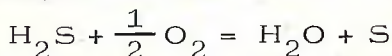


Разделение этой газовой смеси и выделение чистого водорода не представляет сложной химической и технологической задачи. Средняя энергия связи H-S в молекуле сероводорода, равная 86,5 ккал на 1 г-атом водорода, существенно меньше средней энергии связи O-H в воде (109,6 ккал) и C-H в метане (99,3 ккал).

Природные запасы сероводорода велики. Многие крупные месторождения природного газа содержат несколько (а иногда и десятки) процентов сероводорода. Большое количество сероводорода получается при переработке нефти.

В перспективе промышленная переработка природных серосодержащих соединений (например гипса) может проходить через стадию выделения сероводорода.

С экологической точки зрения, даже малое содержание сероводорода в воздухе опасно, поэтому этот газ, получившийся в результате любого технологического процесса, подлежит полному удалению и разложению. Обычные приемы его разложения по суммарной реакции



требуют затрат атмосферного кислорода и приводят к образованию воды, т.е. слабосвязанный водород становится прочносвязанным.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что по крайней мере на первом этапе получение водорода разумнее базировать не на воде, а на сероводороде.

УДК 661.635

С.П.Мартыничик, М.И.Кузьменков, В.В.Печковский

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОФТОРФОСФАТА БАРИЯ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

В литературе содержится мало сведений относительно методов исследования и идентификации фторфосфатов.

Метод хроматографии на бумаге может оказаться перспективным при использовании его для идентификации монофторфосфатного аниона в присутствии ортофосфат- и пирофосфат-ионов наряду с другими методами для изучения процессов, протекающих при синтезе различных монофторфосфатов [1-3].

В работе [4] способ получения монофторфосфата бария был изучен с помощью методов термогравиметрии, ИК-спектроско-

пии, рентгенофазового и химического анализов. В настоящей работе проводилось исследование анионного состава образцов, полученных при синтезе монофторфосфата бария в области различных температур с помощью хроматографии на бумаге. В основу была положена методика, разработанная для количественного определения аниона $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ в [5], при которой пятно монофторфосфатного аниона расположено между пятнами орто- и пиро-анионов.

Синтез BaPO_3F осуществляли из равномолекулярных количеств BaCO_3 , H_3PO_4 и фторирующего агента (NH_4F либо NH_4HF_2) по способу, описанному в [6]. Полученные образцы переводили в раствор с помощью H^+ -катионита "Дауэкс 50 x 8". Условия растворения: навеска образца $0,2 \pm 0,25$ г, навеска катионита 1 г, количество воды 5 мл, продолжительность перемешивания 30 мин. После перемешивания раствор отфильтровывали от катионита, обрабатывали аммиаком до $\text{pH}=7$, чтобы предупредить возможный гидролиз монофторфосфата, и наносили на хроматограмму. Для анализа в качестве носителя применяли английскую бумагу Ватман-3.

Данные бумажной хроматографии образцов, полученных при термообработке исходной смеси $\text{BaCO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{F}$ при различных температурах, приведены на рис. 1.

В составе исходной смеси, а также продуктов, термообработанных до 250°C , обнаружено присутствие только ортофосфатного аниона. В процессе взаимодействия исходных реагентов в

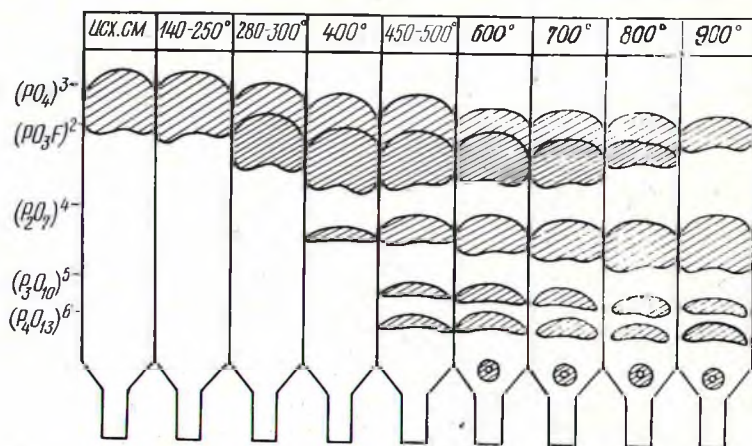


Рис. 1. Хроматограммы образцов, полученных при взаимодействии BaCO_3 , H_3PO_4 и NH_4F при различных температурах.

интервале температур 250–280°С в составе продукта появля-
ется монофторфосфат-анион $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ (см. рис. 1), коли-
чество которого растет с ростом температуры за счет сниже-
ния содержания ортофосфатного аниона, достигая своего макси-
мального значения при 400°С. Начиная с 450°С, анионный состав
продукта нагревания усложняется, что подтверждается появле-
нием на хроматограмме пятна, принадлежащего пирофосфатно-
му аниону, вследствие протекания реакции гидролиза $\text{BaPO}_3\text{F} +$
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{HF}$.

На хроматограммах образцов, полученных при 500–800°С,
регистрируются дополнительно следы триполи, тетраполи и мета-
фосфатных анионов вследствие протекания реакции дегидратации
избыточного BaHPO_4 , что согласуется с данными работы [7].
В интервале 500–900°С происходит увеличение содержания пи-
рофосфата с одновременным уменьшением монофторфосфата,
вплоть до его полного исчезновения при 900°С.

Как видно из данных рис. 1, состав продуктов термообработ-
ки указанной смеси, начиная с 400°С, является сложным, а
следовательно, эта смесь не обеспечивает получения монофтор-
фосфата бария, чистого в анионном отношении. Проведенный хи-
мический анализ продукта, синтезированного при 400°С, пока-
зал, что F^- -ион находится в дефиците в пересчете на моно-
фторфосфат, поскольку вода, выделяющаяся из кислоты, способ-
ствует улетучиванию фтора. Из этого следует, что для полного
превращения исходных компонентов необходим избыток фтора

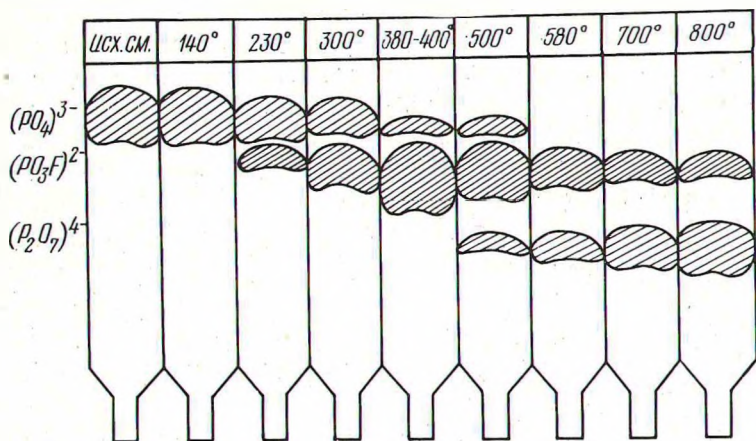


Рис. 2. Хроматограммы образцов, полученных при взаимо-
действии BaCO_3 , H_3PO_4 и NH_4HF_2 при различных температурах.

сверх стехиометрии. В этой связи наилучшим образом может служить фторсодержащий исходный реагент, более концентрированный по фтору.

На рис. 2 представлены хроматограммы продуктов термообработки смеси BaCO_3 , H_3PO_4 , NH_4HF_2 , которые свидетельствуют о присутствии в составе исследуемых образцов, полученных при температурах 140–230°C, ортофосфат аниона. Монофторфосфатный анион в данной системе образуется при более низкой температуре – 230°C, причем количество его резко возрастает вплоть до 400°C. При этом в образцах одновременно снижается содержание ортофосфата. На хроматограммах продуктов, термообработанных при 380–480°C, присутствуют в основном $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ анион и следы ортофосфата.

Начиная с 500°C, в составе образцов появляется пирофосфат бария; с увеличением температуры количество его возрастает; а свыше 800°C содержание пирофосфатного аниона, по данным бумажной хроматографии, является подавляющим.

Интересен тот факт, что понижение pH раствора образца, наносимого на хроматограмму, до 2–3 вызывает увеличение R_f до исходного значения, что согласуется с данными [1]. Это объясняется, по-видимому, гидролизом $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ в сильноокислой среде.

Оптимальным температурным интервалом для получения BaPO_3F следует считать 350–400°C, так как при этой температуре основным продуктом является монофторфосфат в смеси с незначительным количеством ортофосфата.

Таким образом, с помощью метода бумажной хроматографии проведена идентификация монофторфосфат-аниона и выявлены температурные границы его существования. Метод хроматографии на бумаге оказался более чувствительным по сравнению с другими методами и может быть рекомендован (наряду с другими методами) для изучения процессов, протекающих при синтезе различных монофторфосфатов, а также для контроля указанных реактивов марки "о. с. ч." в промышленном производстве.

Л и т е р а т у р а

1. Shoezer D.O., Ursick J.A., Kiser D.K. Analysis of the Interaction Between F, Cl, Br, and I with Orthophosphate Using Paper Chromatography.-I. Chromatogr. Sci. 1972, 10, N2, p. 89.
2. Grunze H., Grunze J. La preparation et les proprietes des fluorophosphates. condenses. - Bull. Soc. chim. France

1968, N 4, p. 1675-1677. 3. Grunze H., Neels J., Grunze J. Salze von Halogenophosphorsäuren. VIII. Darstellung und Eigenschaften oligomerer Difluorophosphate. - Z. anorg. allg. chem., 1973, 400, p. 137. 4. Синтез и исследование монофторфосфата бария / М.И. Кузьменков, В.В. Печковский, С.П. Мартыничик, Т.И. Баранникова. - Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1978, 14, № 3, с. 544. 5. Рокова Н.Г., Ширяк В.В., Ванько С.И. Хроматографический метод определения фосфорной кислоты и ее солей при кислотной переработке апатита (фосфоритов). - Химическая промышленность, 1970, № 5, с. 362. 6. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Мартыничик С.П. Способ получения монофторфосфатов щелочных и щелочноземельных металлов. А. с. 512171 (СССР). - Бюл. изобрет., 1974. 7. Щегров Л.Н. О процессе и продуктах дегидратации BaHPO_4 . - В сб.: Исследования в области неорганической технологии. Л., 1972, с. 92.

УДК 541.49:661.87

Л.А. Матусевич, Т.Л. Залевская, А.К. Баев,
Т.Г. Пишулина, Р.С. Шпаковская

ЖЕЛЕЗО-ОКСАЛАТНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Железо-оксалатное комплексобразование к настоящему времени изучено недостаточно полно. В работах, посвященных этому вопросу [1-5], исследования проведены в перхлоратных средах при ионной силе, равной единице, и значениях pH, не превышающих 3,0. Изучение же этого процесса при более высоких значениях pH может иметь большое прикладное значение, поскольку железо является основным продуктом коррозии аппаратуры, загрязняющим сточные воды ряда предприятий. В настоящее время весьма актуальна проблема максимальной очистки сточных вод. Методы же очистки их могут быть достаточно эффективными лишь в случае, если точно известна форма, в которой находятся элементы, подлежащие удалению. Следует отметить, что при решении упомянутых выше задач азотнокислые среды являются более реальными, чем перхлоратные.

Целью данного исследования является изучение влияния шавелевой кислоты на состояние ионов железа (III) в азотнокислой