

лов. Изд. «Мир», М. (1964). — [10] Методы определения микроэлементов. Под ред. А. И. Виноградова. Изд. АН СССР (1950). — [11] З. С. М у х и н а, А. Ф. А л е ш и н, ЗЛ, II, 1 (1945). — [12] Методические указания по определению микроэлементов в почвах и растениях. Под ред. Я. В. Пейве. Изд. АН ЛатвССР (1964). — [13] Я. Ц и б о р о в с к и й. Процессы химической технологии. Госхимиздат (1958).

Поступило в Редакцию
14 июля 1970 г.

О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ДВУЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФОСФАТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

В. В. Печковский, Л. Н. Щегров и Е. Д. Дзюба

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

При помощи дериватографии, бумажной хроматографии и ИК-спектроскопии ранее [1, 2] качественно было показано, что при термической дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается образование полифосфатов различной степени полимеризации, зависящей от температуры процесса. В связи с этим представилось необходимым охарактеризовать их состав с количественной стороны, что и явилось целью данного исследования.

Метод эксперимента заключался в том, что около 1.5 г $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ помещали в открытые тигли и нагревали в печи со скоростью 3—5° в минуту до заданной температуры, по достижении которой образцы выдерживали в течение 0.1, 1, 2, 3, 5 и 10 часов. Нагрев вели в области температур 150—950°. В опытах регистрировали изменение веса образца.

Труднорастворимые конденсированные фосфаты переводили в раствор в виде соответствующих поликислот с помощью Н-катионита Дауэкс-50 [3]. Количественно состав продуктов дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ определяли с использованием восходящей бумажной хроматографии [4, 5].

Результаты опытов и их обсуждение

$\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Данные дериватографического исследования показали, что удаление воды из $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ происходит в интервале температур 80—580° [1].

Согласно данным хроматографического анализа (табл. 1), пирофосфат кобальта появляется при дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ в образце, выдержанном при температуре 150° в течение 2 часов. Количество его с увеличением времени нагрева растет. Однако степень превращения ортофосфата в пирофосфат, согласно данным табл. 1, не превышает 2%. Потери веса образца при этом составляют 0.12 моля H_2O . Таким образом, увеличение времени нагрева при температуре 150° ведет к удалению (наряду с кристаллизационной водой) части конституционной воды и, следовательно, к частичной полимеризации ортофосфатных анионов.

В процессе дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре 250° основное количество воды (1.35 моля) удаляется в течение 2 часов. Данные табл. 1 показывают, что состав продуктов обезвоживания при этом значительно усложняется: наряду с орто- и пирофосфатом обнаруживаются триполи-, тетраполи- и пентаполифосфаты кобальта. С увеличением времени нагрева содержание полифосфатов количественно растет. Возможный химизм их образования описан ранее [1].

ТАБЛИЦА 1
Состав продуктов дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Температура (°C)	Время нагрева (час)	Содержание ортофосфата (%)	Степень превращения ортофосфата в полифосфаты (%)					
			пиро-	триполи-	тетраполи-	пентаполи-	гексаполи-	гептаполи-
150	0.1	100	—	—	—	—	—	—
	1	100	—	—	—	—	—	—
	2	98.5	1.5	—	—	—	—	—
	3	98.3	1.7	—	—	—	—	—
	5	98.2	1.8	—	—	—	—	—
	10	98.0	2.0	—	—	—	—	—
250	0.1	86.2	12.6	1.2	—	—	—	—
	1	74.3	17.3	7.3	1.1	—	—	—
	2	58.1	33.0	7.1	1.1	0.7	—	—
	3	55.0	35.4	7.1	1.8	0.7	—	—
	5	52.7	35.6	7.6	2.4	1.7	—	—
	10	51.6	36.0	7.8	2.6	2.0	—	—
350	0.1	42.8	42.2	8.9	3.3	2.4	0.4	—
	1	23.0	60.1	9.2	3.3	2.6	1.1	0.7
	2	21.0	61.3	9.2	3.3	2.9	1.3	1.0
	3	19.9	62.3	9.2	3.3	2.9	1.4	1.0
	5	19.8	62.0	9.2	3.3	3.1	1.4	1.2
	10	18.6	62.1	9.3	3.3	3.1	1.4	1.2
450	0.1	18.4	65.8	8.7	3.1	1.6	1.4	1.0
	1	18.1	69.4	8.6	2.3	0.8	0.6	0.2
	2	17.9	70.5	8.2	2.2	0.6	0.6	—
	3	17.3	72.1	7.8	2.0	0.6	0.2	—
	5	15.6	75.7	6.2	1.7	0.6	0.2	—
	10	12.2	80.6	5.6	1.0	0.4	0.2	—
550	0.1	11.7	81.5	5.4	1.0	0.2	0.2	—
	1	10.7	83.3	5.2	0.8	—	—	—
	2	10.7	83.3	5.2	0.8	—	—	—
	3	9.9	84.4	5.1	0.6	—	—	—
	5	9.9	85.0	5.1	—	—	—	—
	10	9.8	85.1	5.1	—	—	—	—
950	0.1	9.1	86.4	4.5	—	—	—	—
	2	8.2	89.5	2.3	—	—	—	—
	5	7.6	91.4	1.0	—	—	—	—
	10	7.4	91.8	0.8	—	—	—	—

Более полная дегидратация $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.52\text{H}_2\text{O}$ осуществляется при температуре 350° . Состав продукта при этом представляет собой сложную фазу, содержащую полифосфаты со степенью конденсации фосфора $n=7$. Полное удаление воды при дегидратации происходит при нагреве образца до температуры 550° и времени выдержки его в течение 1 часа. Состав продуктов дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ в области температур $450-550^\circ$ упрощается, так как происходит твердофазовое взаимодействие полифосфатов и CoO с образованием $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Так, в состав образца, выдержанного при температуре 550° в течение 5 часов, входят только орто-, пиро- и триполифосфаты кобальта.

Согласно данным в табл. 1, большая часть $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (60—65%) образуется в результате конденсации аниона HPO_4^{2-} в $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. За счет твердофазового взаимодействия CoO и полифосфатов кобальта образуется 35—40% $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Продукт, полученный путем термического обезвоживания $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ при температуре 950° в течение 10 часов, содержит около 92% $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Остальные 8% приходится на $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$, которые находятся в смеси с пирофосфатом.

$\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. С помощью метода дериватографии установлено, что удаление воды при термическом обезвоживании $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осуществляется в интервале температур 70—770° [2]. Согласно результатам хроматографического анализа (табл. 2), в составе образца, полученного при нагреве $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 150°, и выдерживании его в течение 0.1 часа, обнаруживается $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$. При этом удаляется 0.5 моля H_2O . Степень превращения ортофосфата в пирофосфат увеличивается при этом от 1.0 до 11.5%.

ТАБЛИЦА 2

Состав продуктов дегидратации $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Температура (°C)	Время нагрева (час)	Содержание ортофосфата (%)	Степень превращения ортофосфата в полифосфаты (%)							
			пиро-	три-поли-	тетра-поли-	пента-поли-	гекса-поли-	гепта-поли-	окта-поли-	старт
150	0.1	99.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—
	1	96.4	3.9	—	—	—	—	—	—	—
	2	95.0	5.0	—	—	—	—	—	—	—
	3	92.9	7.1	—	—	—	—	—	—	—
	5	88.7	11.3	—	—	—	—	—	—	—
	10	88.5	11.5	—	—	—	—	—	—	—
250	0.1	86.5	12.1	1.4	—	—	—	—	—	—
	1	77.3	19.4	2.4	0.9	—	—	—	—	—
	2	73.0	23.2	2.7	1.1	—	—	—	—	—
	3	72.8	23.2	2.9	1.1	—	—	—	—	—
	5	68.7	26.0	4.2	1.1	—	—	—	—	—
	10	67.8	26.7	4.4	1.1	—	—	—	—	—
350	0.1	67.0	27.5	4.4	1.1	—	—	—	—	—
	1	60.0	29.2	7.1	2.4	1.3	—	—	—	—
	2	57.1	30.3	7.3	2.5	1.9	0.9	—	—	—
	3	51.4	33.8	8.1	3.0	2.6	1.1	—	—	—
	5	48.4	34.1	8.8	3.4	3.0	1.7	0.6	—	—
	10	46.0	35.0	8.9	4.0	3.2	2.1	0.8	—	—
450	0.1	43.9	36.3	9.3	4.0	3.4	2.3	0.8	—	—
	1	41.5	38.0	9.3	4.0	3.4	2.5	1.3	—	—
	2	37.9	39.3	9.7	4.2	3.8	3.0	2.1	—	—
	3	36.1	40.6	10.0	4.4	3.8	3.1	2.3	—	—
	5	35.0	41.0	10.0	4.6	3.8	3.3	2.3	—	—
	10	33.6	41.4	10.1	4.6	3.9	3.3	2.3	0.8	—
550	0.1	32.1	41.8	10.2	4.8	3.9	3.3	2.3	0.8	0.8
	1	30.2	42.2	10.5	4.8	3.9	3.3	2.5	1.4	1.2
	2	28.5	42.2	11.2	5.0	4.1	2.5	2.5	1.6	1.4
	3	26.0	43.7	11.7	5.0	4.1	3.5	2.5	1.8	1.7
	5	25.0	44.5	11.7	5.0	4.1	3.5	2.7	1.8	1.7
	10	24.1	45.0	11.7	5.0	4.1	3.5	2.7	1.9	1.9

Дегидратация $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 250° сопровождается образованием (кроме пирофосфата) триполи- и тетраполифосфатов никеля по схеме, аналогичной образованию полифосфатов кобальта [1]. Основное количество воды (1.9 моля) удаляется при нагреве образца до этой температуры и выдерживании его в течение 1 часа.

В области температур 350—450° происходит дальнейшее обезвоживание $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с образованием высококонденсированных полифосфатов.

Состав продуктов дегидратации $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с повышением температуры до 550° и увеличением продолжительности нагрева до 10 часов еще больше усложняется. С помощью метода восходящей бумажной хроматографии удалось разделить полифосфаты со степенью конденсации

фосфора в цепи $n=8$. Кроме того, на старте хроматограммы остались полифосфаты со степенью конденсации $n > 8$.

Провести количественное определение состава продуктов дегидратации $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученных при температуре выше 650° , не удалось, так как с помощью Н-катионита полного растворения навески не достигали. Полное удаление воды из образца осуществляется при нагреве до 750° и выдерживании его при этой температуре в течение 2 часов.

Качественный хроматографический анализ показал, что начиная с температуры 650° состав продуктов дегидратации упрощается за счет осуществления твердофазового взаимодействия NiO с полифосфатами никеля. Так, нагрев $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 650° в течение 2 часов приводит к уменьшению полифосфатных форм до 4, а в течение 5 часов (при этой же температуре) — до 3. В состав продуктов, полученных при температурах 850 и 950° , входят орто-, пиро- и триполифосфаты никеля. Основным компонентом в этой смеси является $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

В ы в о д ы

Проведено количественное определение состава продуктов дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Показана его зависимость от температуры и длительности процесса.

Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Е. Д. Дзюба, ЖПХ, XLIV, 3, 465 (1974). — [2] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 6, 2, 276 (1970). — [3] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, Изв. АН БССР, Сер. хим. наук, 4, 59 (1968). — [4] E. Karl-Kouira, Anal. Ch., 28, 7, 1091 (1956). — [5] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Н. В. Борисова, ДАН БССР, II, 9, 816 (1967).

Поступило в Редакцию
10 января 1969 г.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

Н. А. Бердышева и М. А. Агеева

Фосфористая кислота и фосфиты находят все большее применение в производстве синтетических материалов в качестве катализаторов, стабилизаторов, эмульгаторов, огнестойких добавок [1]. Поэтому изучение свойств фосфористой кислоты кристаллической и ее растворов представляет интерес.

В данной работе изучались плотность и вязкость водных растворов фосфористой кислоты в широком интервале концентраций и температур. С целью получения более полной информации о свойствах исследуемых растворов изучалась также скорость звука в указанных растворах и их адиабатическая сжимаемость.

Для исследования использовался кристаллический продукт квалификации ч. д. а. [2]. Интервал исследуемых концентраций — $2 \div 81\%$ H_3PO_3 , температура — $10 \div 95^\circ$.

Плотность растворов определялась методом пикнометров. Использовались цилиндрические пикнометры типа ПЦК, диаметр капилляра 0.6 мм, емкость 5—6 мл. Точность термостатирования $0.1-0.5^\circ$. Относительная ошибка измерений составляет $0.2-0.3\%$. Вязкость растворов измерялась вискозиметром Оствальда.