

при молярном отношении $Me_4P_2O_7:LnCl_3 \leq 0,75$,
затем смешанные пирофосфаты $MeLnP_2O_7 \cdot xH_2O$,
которые при увеличении молярного отношения до
2,5 - 2,75 растворяются с образованием соеди-
нения $Me_5[Ln(P_2O_7)]$.

Нормальные и смешанные пирофосфаты выделе-
ны, изучены их некоторые физико-химические
свойства.

УДК 661.635:543.544

Усовершенствование метода
бумажной хроматографии в применении
к анализу фосфорсодержащих солей

Ещенко Л.С., Щегров Л.Н., Печковский В.В.
(Белорусский технологический институт
им.С.М.Кирова)

В связи с широким развитием производства
технических фосфорных солей появилась необхо-
димость применения новых и усовершенствования
существующих методов аналитического контроля.
В последние годы для определения состава поли-
фосфорных кислот и их солей наиболее успешно
применяется метод восходящей бумажной хромато-
графии. Успех хроматографического анализа в
значительной степени зависит от правильного

подбора бумаги, состава растворителя и проявителя.

В литературе [1-5] описан хроматографический метод определения конденсированных фосфорных кислот и их солей, позволяющий идентифицировать линейные полифосфатные анионы, а также и ряд кольцевых фосфатов. Однако данный метод не позволяет разделять высокомолекулярные полифосфаты с числом атомов фосфора в цепи, больше восьми. К недостаткам этого метода относится и его длительность (16-18 час.), что несколько ограничивает применение бумажной хроматографии в заводской практике. Поэтому актуальным является вопрос об усовершенствовании метода бумажной хроматографии с целью повышения точности разделения, а также сокращения продолжительности хроматографического анализа.

Для исследования влияния состава растворителя на качество разделения полифосфатных анионов были опробованы растворители, описанные в работах [1-5]. Объектами изучения служили продукты термической дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и полифосфорная кислота. Полифосфаты, полученные путем термической дегидратации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переводили в соответ-

ствующие поликислоты с помощью смолы "Дауэкс-50" [6]. Кислоты нейтрализовали раствором аммиака до pH 8-9. В работе применяли следующие марки хроматографической бумаги: английский ватман № 3, немецкая бумага № 3, немецкая бумага № 11, немецкая бумага № 12, ленинградская бумага марки "С". При хроматографировании использовали методику [2,3]. Проявление хроматограмм осуществляли молибдатным раствором, а затем действием ультрафиолетового света.

Данные о влиянии состава растворителя и марки применяемой бумаги на качество разделения полифосфатных анионов представлены в таблице I. Из таблицы видно, что при хроматографировании на разных сортах бумаги в кислом растворителе состава: 70 мл изопропанола, 25 мл воды, 5 г трихлоруксусной кислоты, 0,3 мл NH_4OH (25%) - происходит удовлетворительное разделение полифосфатных анионов. Наилучшее разделение отмечено на английском ватмане № 3.

Кислые растворители, состоящие из метанола в смеси с трихлоруксусной, уксусной кислотами, NH_4OH и водой обладают значительной скоростью продвижения фронта растворителя, но низкой

разделяющей способностью. На всех марках испытанной бумаги удавалось разделить два-три полифосфатных аниона. Недостатком метаноловых растворителей является и то, что при разделении конденсированных полифосфатов методом бумажной хроматографии происходит значительный гидролиз фосфатов, особенно триполифосфатов [7].

Четкое разделение полифосфатов, независимо от сорта применяемой бумаги, наблюдается при хроматографировании в кислом растворителе, имеющем состав: 20 мл изопропанола, 15 мл изобутанола, 35 мл этанола, 60 мл воды, 0,4 мл NH_4OH , 5 г трихлоруксусной кислоты (см. табл. I). На хроматограммах присутствуют 6-7 полифосфатных анионов, соответствующих линейным фосфатам. Хроматографирование полифосфорной кислоты (содержащей число атомов фосфора в цепи, свыше 10) в указанном растворителе показало наличие 8-9 разделенных форм (в зависимости от марки бумаги).

Таким образом, кислые растворители, состоящие из изопропанола в смеси с указанными компонентами, обладают удовлетворительной разделяющей способностью полифосфатов при выдерживании хроматограмм в камере 16-18 час.

Таблица I

Зависимость качества разделения
полифосфатных анионов от сорта бумаги
и состава растворителя

Кол-во полиформ на хроматограммах

| Состав применяемых растворителей | английский ватман № 3 | немецкая бумага № 11 | немецкая бумага № 12 | немецкая бумага № 3 | ленинградская бумага марки "С" |
|--|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 75 мл изопропанола 25 мл воды 5 г трихлоруксусной кислоты 0,3 мл NH_4OH (25%) | 8 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 120 мл метанола 30 мл раствора № I* 10 мл раствора № 2** | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| 60 мл метанола 10 мл раствора (175 мл 20% ТХУК,*** 1 мл NH_4OH до 200 мл H_2O) 5 мл уксусной кислоты | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 |

Продолжение табл. I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|----|---|----|---|----|
| 20 мл изопропанола 15 мл изобутанола 35 мл этанола 30 мл воды, 0,4 мл NH_4OH (25%), 5 г ⁴ ТХУК | 9 | 8 | 9 | 8 | 8 |
| 35 мл метанола 28 мл изобутанола 37 мл изопропанола 64 мл этанола 55 мл воды 0,8 мл NH_4OH 10 г ТХУК | 10 | 9 | 10 | 9 | 11 |

х) Раствор № 1: трихлоруксусная кислота - 26,6 г, NH_4OH (25%) - 6 мл, H_2O - до 200 мл.

хх) Раствор № 2: уксусная кислота (96%) - 40 мл, вода - 160 мл.

ххх) Трихлоруксусная кислота.

Метаноловые же растворители характеризуются высокой скоростью продвижения фронта растворителя, но низким качеством разделения на опробованных бумагах. Поэтому интересным явилось получение смеси, сочетающей положительные свойства растворителей обоих типов. Для этой цели к раствору, включающему изопропанол, изобутанол, этанол, трихлоруксусную кислоту и NH_4OH , добавляли метанол в различных соотношениях к входящим в растворитель компонентам. На основании проведенных исследований выяснено, что наилучшие результаты получены в растворителе, имеющем состав: 35 мл метанола, 185 мл раствора, приготовленного из 37 мл изопропанола, 28 мл изобутанола, 64 мл этанола, 55 мл воды, 0,8 мл NH_4OH , 10 г трихлоруксусной кислоты. На испытанных бумагах наблюдается четкое разделение семи полифосфатных анионов за время выдерживания хроматограмм в камере, равное 12 час. При таком же времени выдерживания при хроматографировании полифосфорной кислоты на хроматограмме разделились II полиформ. Надо отметить, что высокое качество разделения полифосфатов в данном растворителе достигается на ленинградской бумаге марки "С".

Для сравнительной характеристики свойств изученного растворителя и растворителя по Тил [1] (наиболее часто применяемого в лабораторной практике) приведена табл. 2: значений R_f . Более высокие значения R_f для изученного растворителя, по сравнению с известным, указывают на преимущество его в отношении разделяющей способности при сокращении продолжительности хроматографического анализа.

Изученный растворитель успешно применен нами для оценки количественного состава продуктов термической дегидратации $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, а также для качественного определения состава некоторых технических солей.

В результате исследования заводских образцов гексаметафосфата натрия, триполифосфата натрия, пирофосфатов никеля, цинка и магния выявлено наличие в них значительных примесей в виде других полифосфатных анионов. Так, технический триполифосфат натрия содержит примеси в виде орто-, пирофосфата натрия, а также конечного аниона PO_3^{-3} . При хроматографировании заводских образцов время разделения в камере сокращено до 8-10 час.

Значения R_f полифосфатных анионов

| Вид фосфата | Величина R_f | | |
|----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | раствори- тель по Тило [1] | изученный растворитель | |
| | | англий- ский ватман № 3 | англий- ский ватман № 3 |
| Ортофосфат | 0,68 | 0,72 | 0,77 |
| Пирофосфат | 0,42 | 0,50 | 0,57 |
| Трифосфат | 0,21 | 0,38 | 0,45 |
| Тетрафосфат | 0,11 | 0,27 | 0,35 |
| Пентафосфат | 0,06 | 0,19 | 0,27 |
| Гексафосфат | 0,04 | 0,13 | 0,17 |
| Гептафосфат | 0,02 | 0,10 | 0,13 |
| афосфат | - | 0,07 | 0,09 |
| монафосфат | - | 0,04 | 0,06 |

Л и т е р а т у р а

1. H.Grunze, E.Thilo. Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphaten. Berlin, 1955.

2. E. Karl-Kroupa. *Analyt. Chem.*, 1956, 28, 1061.
3. T. Rössel. *Z. analyt. Chem.*, 1963, 196, 6.
4. J. Aurenge, M. Degeorges, J. Normand. *Bull. Soc. Chim. France*, 1964, 508.
5. Л. А. Монова, Н. Н. Постников. *Хим. пром.*, № 3, 1969, 198.
6. В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман. *Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим.* № 3, 1968, 13.
7. T. Rössel, H. Kiesslich. *Z. analyt. Chem.*, 1967, 225, 391.

УДК 661.635.231

Новый способ получения безводного
тринатрийфосфата

Стронгин Г. М., Пашковская Ф. И.,

Плотникова А. А.

(Чернореченский химкомбинат)

Тринатрийфосфат выпускается в настоящее время в виде двенадцативодной соли.

Высокое содержание влаги (более 50% по весу) не только увеличивает расходы на транспорт и тару,