракций по рис. 1.

Признаки этих различий: присутствие в спектре полос 760 и 1095 см^{-1} , смещение в область более высоких частот ($\Delta\nu = 15 \text{ см}^{-1}$) с увеличением относительной интенсивности полосы 935 см^{-1} , увеличением относительной интенсивности полос 990 и 1025 см^{-1} (причем последняя смещена к более низким частотам).

Характерным признаком тетраполифосфата является наличие в спектре интенсивной полосы при 960 см^{-1} и четкой полосы 1095 см^{-1} , которая в спектре триполифосфата переходит в дублет 1085 и 1095 см^{-1} . Указанные изменения свидетельствуют о том, что в спектрах поглощения чувствительными к изменению степени полимеризации полифосфата оказываются характеристические частоты асимметричных валентных колебаний цепочек PO_2 и PO_3 группировок. Спектральной характеристикой смеси высокомолекулярных фосфатов следует считать наличие стабильных диффузных полос при 990 и 1035 см^{-1} ($\nu_{\text{ср}} \text{PO}_2$). Диффузность спектра и отсутствие в этом случае полосы 760 см^{-1} может свидетельствовать, по-видимому, о реализации взаимодействия колебаний вдоль полимерной цепи с участием PO_2 мостиков. Отсутствие в спектре пирофосфата интенсивной полосы 741 см^{-1} ($\nu_{\text{ср}} \text{PO}_2$) и низкая интенсивность полос 990 и 1030 см^{-1} ($\nu_{\text{ср}} \text{PO}_2$) указывают на кристаллогидратную форму выделенного из раствора пирофосфата, что соответствует известным данным [5].

Таким образом, анализ полученных спектральных данных показывает, что при разделении натрийфосфатного стекла качественно по спектрам поглощения в инфракрасной области можно удовлетворительно различать индивидуальные фосфаты низкой степени полимеризации, а именно: пиро-, триполи- и тетраполифосфаты. При этом аналитическому изучению в процессе идентификации должны подвергаться одновременно наиболее чувствительные интервалы частот: 1300 — 1200 , 1100 — 1030 и 800 — 700 см^{-1} .

Спектральная идентификация фосфатов более высокой степени полимеризации является менее надежной. Наблюдающиеся незначительные различия в спектрах поглощения индивидуального пентафосфата и смеси высокомолекулярных фосфатов требуют определенной осторожности в выводах и, вероятно, указывают на низкую эффективность использования спектрального метода.

В ы в о д ы

1. Методом гель-фильтрации произведено разделение натрийфосфатного стекла на фракции, состоящие из пиро-, триполифосфата, фракции с преимущественным содержанием тетраполи- и пентаполифосфата, а также фракцию высокомолекулярных фосфатов.

2. Методами ИК-спектроскопии и бумажной хроматографии установлен состав выделенных полифосфатов.

3. Установлена аддитивность ИК-спектров смесей полифосфатов, выделенных из полученных фракций.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. В. Печковский, А. С. Шульман, А. Д. Алексеев, Л. Н. Щегров, Неорг. материалы, 5, 12, 2168 (1969). — [2] В. В. Печковский, А. С. Шульман, М. И. Кузьменков, Г. Х. Черчес, Неорг. материалы, 6, 11, 1984 (1970). — [3] E. Karl-Kroupa, Anal. Ch., 28, 1091 (1956). — [4] A. C. Chapman, G. E. Thirlwell, Spectrochim. Acta, 20, 937 (1964). — [5] A. Mitschin, K. Maennchen, Z. Anal. Ch., 160, 81 (1958). — [6] E. Steger, B. Kässner, Z. Anorg. Allg. Ch., 355, 131 (1967). — [7] D. E. Corbridge, E. G. Lowe, J. Chem. Soc., 493 (1954). — [8] W. Vues, H. W. Gehrke, Z. Anorg. Allg. Ch., 288, 291 (1956).

Поступило в Редакцию
5 октября 1970 г.

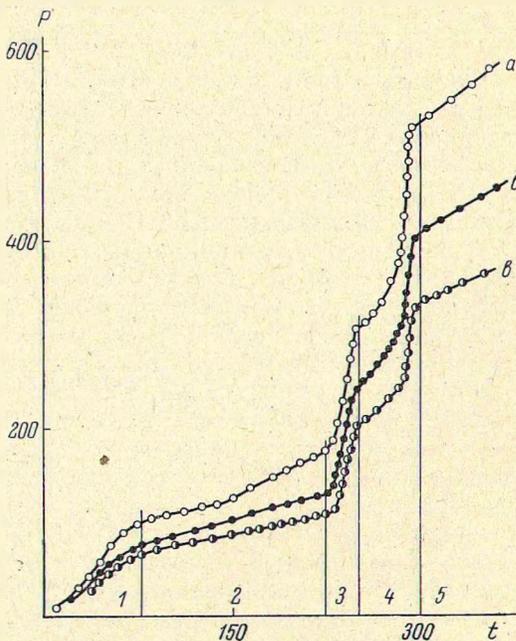
ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ ДИГИДРООРТОФОСФАТА КАЛИЯ

В. Н. Яглов, П. К. Рудько и Г. И. Новиков

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

Конечным продуктом дегидратации дигидроортофосфата калия является метафосфат калия [1, 2], который является предельно концентрированным удобрением. В связи с этим представляет интерес проследить процесс получения метафосфата калия путем термической дегидратации его дигидроортофосфата, так как температурные данные превращений, приведенные в литературе, весьма противоречивы.

Исследования, проведенные ранее [2], позволили установить, что в процессе дегидратации возможно получение ряда промежуточных соединений. Большое число промежуточных соединений можно, очевидно, объяснить тем, что процесс дегидратации дигидроортофосфата калия проводился в неравновесных условиях, и поэтому не все из приведенных соединений являются устойчивыми в указанных температурных интервалах.



Зависимость давления насыщенного пара P (мм рт. ст.) над солью от температуры t ($^{\circ}\text{C}$).

Нами проведено исследование процесса дегидратации дигидроортофосфата калия в равновесных условиях с помощью кварцевого мембран-