

Л. Н. ЩЕГРОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. С. ЕЩЕНКО

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Минск

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИФОСФОРНЫХ КИСЛОТ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

При дегидратации H_3PO_4 образуются линейные полифосфорные кислоты типа $\text{H}_{n+2} \text{P}_n \text{O}_{3n+1}$, обезвоживанием которых возможно получить кольцевые полиметафосфорные кислоты $(\text{HPO}_3)_n$ [1—4].

Ортофосфорную кислоту можно концентрировать также растворением в ней фосфорного ангидрида [1].

Работы, посвященные изучению концентрирования ортофосфорной кислоты с помощью фосфорного ангидрида, выполнены в основном зарубежными исследователями [5—7].

Кинетические особенности этого процесса не изучены. Существующая в настоящее время схема гидролитического разложения фосфорного ангидрида, предложенная Тило и Викером [6], несовершенна. Так, согласно работе [6], на первой ступени гидролиза P_4O_{10} образуется ультрафосфорная кислота $\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$, которая при этом превращается в два продукта — тетраметафосфорную и ортотриметафосфорную кольцевые кислоты, имеющие одну и ту же брутто-формулу — $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$. При дальнейшем гидролизе этих соединений получают линейные полифосфорные кислоты с максимальным числом атомов фосфора в цепи, не превышающим четырех (тетраполифосфорная кислота). Между тем в работах [1, 3, 5] экспериментально доказано существование высокополимерных цепных фосфорных кислот с числом атомов в цепи не менее 9—10.

Цель настоящего исследования — изучение процесса концентрирования ортофосфорной кислоты методами термической дегидратации и растворения в ней фосфорного ангидрида.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служила реактивная ортофосфорная кислота марки «х.ч.» с содержанием 63% P_2O_5 . При термографировании с использованием дериватографа [8] навеску кислоты 0,45—0,48 г помещали в закрытый крышкой платиновый тигель и нагревали до 580° при скорости $3^\circ/\text{мин}$.

При концентрировании ортофосфорной кислоты фосфорным ангидридом, количества вносимого P_4O_{10} рассчитывали таким образом, чтобы получить ряд смесей с концентрацией общего фосфора в интервале 65—87%. Каждую из таких приготовленных смесей быстро переносили в эксикатор и выдерживали без доступа влаги при комнатной температуре определенное время.

Состав дегидратированных кислот, представляющих собой продукты термической дегидратации ортофосфорной кислоты при заданных температурах и насыщения ее фосфорным ангидридом, устанавливали методом бумажной хроматографии [9, 10].

Линейные полифосфаты определяли одномерной, кольцевые — двумерной бумажной хроматографией с использованием английской хроматографической бумаги «ватман-3».

Результаты опытов и их обсуждение

Установлено, что при нагревании ортофосфорной кислоты образуются полифосфорные кислоты (рис. 1, 2). Так, первый эндотермический

эффект ($115\text{--}200^\circ$) обусловлен удалением паров воды и превращением части ортофосфорной кислоты в пирофосфорную. При повышении температуры до 260° вода удаляется полнее, что способствует образованию триполифосфорной кислоты $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, которой соответствует эндозффект в интервале $260\text{--}300^\circ$. По мере дальнейшего подъема температуры до 350° на кривых ДТА и ДТГ наблюдаются три налагающихся друг на друга небольших эндозффекта. Однозначно определить их природу оказалось затруднительным из-за плохой воспроизводимос-

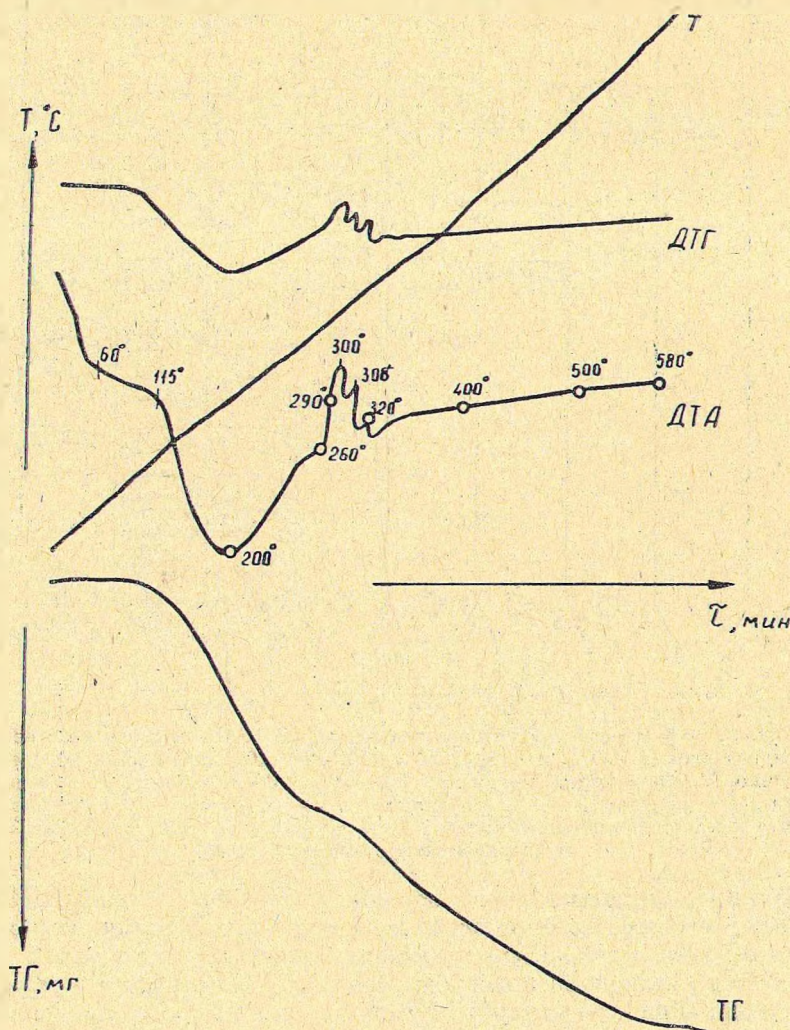


Рис. 1. Дериватограмма H_3PO_4 : T — температура нагрева образца (простая термопара), $^\circ\text{C}$; ДТА — дифференциальная термопара; ТГ — потери веса образца, мг; ДТГ — производная изменения веса образца.

ти кривых ДТА и ДТГ при $260\text{--}350^\circ$. Методом хроматографии, однако, найдено, что в составе продуктов дегидратации H_3PO_4 при 290° появляется небольшое количество тетраполифосфорной кислоты, процессу интенсивного образования которой отвечает эндозффект при $300\text{--}308^\circ$. Эндозффект при $308\text{--}320^\circ$ отмечается образованием пентаполи-

фосфорной кислоты $H_7P_5O_{16}$. Можно полагать, что эндоэффект в интервале $320-350^\circ$ связан с появлением гексаполифосфорной кислоты $H_8P_6O_{19}$.

На кривой ТГ следует особо отметить наличие при $285-300^\circ$ почти горизонтальной площадки. Не исключено, что уменьшение потерь веса в этом температурном интервале может быть вызвано либо резким замедлением процесса полимеризации, либо существенным повышением вязкости продуктов дегидратации исходной H_3PO_4 .

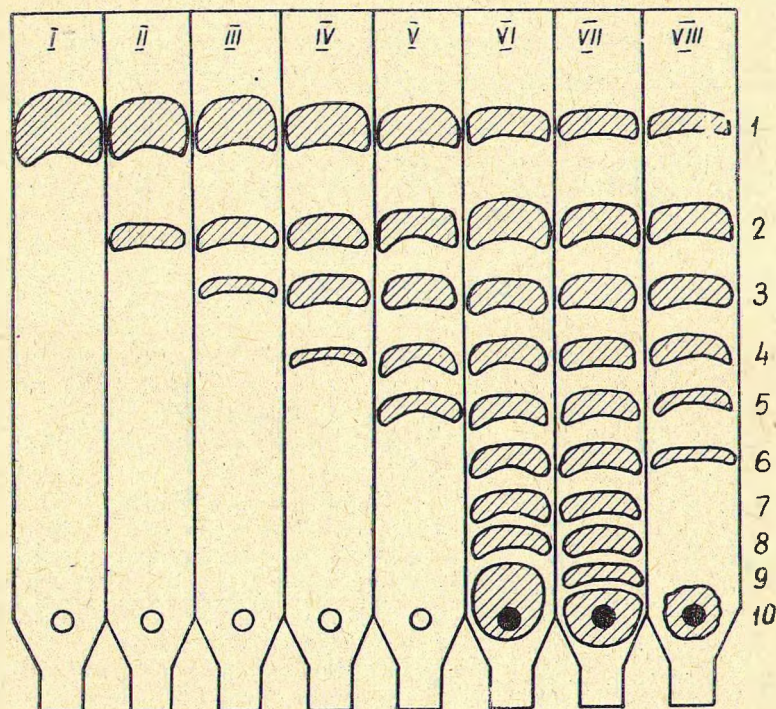


Рис. 2. Одномерная хроматограмма исходной H_3PO_4 и продуктов ее дегидратации (I—VIII) при 200, 260, 290, 320, 400, 500 и 580° соответственно. H_3PO_4 в виде: 1 — орто-, 2 — пиро-, 3 — триполи-, 4 — тетраполи-, 5 — пентаполи-, 6 — гексаполи-, 7 — гептаполи-, 8 — октаполи-, 9 — нонаполифосфорной кислот, 10 — место нанесения пробы на хроматографическую бумагу (старт).

При продолжении нагрева образца ($350-580^\circ$), сопровождающегося потерей его веса за счет испарения воды и, возможно, перехода небольшого количества P_4O_{10} в газовую фазу [4], на кривой ДТА не появляются какие-либо перегибы. Это свидетельствует о том, что процессы дальнейшей полимеризации фосфорных кислот, протекающие в этом температурном интервале, проходят без заметных тепловых эффектов.

Между тем с повышением температуры состав продуктов дегидратации H_3PO_4 продолжает усложняться. Так, полный состав образца, дегидратированного при 400° , определить уже невозможно. На хроматограмме VI (рис. 2) можно различить 8 фосфорных кислот. Однако истинный состав полифосфорных кислот в этом образце еще богаче, о чем свидетельствуют как окраска старта, так и наложение вблизи него пятен полиформ друг на друга. К сожалению, чувствительность

хроматографического метода анализа не позволяет разделять полифосфатные анионы со степенью конденсации больше 8—9 [4].

При 500° состав разделенных линейных полифосфорных кислот увеличивается еще на нонаполифосфорную кислоту $H_{11}P_9O_{28}$. При этом интенсивность окраски старта продолжает возрастать.

Нагрев образца до 580° уменьшает число выявленных линейных полифосфорных кислот до 6 (хроматограмма VIII) за счет высококонденсированных кислот ($n > 6$).

Результаты двумерной хроматографии (рис. 3) показали, что при данных условиях термографирования первый член метафосфатного ряда — триметаполифосфорная кислота — обнаруживается в продуктах дегидратации H_3PO_4 , полученных при 400°.

При 500° в образце наряду с триметаполифосфорной кислотой появляется еще и тетраметаполифосфорная. С повышением температуры дегидратации до 580° в смеси поликислот образуется третья кольцевая форма, по-видимому, пентаметаполифосфорная кислота (рис. 3). Разделение форм у старта нечеткое.

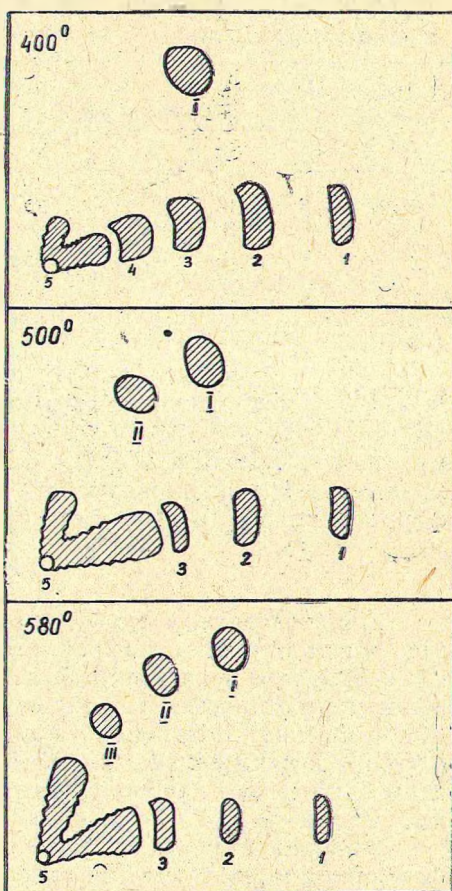


Рис. 3. Двумерная хроматограмма продуктов дегидратации H_3PO_4 . Кольцевые полифосфорные кислоты: I — тримета-, II — тетрамета-, III — пентамета-. Линейные фосфорные кислоты: 1 — орто-, 2 — пи-ро-, 3 — триполи-, 4 — тетраполи-, 5 — место нанесения пробы (старт).

Кинетические особенности процесса концентрирования ортофосфорной кислоты с помощью фосфорного ангидрида приведены в таблице. Процесс гидролиза, согласно данным таблицы, почти заканчивается через двое суток после выдерживания смеси P_4O_{10} с H_3PO_4 . Степень полимеризации образовавшихся при этом фосфорных кислот зависит от концентрации в смеси общего фосфора, что согласуется с литературными данными [4].

При повышении концентрации общего фосфора в приготавливаемой смеси увеличивается число не только линейных полифосфорных кислот. Присутствие кольцевой триметаполифосфорной кислоты обнаружено в смеси с концентрацией общего фосфора, равной 83,5% P_2O_5 . При дальнейшем увеличении концентрации фосфора до 86,6% P_2O_5 появляется также тетраметаполифосфорная кислота.

Из результатов, экспериментально полученных в данной работе и авторами [1, 3, 5] при изучении гидролиза P_4O_{10} , следует, что предложенная Тило и Викаром схема, используемая также в частности Ван Везером [4], не соответствует реальному процессу. Как уже указывалось, она не предусматривает возможности образования в процессе

гидролиза P_4O_{10} линейных полифосфорных кислот более четырех атомов в цепи.

В качестве одного из возможных вариантов химизма процесса гидролиза P_4O_{10} может служить следующая схема. Неко́торая часть ультрафосфорной кислоты $H_2P_4O_{11}$, получившейся при растворении P_4O_{10} и не успевшей гидролизаться, полимеризуется с образованием смеси многокольцевых ультрафосфорных кислот. Такими кислотами могут быть восьмиатомная $H_4P_8O_{22}$ и двенадцатиатомная $H_6P_{12}O_{33}$. Этому процессу в принципе может способствовать локальный перегрев смеси за счет тепла гидролиза

Концентрация P_2O_5 , %	Время выдерживания смеси P_4O_{10} с H_3PO_4 , ч					
	0,2	1,5	3	6	24	48
65,6	8	8	6	4	2	1
71,5	8	8	6	4	3	2
73,0	8	8	6	4	3	3
75,5	9	9	6	5	4	4
78,4	> 9	9	7	6	5	5
83,5	> 9	9	8	8	8	8
86,6	> 9	> 9	8	8	8	8

P_4O_{10} . При последующем гидролизе ультрафосфорных кислот $H_2P_4O_{11}$, $H_4P_8O_{22}$ и $H_6P_{12}O_{33}$ образуются соответствующие кольцевые полиметафосфорные кислоты $H_4P_4O_{12}$, $H_8P_8O_{24}$ и $H_{12}P_{12}O_{36}$. Их дальнейшее гидролитическое разложение обусловит появление линейных полифосфорных кислот общей формулы $H_{n+2} P_n O_{3n+1}$.

Выводы

1. Методом термографии показано, что основное количество тепла при дегидратации ортофосфорной кислоты расходуется в интервале $115-300^\circ$, где испаряется большее количество воды и образуются пиро- и триполифосфорная кислоты. При повышении температуры до 400° получают линейные полифосфорные кислоты с числом атомов фосфора в цепи более девяти. При дальнейшем росте температуры дегидратации они превращаются в кольцевые полиметафосфорные кислоты.

2. Образующаяся при растворении фосфорного ангидрида в ортофосфорной кислоте смесь полифосфорных кислот достигает состояния, близкого к равновесному, лишь после 48 ч выдерживания.

3. Предложено дополнение к известной схеме гидролиза фосфорного ангидрида, объясняющее появление в этом процессе линейных полифосфорных кислот более четырех атомов фосфора в цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rindone G. E., Rhodes J. L. — «J. Am. chem. soc.», 1956, 39, 173.
2. Westman, Growth J. — «J. Am. chem. soc.», 1954, 37, 420.
3. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Борисова Н. В. — «Докл. АН БССР», 1967, 11, 9, 816.
4. Ван Везер Д. Фосфор и его соединения, т. I, М., ИЛ, 1962.
5. Huhti A. L., Cartaganis P. A. — «Can. J. Chem.», 1956, 34, 6, 785.
6. Thilo E., Wiekler W. — «Z. anorg. allg. Chem.», 1954, 277, 27.
7. Jameson R. F. — «J. Chem. Soc.», 1959, February, 752—759.
8. Paulik F., Paulik J., Erdey L. — «Z. analyt. Chem.», 1958, 160, 241.
9. Fuch R. J., Crech E. W. — «Anal. Chem.», 1963, 35, 769.
10. Karl-Kroupa E. — «Anal. Chem.», 1956, 28, 1091