

УДК 661.635.6 + 546.431

М. И. БУЗЬМЕНКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ,
С. В. ПЛЫШЕВСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАФОСФАТА БАРИЯ ИЗ $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Методами бумажной хроматографии, термографии, дилатометрии и рентгенографии исследована термическая дегидратация $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Установлено, что превращение монофосфата бария в метафосфат протекает с образованием в качестве промежуточных продуктов пирофосфата и ряда олигофосфатов с n , равным 3—8.

При температуре выше 270°C наблюдается образование линейного $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ и циклического $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$, причем количество последнего с увеличением температуры до 820°C растет за счет уменьшения $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. Оптимальной температурой получения метафосфата бария из $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ является 485°C .

Среди фосфатов бария метафосфаты являются наиболее перспективными для использования их в качестве исходного сырья при получении оптических стекол. Одним из способов получения метафосфата бария является дегидратация монофосфата. Однако механизм дегидратации $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и состав получаемых метафосфатов изучены недостаточно, более того, в литературе по этому вопросу содержатся противоречивые сведения. Так, если в работе [1] указывается, что в составе продукта высокотемпературной обработки однозамещенного фосфата бария присутствуют только циклические метафосфаты, то в работе [2], наоборот — только линейные полифосфаты.

Поэтому целью настоящей работы явилось физико-химическое исследование превращения монофосфата бария в метафосфат, а также определение состава полученных при этом метафосфатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монофосфат бария был получен из H_3PO_4 и BaCO_3 квалификации «х.ч.». Термографирование $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ проводили на дериватографе системы Паулик. Навеска 1 г, скорость нагревания 2 град/мин. Кривые термического расширения монофосфата бария записывали на прецизионном дилатометре ДКВ-2, для чего готовили штабики размером $50 \times 5 \times 5$ мм прессованием под давлением 150 кг/см^2 . Темп нагревания 2 град/мин.

Хроматографирование проводили по методике [3] в кислом и щелочном растворителе на немецкой бумаге F 11. Предварительно исходный $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и продукты его термообработки переводили в раствор, используя ионообменную смолу «Дауэкс-50» [4].

Рентгенограммы записывали на дифрактометре УРС-50ИМ. Термообработку монофосфата бария проводили в условиях, аналогичных термографированию без выдержки при конечной температуре. После термообработки образцы быстро помещали в эксикатор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения температурных интервалов термохимических превращений $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ при его нагревании снимали деривато- и дилатограммы (рис. 1). Как видно из рис. 1, на кривой ДТА имеются два эндоэффек-

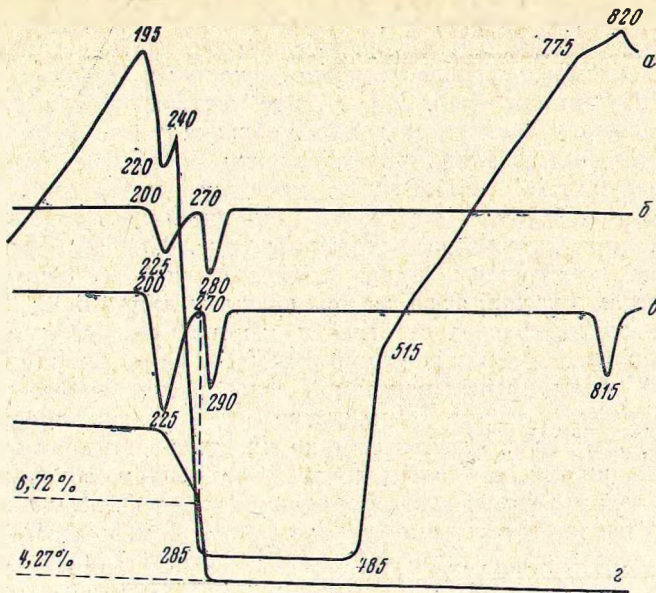


Рис. 1. Дериватограмма и дилатогрaмма монофосфата бария: а — дилатогрaмма; б — кривая ДТГ; в — кривая ДТА; г — кривая ТГ

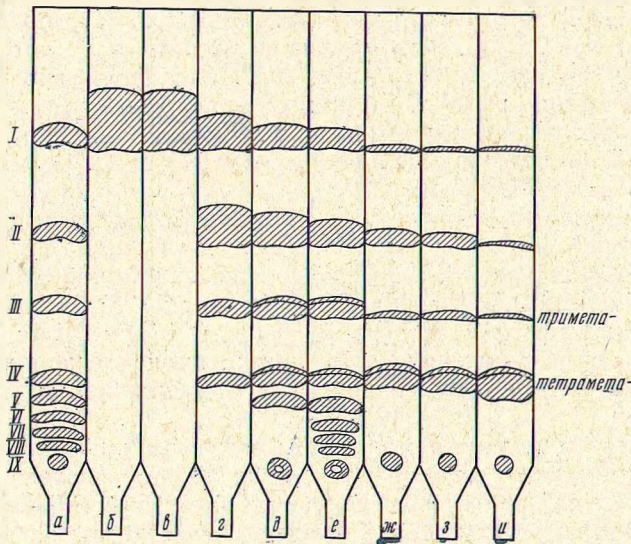


Рис. 2. Хроматограммы продуктов термообработки $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ при:

б — исходный; в — 200; г — 225; д — 270; е — 290; ж — 485; з — 515; и — 820° С, а — эталон. I — орто-, II — пиро-, III — триполи-, IV — тетра-, V — пента-, VI — гекса-, VII — гепта-, VIII — окта-, IX — высокомолекулярные фосфаты с $n > 10$

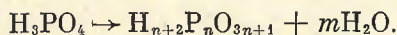
та с минимумами при 225 и 290° С, связанные с удалением двух молей конституционной воды из $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Это подтверждается ходом кривых ТГ и ДТГ (рис. 1, б, г). Убыль массы после первого эндозффекта 6,72% (1,22 моля), после второго — 4,27% (0,78 моля). Величина суммарной убыли массы (10,99%) найденная экспериментально, близка к теоретическому содержанию (10,87%) конституционной воды в монофосфате бария.

Такие же температурные интервалы обезвоживания $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ установлены анализом дилатометрической кривой (рис. 1, а). Удаление 1,22 моля воды заканчивается при 220° С, а практически полное обезвоживание — при 285° С.

При температуре 200° С, соответствующей началу первого эндозффекта (рис. 1, *в*), методом хроматографического анализа установлено, что в составе исследуемого образца, подобно исходному, присутствуют только ортофосфатные анионы (рис. 2, *б*, *в*). Это подтверждается также аналогичной рентгеновского спектра указанного образца с исходным (рис. 3, *а*, *б*).

Увеличение температуры термообработки $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ до 225° С (температура удаления 1,22 молей воды) приводит к появлению в его составе пирофосфата и небольших количеств триполи- и тетраполифосфата за счет уменьшения содержания ортоформы (рис. 2, *з*). На рентгенограмме этого образца фиксируются пики, относящиеся в основном к первоначальной кристаллической фазе, за исключением линий 6,62; 2,87 и 2,55 Å, которые, по-видимому, следует отнести к пирофосфату бария (рис. 3, *в*).

Однако процесс поликонденсации $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ сопровождаемый удалением первой порции конституционной воды, растягивается до более высоких температур. Так, при температуре 270° С, отвечающей началу второго эндозффекта (рис. 1, *г*), в составе продукта дегидратации монофосфата бария, наряду с дальнейшим увеличением содержания пиро-, триполи- и тетраполифосфатов, появляются олигофосфаты с $n = 5 - 8$. Присутствие последних связано прежде всего с тем, что ранее образовавшаяся в процессе дегидратации $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ортофосфорная кислота начинает полимеризоваться при температуре свыше 260° С по схеме [5]:



Такой вывод содержится и в работе [6] по исследованию дегидратации $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Методом бумажной хроматографии в составе продукта, дегидратированного при 270° С, обнаружены небольшие количества высокомолекулярных фосфатов с $n > 10$ (рис. 2, *д*). Причем повышение температуры обезвоживания до 290° С (минимум второго эндозффекта на кривой ДТА) приводит к увеличению их содержания (рис. 2, *е*). При этом наблюдается постоянное снижение количества ортофосфата в составе продуктов термообработки $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (рис. 2, *з - е*).

Рентгенографически в продуктах, полученных дегидратацией в температурном интервале 270—290° С, обнаруживаются лишь следы исходного монофосфата бария (рис. 3, *з*). Основной же кристаллической фазой являются линейный метафосфат $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (линии 3,378; 3,311; 3,183; 2,567; 2,346) и тетраметафосфат $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$ (линии 3,311; 3,183; 2,567; 2,01). Причем количество и интенсивность линий, принадлежащих линейному метафосфату бария, намного больше, чем относящихся к циклическому метафосфату.

Дальнейшее увеличение температуры нагревания вызывает резкое возрастание термического расширения исследуемого образца при 485° С (рис. 1, *а*), хотя на дериватограмме в этом интервале не обнаруживаются никаких эфффектов, связанных с физико-химическими превращениями. Методом бумажной хроматографии в образце, дегидратированном в интервале температур 485—515° С, обнаружено скачкообразное увеличение содержания тетраметафосфата бария (рис. 2, *ж*), что хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа (рис. 3, *д*). При этом хроматографически наблюдается свертывание полифосфатных анионов с $n = 5 - 8$.

Следовательно, резкое возрастание длины образца при 485° С, обнаруживаемое дилатометрически, связано с появлением тетраметафосфата бария, имеющего больший коэффициент термического расширения (КТР), чем у $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. Одновременно это свидетельствует о более высокой, по сравнению с термографией, разрешающей способности дилатометрии в отношении возможности регистрации температурных интервалов физико-химических превращений, сопровождаемых незначительным выделением или поглощением тепла.

Таким образом, интервал 485—515° С является минимальным, в котором в составе образца присутствуют в основном метафосфаты бария, а сле-

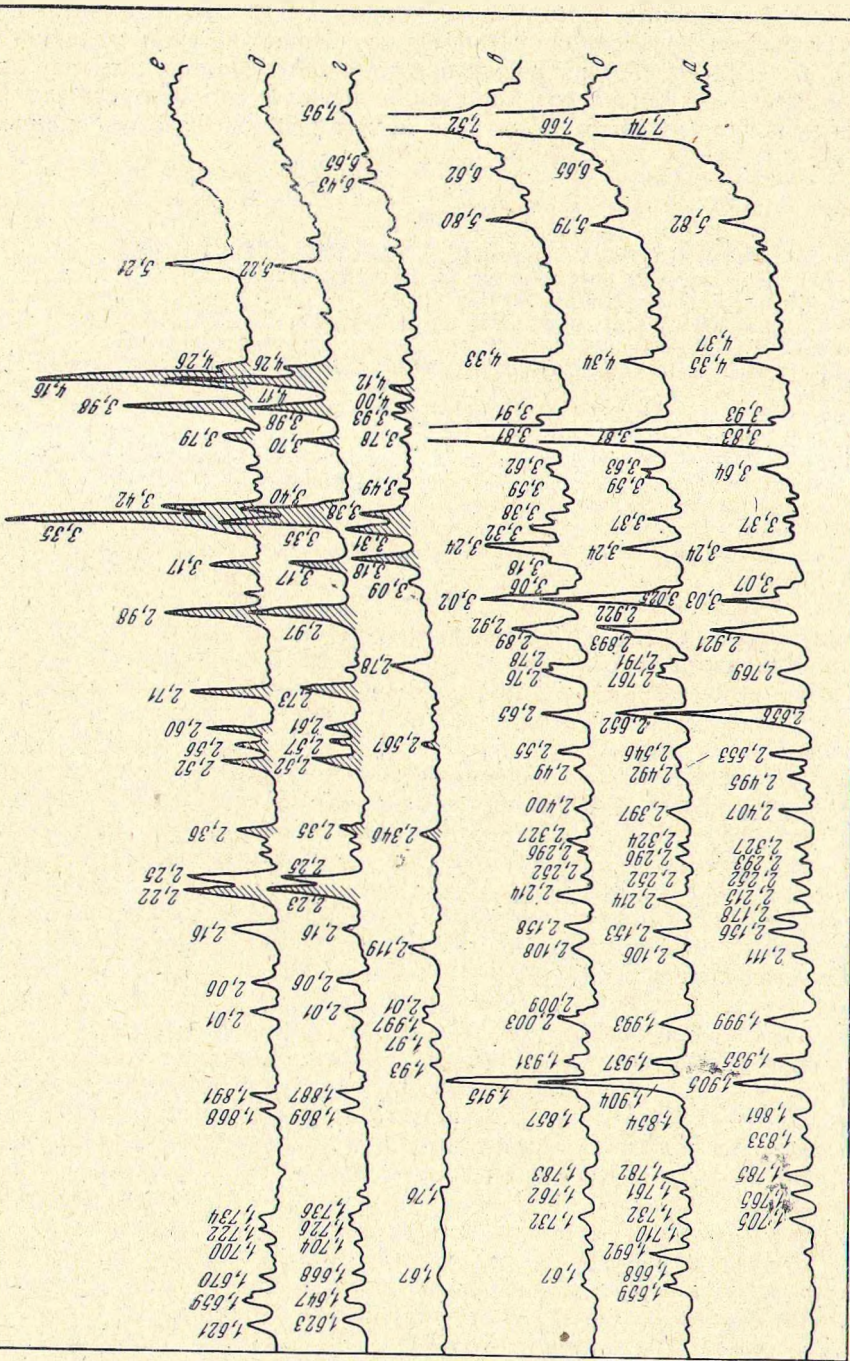


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов дегидратации монофосфата бария при температуре (°C):
 а — исходный; б — 200; в — 225; г — 290; д — 485; е — 820°

довательно, его можно рекомендовать как оптимальный при их получении из $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

При температуре 515°C на дилатограмме (рис. 1, *a*) наблюдается излом, связанный с уменьшением КТР образца за счет дальнейшего перераспределения анионного состава (рис. 2, *з*). Рентгенографически также фиксируется увеличение интенсивности линий $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$, что связано с ростом количества кольцевого метафосфата бария за счет линейного. Характер указанного перераспределения анионного состава сохраняется вплоть до 820°C — температуры плавления образца. Это подтверждается данными бумажной хроматографии (рис. 2, *и*) и рентгенофазового анализа (рис. 3, *е*).

Литература

1. R. K. Osterheld, R. P. Lannnguth. *J. Phys. Chem.*, **59**, 76 (1955).
2. Э. В. Полетаев и др. *Тр. ин-та хим. н. АН КазССР*, **16**, 99 (1967).
3. E. Karl Kroppa. *Analyt. Chem.*, **28**, 1091 (1956).
4. В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман. *Изв. АН КазССР, сер. хим.*, **3**, 13 (1968).
5. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко. *Ж. прикл. химии*, **15**, 990 (1970).
6. Л. Н. Щегров. *Докл. АН СССР*, **196**, 891 (1971).

Белорусский технологический
институт

Поступила в редакцию
1 июня 1971 г.