

НЕОРГАЊІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 546.43Г185'161:543.257.1

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, М. И. КУЗЬМЕНКОВ, С. П. МАРТЫНЧИК, Г. Х. ЧЕРЧЕС

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА МОНОФТОРФОСФАТА БАРИЯ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Монофторфосфаты щелочных и щелочноземельных металлов являются исходными веществами для получения специальных оптических стёкол. В связи с этим большое значение приобретает изучение способов получения монофторфосфатов, а также разработка методов их исследования и идентификации.

В [1, 2] описан способ получения монофторфосфата бария из BaCO_3 , H_3PO_4 и NH_4HF_2 и методами рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии и ДТА установлены оптимальные условия его осуществления. Для идентификации монофторфосфатов могут быть использованы также методы ЯМР и хроматографии на бумаге [3, 4].

В данной работе продукты, образующиеся в процессе синтеза монофторфосфата бария, исследованы методом потенциометрического титрования, который может оказаться особенно полезным при получении монофторфосфатов в промышленных условиях. Основанием для использования потенциометрического титрования служит различие констант диссоциации $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ ($K_1=2,8 \cdot 10^{-1}$, $K_2=1,6 \cdot 10^{-5}$), HF ($K=6,8 \cdot 10^{-4}$), H_3PO_4 ($K_1=7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3=4,4 \cdot 10^{-13}$) и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($K_1=3,0 \times 10^{-2}$, $K_2=4,4 \cdot 10^{-3}$, $K_3=2,5 \cdot 10^{-7}$, $K_4=5,6 \cdot 10^{-10}$) [5], т. е. тех кислот, соли которых являются промежуточными продуктами синтеза монофторфосфата бария по способу [1].

Экспериментальная часть. Смесь равномолекулярных количеств BaCO_3 , H_3PO_4 и NH_4HF_2 подвергали термообработке при различных температурах с выдержкой в течение 1 ч. Полученные образцы переводили в раствор с помощью H^+ -катионита дауэкс 50 $\text{W} \times 8$. Условия растворения: навеска образца 0,35—0,40 г, навеска катионита 1 г, количество воды 10 мл, продолжительность перемешивания 30 мин. При этом в раствор переходит 95—98% навески образца. Увеличение количества катионита незначительно изменяет растворимость, увеличение продолжительности перемешивания приводит к гидролизу монофторфосфатного аниона. После перемешивания раствор отфильтровывали от катионита в мерную колбу на 100 мл и аликвоту 20 мл оттитровывали 0,06—0,08 н. раствором NaOH с использованием рН-метра рН-262. Построенные по результатам измерений дифференциальные кривые титрования сравнивали с кривыми титрования индивидуальных кислот и их искусственных смесей, которые были получены из соответствующих бариевых солей (BaPO_3F , BaF_2 , BaHPO_4 и $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$) с помощью катионита.

Результаты и их обсуждение. Кривые титрования растворов H_3PO_4 , HF и $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ (рис. 1, кривые 1—3) имеют характерные особенности и отличаются друг от друга количеством скачков и их высотой. Влияние добавки различных кислот на вид кривой титрования $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ прояв-

ляется следующим образом. На кривых титрования смеси $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ и H_3PO_4 (рис. 1, кривые 4, 5) в отличие от таковых индивидуальных кислот наблюдаются три скачка. Первый скачок, соответствующий точке нейтрализации первых ионов H^+ монофторфосфорной и ортофосфорной кислот, становится более четким по сравнению с первым скачком кривой титрования $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$. Положение второго скачка определяется соотношением концентраций $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ и H_3PO_4 ; его смещение в зависимости от содержания H_3PO_4 и сопоставление констант диссоциации вторых ионов H^+ указывает на то, что второй скачок соответствует точке нейтрализации второго иона H^+ монофторфосфорной кислоты. Третий ска-

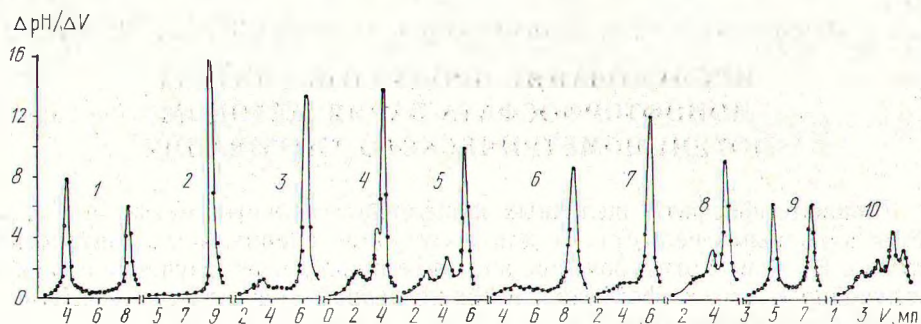


Рис. 1. Кривые титрования: 1 — H_3PO_4 ; 2 — HF ; 3 — $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$; 4, 5 — $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F} : \text{H}_3\text{PO}_4 \approx 1 : 0,2, 1 : 1$; 6, 7 — $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F} : \text{HF} \approx 1 : 0,2, 1 : 1$; 8 — $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F} : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HF} \approx 1 : 1 : 1$; 9 — $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HF} \approx 1 : 1$; 10 — $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F} : \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \approx 1 : 1$

чок соответствует точке нейтрализации второго иона H^+ ортофосфорной кислоты. Присутствие HF оказывает противоположное влияние на вид кривой титрования $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ (рис. 1, кривые 6, 7), а именно первый скачок становится менее ярко выраженным и при увеличении добавки HF сглаживается. При титровании смеси трех кислот $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, H_3PO_4 и HF (рис. 1, кривая 8) наблюдается размытый первый скачок и появляется третий, т. е. одновременно проявляется влияние HF и H_3PO_4 . Следует отметить, что различие кривых титрования $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ (рис. 1, кривая 3), $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$ (рис. 1, кривая 8) и $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$ (рис. 1, кривая 9) дает возможность с помощью потенциметрического титрования зафиксировать протекание реакции $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$. Влияние $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ на кривую титрования $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ (рис. 1, кривая 10) аналогично влиянию H_3PO_4 , только в этом случае появляется четвертый скачок, который соответствует точке нейтрализации четвертого иона H^+ пиррофосфорной кислоты.

Следовательно, в какой бы комбинации друг с другом ни находились рассматриваемые кислоты, состав смесей отражается на кривых их титрования.

Эти данные были использованы при исследовании анионного состава образцов, полученных при взаимодействии BaCO_3 , H_3PO_4 и NH_4HF_2 при различных температурах. Кривые титрования соответствующих им кислот приведены на рис. 2.

Кривая титрования исходной смеси свидетельствует о присутствии в растворе ортофосфат- и фторид-ионов. На кривой титрования образца, полученного при 140°C , появляется сглаженный первый скачок. Эта кривая подобна кривой титрования смеси $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, H_3PO_4 и HF (рис. 1, кривая 8), т. е. в системе регистрируется образование монофторфосфатного аниона. При дальнейшем нагревании количество монофторфосфата заметно увеличивается, но еще обнаруживается присутствие фторида и ортофосфата, о чем свидетельствует несколько размытый первый скачок и небольшое плечо у второго скачка. При $300\text{--}400^\circ$ образуется

практически чистый монофторфосфат бария: кривые титрования этих образцов подобны кривой титрования монофторфосфата натрия, описанной в [3, 6], и кривой 3 (рис. 1). Образец, выдержанный при 500°, имеет кривую титрования с менее высоким вторым скачком, что указывает на происшедшие в образце монофторфосфата изменения. Эти изменения проявляются уже отчетливо в форме плеч у второго скачка на кривой титрования образца, полученного при 600°, и связаны с образованием пирофосфата бария. Это наблюдается при титровании образцов, полученных при более высоких температурах: на кривых их титрования имеется четыре скачка, и они подобны кривым титрования смеси H_2PO_3F

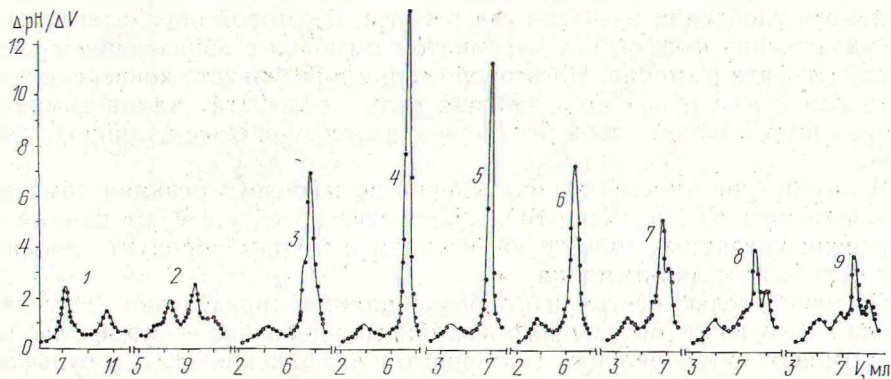


Рис. 2. Кривые титрования образцов, полученных при взаимодействии $BaCO_3$, H_3PO_4 и NH_4HF_2 при различных температурах: 1—исходная смесь, 2—140°C, 3—200, 4—300, 5—400, 6—500, 7—600, 8—700, 9—800°C

и $H_4P_2O_7$ (рис. 1, кривая 10). Изменение взаимного расположения скачков свидетельствует об увеличении содержания пирофосфата при более высокой температуре.

Таким образом, с помощью потенциометрического титрования оказалось возможным проследить изменения, происходящие при нагревании смеси $BaCO_3$, H_3PO_4 и NH_4HF_2 , и выявить условия образования монофторфосфатного аниона. Очевидно, потенциометрическое титрование может быть использовано для идентификации монофторфосфатного аниона в присутствии фторид-, ортофосфат- и пирофосфат-ионов и наряду с другими методами для изучения процессов, протекающих при синтезе различных монофторфосфатов, а также для контроля их промышленного производства.

Summary

The potentiometric titration method has been exploited to investigate the products of synthesis of barium monofluorophosphate. It has been found that the potentiometric titration may be successfully used to identify the monofluorophosphate anion in the presence of orthophosphate, pyrophosphate and fluoride-ion as well as to specify optimum conditions for different monofluorophosphates to be prepared.

Литература

1. Кузьменков М. И., Печковский В. В., Мартыничк С. П. Авт. свид., № 512171, 1974. Бюл. изобрет., № 16, 1976.
2. Кузьменков М. И., Печковский В. В., Мартыничк С. П., Баранникова Т. И. Известия АН СССР, Неорг. материалы, 14, № 3, 1978.
3. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М., 1962.
4. Рокова Н. Г., Ширяк В. В., Ванько С. И. Химическая промышленность, № 5, 362, 1970.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1965.
6. Рысс И. Г., Тульчинский В. Б. ЖНХ, 6, 1856, 1961.