

реход гипса в полугидрат сульфата кальция, полностью завершающийся через 4—6 часов от начала опыта.

4. Полученные данные о растворимости сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты, содержащей аммиачную селитру, могут быть использованы для выбора условий кристаллизации дигидрата сульфата кальция при получении концентрированных сложных удобрений азотно-сульфатным разложением фосфатов по циркуляционной схеме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Морозова, М. Е. Позин, Б. А. Копылев. Сб. «Новые исследования по технологии минеральных удобрений». Изд. «Химия», 1970, стр. 52.
2. А. А. Таперова. Ж. прикл. химии, 13, 51 (1940).
3. А. А. Таперова, М. Н. Шульгина. Ж. прикл. химии, 18, 521 (1945).
4. А. П. Белополюский, А. А. Таперова, М. Н. Шульгина. Ж. прикл. химии, 12, 3 (1939).
5. О. И. Куртева, Е. Б. Бруцкус. Сб. аспирантских работ НИУИФ, 12 (1963).
6. A. E. Hill, N. S. Iapick, J. Amer. Chem. Soc., 57, 645 (1935).
7. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, В. Л. Варшавский, А. И. Джурумбаев. Сб. «Новые исследования по технологии минеральных удобрений». Изд. «Химия», 1970, стр. 169.
8. Г. Н. Воробьев, Г. А. Рвекова, Э. Б. Истерина. Ж. неорганической химии, 13, 2555 (1968).
9. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Г. А. Морозова, Б. А. Дмитриевский, И. Я. Азбель, Л. Ф. Никитина. Хим. пром-сть, № 7, 512 (1971).
10. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Р. Ю. Зинюк, Б. Д. Гуллер. Сб. «Новые исследования по технологии минеральных удобрений». Изд. «Химия», 1970, стр. 203.

Кафедра технологии
неорганических веществ

Поступила в редакцию
24 мая 1971 года

УДК 661.635.2+543.34

М. И. КУЗЬМЕНКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, С. П. МАРТЫНЧИК

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАФОСФАТА ЛИТИЯ ИЗ LiH_2PO_4

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

В настоящее время для введения P_2O_5 в стекла используют H_3PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, которые обладают относительно высокой летучестью. Это делает невозможным точную дозировку данного компонента. Метафосфаты и ультрафосфаты не имеют указанного выше недостатка, а поэтому являются перспективным сырьем для стекольной промышленности.

Одним из способов получения метафосфатов является термическая дегидратация соответствующих монофосфатов.

В литературе имеются сведения, что конечный продукт дегидратации LiH_2PO_4 — это $(\text{LiPO}_3)_x$ [1—4]. Однако в указанных работах процесс обезвоживания монофосфата лития и особенно состав получаемого метафосфата изучены недостаточно. Поэтому для разработки технологии получения метафосфата лития необходимо проведение дополнительного физико-химического исследования механизма дегидратации LiH_2PO_4 , что и явилось целью настоящей работы.

Монофосфат лития был синтезирован путем постепенного прибавления Li_2CO_3 («х. ч.») при перемешивании к H_3PO_4 («х. ч.») удельного веса 1,698. Избыток H_3PO_4

составлял 10%. Температуру поддерживали в интервале 95—100°. После окончательного растворения Li_2CO_3 полученную суспензию охлаждали, промывали при перемешивании этилацетатом до полного удаления свободной H_3PO_4 и высушивали до постоянного веса. Полученный LiH_2PO_4 идентифицировали химическим и рентгенофазовым анализом.

Термографирование монофосфата лития проводили на приборе НТР-64. Навеска вещества составляла 0,3 г, а скорость нагревания — 8 град/мин. Потери веса определяли на установке с использованием торсионных весов типа ВТ. Бумажную хроматографию проводили в кислом и щелочном растворителе по методике Кроуна [5]. Продукты дегидратации, получаемые при температурах выше 300°, переводили в раствор с помощью Н-катионита «Дауэкс-50» [6], а содержание полифосфатов лития в образцах определяли по описанной методике [7]. Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре УРС-50 ИМ. Термообработку LiH_2PO_4 до заданных температур проводили в условиях, аналогичных термографированию.

Дегидратация монофосфата лития сопровождается рядом термохимических превращений. На кривой ДТА (рис. 1б) монофосфата лития отчетливо видны два эндоэффекта с минимумами при 225 и 635° и небольшой экзотермический эффект с максимумом при 355°. Первый эндоэффект начинается при 180° и достигает минимума при 225°; он обусловлен удалением из образца большей части конституционной воды. Это хо-

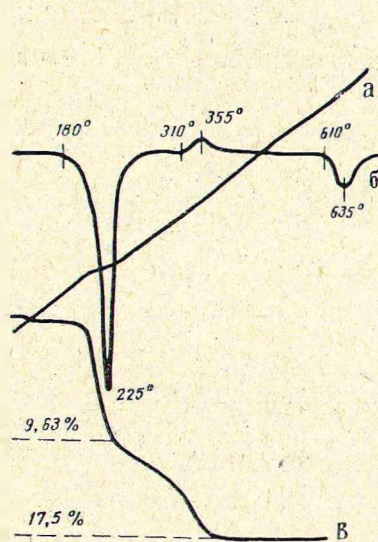


Рис. 1. Термогравиметрическая запись температуры; б — кривая ДТА; в — кривая потери веса.

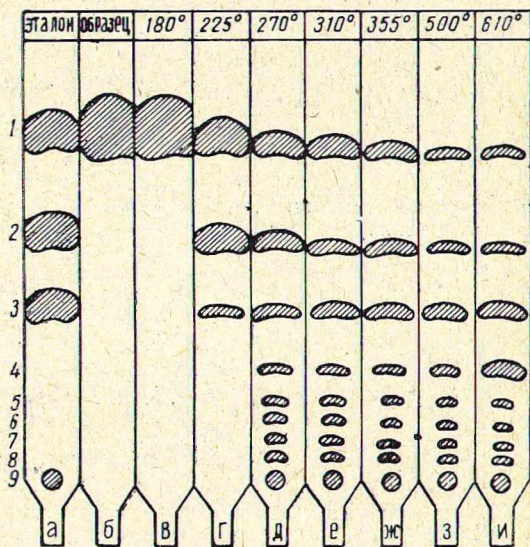


Рис. 2. Хроматограммы продуктов термообработки LiH_2PO_4 при температуре, °С: в — 180; г — 225; д — 270; е — 310; ж — 355; з — 500; и — 610; а — эталон; б — исходный образец. 1 — орто-; 2 — пиро-; 3 — триполи-, в случае е, ж, з, и — наложение тримета-; 4 — тетраполи-, в случае и — наложение тетрамета-; 5 — пентаполи-; 6 — гексаполи-; 7 — гептаполи-; 8 — октаполи-; 9 — высокомолекулярные фосфаты.

рошо согласуется с ходом кривой потерь веса (рис. 1в), из которой видно, что потери при этой температуре составляют 9,63% (0,55 моля). При этом, если фазовый и анионный состав продукта, дегидратированного при 180°, остается аналогичным исходному (рис. 2б; 3а, б), то состав образца, нагретого до 225°, существенно усложняется.

Так, на хроматограмме продукта, дегидратированного при 225°, кроме ортофосфата, обнаруживаются пирофосфат и следы триполифосфата

(рис. 2г). При этом содержание ортофосфатного аниона, по сравнению с исходным продуктом, резко снижается. Однако рентгенофазовым анализом по-прежнему фиксируется исходная фаза LiH_2PO_4 , хотя интенсивность рентгеновского спектра несколько снижается (рис. 3б). Уменьшение количества монофосфата лития связано, по-видимому, с образованием аморфного пирофосфата.

Увеличение температуры до 270° вызывает еще большее усложнение состава продуктов дегидратации вследствие протекания реакции поликонденсации, поскольку в этом температурном интервале ($225\text{--}270^\circ$) происходит дальнейшее удаление воды (рис. 1в).

На хроматограмме продукта, дегидратированного при 270° (рис. 2д), кроме ранее появившихся пиро- и триполифосфата, можно обнаружить также полифосфаты с $n=4\text{--}8$ и высокомолекулярные фосфаты с $n>10$, не поднимающиеся со старта. При этом одновременно в образце снижается содержание ортофосфата.

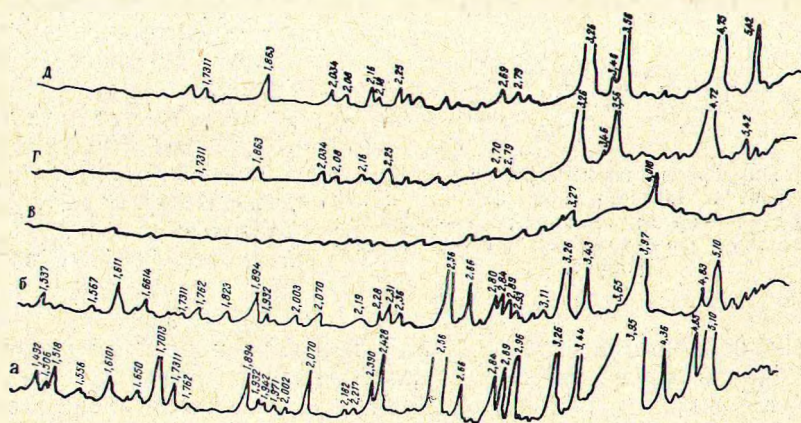


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов термообработки монофосфата лития при температуре, $^\circ\text{C}$: б — 225; в — 280; г — 310; д — 355; а — исходный образец.

Однако рентгенофазовым анализом (рис. 3в) в указанном образце регистрируются только следы исходного монофосфата лития, причем количество его становится еще меньше за счет образования аморфных олигофосфатов с $n=3\text{--}8$, а также высокомолекулярных фосфатов.

Таблица

Содержание метафосфатов в продуктах термообработки LiH_2PO_4

Метафосфаты	Содержание метафосфатов (в %) при температуре, $^\circ\text{C}$:					
	260	270	310	355	500	610
$(\text{LiPO}_3)_x$	1,5	5,3	40,0	59,0	80,3	72,0
$\text{Li}_3(\text{PO}_3)_3$	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	9,0
$\text{Li}_4(\text{PO}_3)_4$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
Всего	1,5	5,3	42,0	61,0	82,3	82,0

В интервале 280—310° исходный монофосфат лития полностью переходит в рентгеноаморфный продукт, состоящий из смеси олиго- и высокомолекулярных фосфатов (рис. 2е; рис. 3в). В анионном составе продуктов, прошедших термообработку в указанном интервале температур, увеличивается содержание полифосфатов с большей степенью конденсации, в том числе и высокомолекулярных (см. таблицу).

Нагрев до 310° вызывает кристаллизацию ранее появившегося аморфного линейного $(\text{LiPO}_3)_x$, на что указывает экзотермический эффект на кривой ДТА с максимумом при 355° (рис. 1б). Это убедительно подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 3г).

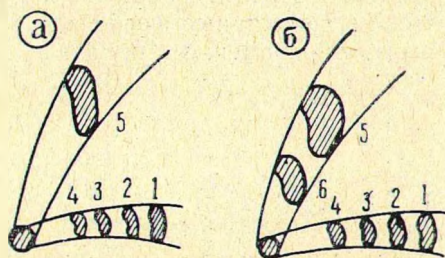


Рис. 4. Двумерная хроматограмма продуктов термообработки LiH_2PO_4 при 310° (а) и при 610° С (б). 1—орто-; 2—пиро-; 3—триполи-; 4—тетраполи-; 5—тримета-; 6—тетраметафосфат.

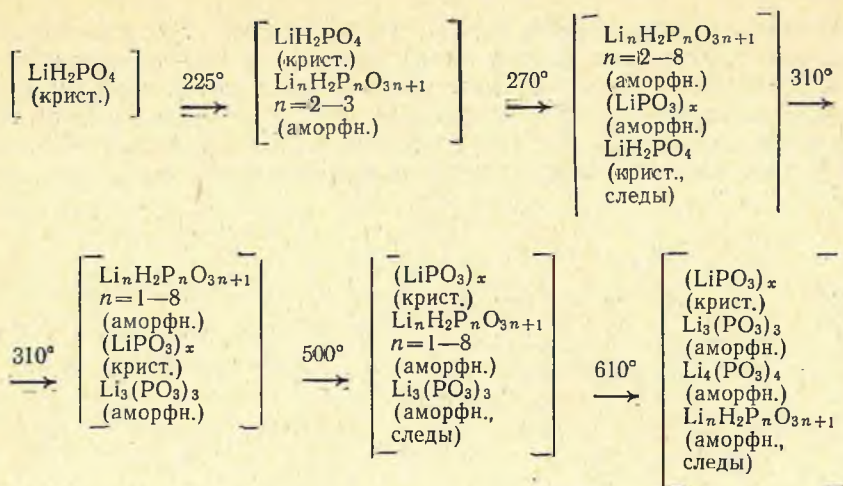
В этом интервале температур, наряду с процессом кристаллизации $(\text{LiPO}_3)_x$, в образце идет образование аморфного циклического триметафосфата лития, четко обнаруживаемого с помощью двумерной хроматографии (рис. 4). Совпадение температур двух указанных процессов хорошо согласуется с литературными данными [8], где указывается, что образование кольцевого метафосфата способствует кристаллизации полифосфатов.

Увеличение температуры до 355° приводит к резкому увеличению содержания в продуктах обжига линейных полифосфатов (таблица); это подтверждается также увеличением интенсивности рентгеновского спектра (рис. 3д). В этом температурном интервале происходит практически полное удаление конституционной воды из LiH_2PO_4 , что согласуется с данными термогравиметрии (рис. 1в).

При 500° С количество линейных метафосфатов в продуктах дегидратации LiH_2PO_4 достигает максимального значения (80,3%). Характерно, что содержание циклического $\text{Li}_3(\text{PO}_3)_3$ с момента появления (310°) и до температуры начала плавления образца (610°) остается на одном уровне и составляет ~2%. Следовательно, суммарное содержание линейных и циклических метафосфатов достигает предельного значения (82,3%) в образцах, нагретых до 500—520°. Поэтому указанный интервал температур можно рекомендовать как оптимальный при получении метафосфатов лития из LiH_2PO_4 . Содержание олигофосфатов в этих продуктах термообработки, определяемое как разность между теоретическим содержанием P_2O_5 в метафосфатах (82,62%) и экспериментально найденной величиной (82,3%), невысокое и составляет ~0,32%.

Увеличение температуры до 610°, соответствующей началу второго эндозффекта, обусловленного плавлением образца, приводит к резкому увеличению содержания $\text{Li}_3(\text{PO}_3)_3$ и появлению $\text{Li}_4(\text{PO}_3)_4$ за счет снижения количества линейных метафосфатов лития (рис. 2и). Суммарное же содержание линейных и циклических метафосфатов остается практически на прежнем уровне (82%).

На основании проведенного исследования схему термической дегидратации LiH_2PO_4 можно представить в следующем виде:



ВЫВОДЫ

1. Превращение монофосфата лития в метафосфат идет с образованием в качестве промежуточных продуктов пирофосфата и ряда олигофосфатов с n , равным 3—8.

2. Линейные метафосфаты $(\text{LiPO}_3)_x$ образуются при температуре 270° , и количество их растет с увеличением температуры дегидратации LiH_2PO_4 .

В составе продуктов термообработки монофосфата лития, наряду с линейными метафосфатами, при 310° появляется $\text{Li}_3(\text{PO}_3)_3$, а при 610° — $\text{Li}_4(\text{PO}_3)_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gmelin's Handbuch der anorgan. Chem., Syst. — Nr. 20. Lithium., Berlin, 1927.
2. L. Hackspiel, R. Lanssenburger. Compt. rend., 193, 397 (1931).
3. E. Thilo, H. Grunze. Z. anorgan. und allgem. Chem., 281, 225 (1955).
4. F. Kosparek. Monatch., 92, 1023 (1961).
5. E. K. Кроура. Analyt. Chem., 28, 1091 (1956).
6. В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман. Изв. АН КазССР. сер. хим., 3, 13 (1968).
7. T. Rössel, H. Kiesslich. Z. analyt. Chem., 225, 391 (1967).
8. D. Laforque-Kantzer. Ann. Chem., 5, 818 (1950).

Кафедра технологии
неорганических веществ

Поступила в редакцию
7 июня 1971 года

УДК 543.253+541.49

Б. Ф. НАЗАРОВ, В. А. ТРУХАЧЕВА, А. Г. СТРОМБЕРГ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА СУРЬМЫ (III)
С КОМПЛЕКСОМ III

(ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

В литературе имеются сведения о полярографической активности комплексов Sb(III) с комплексом III (ЭДТА) [1, 2]. Во всех областях значений рН можно наблюдать необратимые волны комплексных