

УДК 546.623'185

М. И. КУЗЬМЕНКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, И. Т. БУРАЯ

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФОСФАТА АЛЮМИНИЯ

Дегидратация раствора однозамещенного фосфата алюминия с соотношением $P_2O_5 : Al_2O_3 = 3,7$ протекает в интервале 20—300° С через образование кристаллического $Al(H_2PO_4)_3$ (С), а затем смеси дифосфата $Al_3H_{12}(P_2O_7)_9$ и трифосфата $H_2(AlP_3O_{10}) \cdot 2H_2O$. При 325° С образуется кристаллический полифосфат $Al(PO_3)_3$ (D), который в интервале 450—500° С превращается в $Al(PO_3)_3$ (B). Температурный интервал 450—500° С является оптимальным с точки зрения получения полифосфата алюминия без примеси олигофосфатов.

Среди других метафосфатов $Al(PO_3)_3$ находит наиболее широкое применение как исходное сырье для синтеза оптических стекол, а также в качестве химического реактива.

Стехиометрическому соотношению $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$, согласно [1], соответствуют пять модификаций, среди которых модификация А относится к тетраметафосфату алюминия, а все остальные (B, C, D, E) — к длинноцепочечным полифосфатам.

Одним из путей синтеза полифосфатов с длинными цепями и метафосфатов алюминия является термическая обработка при 300—500° С растворов алюмофосфатов с отношением $P_2O_5 : Al_2O_3 > 3,5$ [2].

В литературе имеются противоречивые данные о механизме дегидратации монофосфатов алюминия [2—4]. Отмечается влияние на него условий эксперимента, в частности размеров образующихся при испарении воды кристаллов исходных монофосфатов, а также влияние избытка фосфорной кислоты.

Кроме того, общим недостатком указанных работ является отсутствие в них данных по исследованию анионного состава образующихся продуктов.

По нашему мнению, бумажная хроматография в сочетании с физическими методами исследования позволит установить оптимальный температурный режим термообработки монофосфата алюминия с целью получения полифосфата алюминия без примеси олигофосфатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор алюмофосфата с соотношением $P_2O_5 : Al_2O_3 = 3,7$ готовили следующим образом. К 54 мл H_3PO_4 ($d = 1,73$) прибавляли 98 мл H_2O , нагревали до 80—90° С, а затем вводили 20 г $Al(OH)_3$ при непрерывном перемешивании до полного растворения.

Термографирование образцов проводили на дериватографе системы Паулик, для чего навеску, равную 1570 мг, помещали в открытый платиновый тигель и вели нагревание со скоростью 3 град/мин. Эталонном служила прокаленная Al_2O_3 .

Рентгенограммы записывали на установке УРС-50 ИМ с медным антикатодом и никелевым фильтром.

Хроматографирование исходного образца и продуктов его термообработки проводили по методике [5] в кислом растворителе на немецкой бумаге FN 11.

Ввиду того, что кристаллические продукты термообработки исходного раствора являются плохо растворимыми, предварительно был произведен подбор растворителя. Для этих целей использовали кислоты, щелочи, а также Na_2S и NaF . Необходимо отметить, что полученные продукты высокотемпературной термообработки практически нерастворимы в минеральных кислотах, включая плавиковую, и плохо растворимы в щелочах.

Несмотря на то, что алюмофосфаты обладают весьма хорошими ионообменными свойствами [6], тем не менее перевести даже частично в раствор продукты высокотемпературной термообработки, используя ионообменные свойства смолы Дауэкс-50, не удалось. Наилучший эффект при хроматографировании был получен при использовании в качестве растворителя насыщенного раствора NaF .

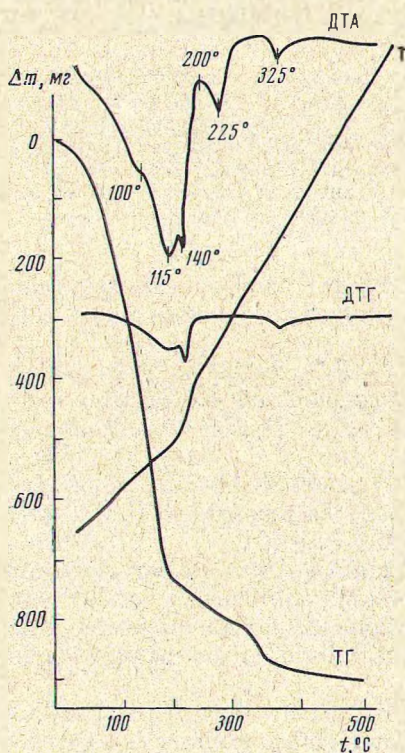


Рис. 1

Рис. 1. Дериwаtоrаmма раствора монофосфата алюминия с соотношением $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,7$

Рис. 2. Хроматограммы продуктов термообработки раствора монофосфата алюминия (без выдержки при конечной температуре):

a — 115 — 200; *б* — 225; *в* — 300 — 400; *г* — 450° С (растворение в NaF); *д* — эталон

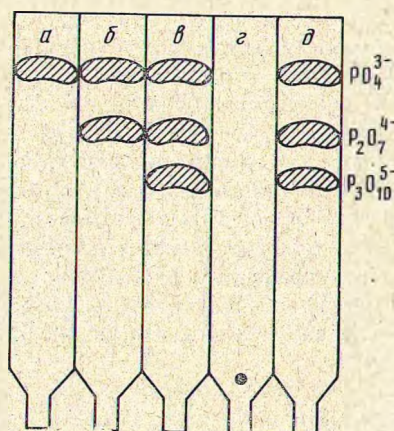


Рис. 2

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дегидратация исходного раствора алюмофосфата в интервале 100—200° С сопровождается тремя эндотермическими эффектами (рис. 1). Эндотермический эффект с минимумом при 100° С связан с удалением воды (потеря массы составляет 32,4%), а при 115° С соответствует температуре кипения избытка фосфорной кислоты [7] (потеря массы 43,9%). Третий тепловой эффект с минимумом при 140° С [7] связан с частичным превращением H_3PO_4 в $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и удалением выделявшейся при этом воды.

Однако с помощью бумажной хроматографии в составе как исходного образца, так и продуктов, термообработанных при указанных температурах, были обнаружены только ортофосфатные анионы (рис. 2, *a*). Пирофосфатные анионы не были обнаружены, по-видимому, вследствие их малого содержания, а также из-за возможного протекания гидролиза в водных растворах образцов ($\text{pH} \sim 1$), несмотря на то, что растворение их проводилось на холоду.

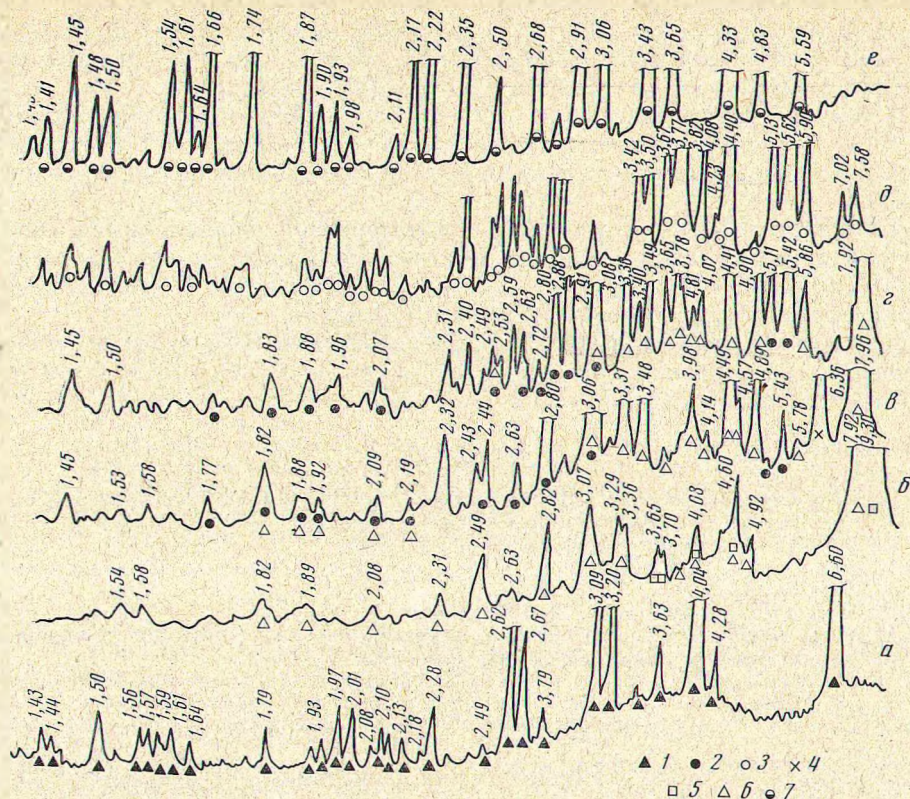


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов термообработки раствора монофосфата алюминия:

а — 225; б — 300; в — 350; г — 400; д — 450—500; е — 600—700° С 1 — $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (С); 2 — $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (D)
 3 — $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (B); 4 — фаза X; 5 — $\text{Al}_2\text{H}_{12}(\text{P}_2\text{O}_7)_9$; 6 — $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (A); 7 — $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Продукт термообработки при 200° С представляет собой стекло-маслоподобное вещество, в составе которого, по данным бумажной хроматографии (рис. 2, а), присутствуют только ортофосфатные анионы.

Дальнейшее нагревание образца вызывает появление еще двух отчетливых эндозффектов с минимумами при 225 и 325° С (рис. 1). Для исследования состава продуктов термообработки при указанных температурах использовали комплекс физико-химических методов, включающий бумажную хроматографию, рентгенофазовый и ИК спектроскопический анализы.

Наличие эндозффекта при 225° С, по данным рентгенографии (рис. 3, а) и бумажной хроматографии (рис. 2, б), можно объяснить как результирующий эффект двух процессов:

а) эндотермического, связанного с удалением воды из фосфорной кислоты и образованием пиррофосфорной по схеме:



б) экзотермического, вызванного кристаллизацией вещества с образованием кристаллического монофосфата $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (С) [2].

При нагревании до 300° С в результате дальнейшей дегидратации, по данным рентгенофазового анализа (рис. 3, б), образуется смесь дифосфата $\text{Al}_2\text{H}_{12}(\text{P}_2\text{O}_7)_9$ [8] и триполифосфата $\text{H}_2(\text{AlP}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8]. Эти результаты хорошо согласуются с данными бумажной хроматографии (рис. 2, в).

Эндозффект с минимумом при 325° С связан с дегидратацией кислого триполифосфата и дифосфата алюминия, приводящей к образованию полифосфата $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (D) [1]. Кроме того, в составе этого образца присутствует обнаруживаемая рентгенографически (рис. 3, в) неидентифицирован-

ная кристаллическая фаза (линия 6,43), количество которой достигает максимума при 350° С (рис. 3, з), после чего она полностью исчезает при 400° С. Увеличение температуры термообработки до 400° С приводит к исчезновению дифосфата и росту количества $Al(PO_3)_3$ (D) (рис. 3, в).

В температурном интервале 450–500° С происходит его переход в $Al(PO_3)_3$ (B) [1] (рис. 3, е, ж). Хроматографически при 450° С также обнаружены только высокомолекулярные анионы, оставшиеся на старте (рис. 2).

Дегидратация в этом температурном интервале сопровождается сильным вспениванием и образованием легкосыпучего продукта. Этот температурный интервал можно рекомендовать как оптимальный для получения полифосфатов алюминия без примеси олигофосфатов.

При 600° С полифосфат $Al(PO_3)_3$ (B) переходит, по данным рентгенофазового и ИК спектроскопического анализов (рис. 3, з), в кольцевой метафосфат $Al(PO_3)_3$ (A) [1].

Литература

1. F. d'Yvoire. *Compt. rend.*, **251**, 2182 (1960); *Bull. Soc. chim. France*, 1237 (1962).
2. F. d'Yvoire. *Bull. Soc. chim. France*, № 12, 2277 (1961).
3. W. D. Kingery, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **33**, 242 (1950).
4. Л. Ф. Черныш, Г. Г. Кошечев, Е. Ю. Рождественский. *Ж. неорг. материалы*, **7**, 1071 (1971).
5. E. K. Koura. *Analyt. Chem.*, **28**, 1091 (1956).
6. С. Я. Голышко-Вольфсон и др. *Химические основы технологии применения фосфатных связок и покрытий*. Л., «Химия», 1968.
7. В. М. Борисов, Ю. В. Ажикина, Н. С. Ларин. *Химическая промышленность*, № 4, 37 (1969).
8. F. d'Yvoire. *Compt. rend.*, **251**, 2958 (1960); *Bull. Soc. Chim. France*, 1224 (1962).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
12 февраля 1972 г.