

5. Davidson A. W., Jirik F. — «J. Am. Chem. Soc.», 1950, 72, 1700.
6. Woodward L. A., Nord A. A. — «J. Chem. Soc.», 1956, 3721.
7. Heusler K. — «Z. Elektrochem.», 1961, 65, 192.
8. Lecoq de Boisbaudran. Compt. rend., 1878, 66, 475.
9. Foster L. S. — «Inorg. Synthesis», 1953, IV, 111.
10. Klemm W., Tilk W. — «Z. anorg. Chem.», 1932, 207, 175.
11. Woodward L. A., Garton G., Roberts H. — «J. Chem Soc.», 1956, 3623.
12. Woodward L. A., Taylor M. J. — «J. Chem. Soc.», 1960, 4473.
13. Garton G., Powell H. M. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1957, 4, 84.
14. McMullan R. K., Corbett J. D. — «J. Am. Chem. Soc.», 1958, 80, 4761.
15. Corbett J. D., Hershaft A. — «J. Am. Chem. Soc.», 1958, 80, 1530.
16. Woodward L. A., Taylor M. J. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1965, 27, 737.
17. Козин Л. Ф., Егорова А. Г. — Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, т. 12, 1964, стр. 26.

Резюме

$Ga_{мет.}$ — $GaCl_3$ системасындагы Ga^+ иондарының теле-теңдік концентрациясы анықталды. Ga^+ иондарының пайда болу реакциясы жылдамдығы константалары мен бірвалентті галлийдің пайда болу реакциясы тепе-теңдік константалары есептеледі.

Статья поступила в редакцию 3 марта 1967 г.

УДК 661.635.41, 661.635.42

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. Н. ЩЕГРОВ, А. С. ШУЛЬМАН

К АНАЛИЗУ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИФОСФАТОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

Одним из основных методов идентификации полифосфатных анионов в настоящее время является метод бумажной хроматографии. Однако применение его при исследовании конденсированных фосфатов магния и кальция затрудняется тем, что названные полифосфаты труднорастворимы. Отсюда возникает проблема нахождения такого способа их растворения, при котором не изменялся бы первоначальный состав фосфатов.

Был опробован способ перевода в водный раствор конденсированных фосфатов магния и кальция в виде поликислот с помощью Н-катионита, который ранее применялся для перевода в раствор различных труднорастворимых соединений — $AgCl$, $BaSO_4$ и др. [1, 2]. При этом имелось в виду, что путем ионного обмена полифосфатные кислоты можно получать из растворимых полифосфатов, например, натрия [3]. Мы выясняли влияние на условия растворения таких факторов, как навеска смолы, навеска полифосфатов, объем воды для приготовления суспензии, продолжительность перемешивания фосфатов со смолой. Одновременно подбирались условия хроматографирования смеси получаемых поликислот; при этом учитывалось, что наилучшие условия достигаются при нанесении на старт хроматограммы раствора в объеме не более 0,08—0,1 мл с содержанием в нем общего фосфора в количестве 25—50 γ [4].

Объектами исследования служили конденсированные фосфаты магния и кальция. Перевод полифосфатных анионов в раствор осуществляли с помощью катионита «Дауэкс 50×12». Смолу переводили в Н-форму 10%-ным раствором соляной кислоты марки «х.ч.», а затем тщательно отмывали от ионов хлора. Образец со смолой перемешивали магнитной мешалкой.

Для хроматографирования использовалась английская бумага «ватман-3». Время хроматографирования составляло 16—18 часов [4]. Получаемые поликислоты нейтрализовали раствором едкого натра.

Соотношения между навеской образца, подлежащего растворению, смолой и объемом воды исследовались на основании имеющихся в литературе указаний (0,6—0,1 г труднорастворимой соли, 5—10 г смолы, 25—50 мл воды [1]).

Хроматографическому исследованию подвергались образцы, полученные в результате обжига монофосфатов магния и кальция при разных температурах. Так как с увеличением температуры обжига снижается растворимость полифосфатов, условия растворения изучались для образцов, полученных при каждой данной температуре. Например, для образцов, обожженных при 300° (в случае монофосфата кальция), получены серии хроматограмм, часть которых показана на рисунке 1, а соответствующие им условия растворения и хроматографирования, а также результаты хроматографирования сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Влияние условий перевода полифосфатов кальция в соответствующие поликислоты на их хроматографическое определение (температура обжига $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 300°)

Номер хроматограммы на рисунках	Навеска смолы, г	Навеска образца, г	Объем воды, мл	Время перемешивания, час	Кол-во наносимого на старт раствора, мл	Результаты хроматографического разделения
1	1	0,2	30	1	0,08	Следы ортофосфата
2	»	»	»	1	0,10	
3	»	»	»	4	0,08	
4	»	»	»	4	0,10	
5	»	»	»	24	0,10	Проявление ортоформы; потемнение хроматограммы
6	2,5	0,2	25	0,16	0,01	Следы ортофосфата
7	»	»	»	0,16	0,05	Проявление ортоформы
8	»	»	»	1	0,05	Нечеткое разделение форм. Большая часть вещества остается на старте
9	»	»	»	1	0,08	
10	5	0,15	15	1,5	0,02	Более четкое разделение форм. Часть вещества не поднимается со старта
11	»	»	»	1,5	0,03	
12	»	»	»	1,5	0,08	Четкое, яркое разделение 6 форм
13	»	»	»	1	0,08	
14	»	»	»	0,5	0,08	
15	»	»	»	0,4	0,08	
16	»	»	»	0,25	0,08	Проявление неполное. Часть вещества остается на старте

Из таблицы 1 и рисунка 1 видно, что навеска смолы в 1 г мала для перевода в раствор достаточного количества полифосфатных анионов и увеличение времени контакта образца со смолой от 10 минут до 4 часов не приводит к проявлению хроматограммы; четкое проявление ортофосфата, а также потемнение хроматограммы (см.

рис. 1, хроматограмма 5) наблюдаются лишь при увеличении времени контакта до 24 часов.

С увеличением навески смолы до 2,5 г время перемешивания заметно влияет на степень перехода образца в поликислоты. На хроматограммах наблюдается нечеткое проявление форм; хроматографирование образца, растворявшегося в течение часа, показало, что основное количество вещества остается на старте (см. рис. 1, хроматограммы 8, 9), и при увеличении количества раствора, наносимого на старт, наступает нечеткое разделение форм.

Возможность дальнейшего снижения времени контакта образца со смолой достигается повышением общей емкости смолы за счет увеличения веса смолы до 5 г, снижения навески образца до 0,15 г; количество наносимого на старт раствора — 0,08 мл. На хроматограммах 12—15 (см. рис. 1) видно четкое проявление шести форм полифосфатов; число форм не изменяется с увеличением времени перемешивания образца со смолой при прочих равных условиях. Таким образом, проведенные эксперименты (хроматограммы 12—15) дают возможность выбрать конечные условия получения поликислот и их хроматографирования для данного образца.

Подобное исследование с целью выбора условий растворения и хроматографирования было проведено для образцов, полученных в результате обжига $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ при всех температурах, выбранных согласно данным термографического анализа.

Конечные условия перевода полифосфатов магния и кальция в соответствующие поликислоты сведены в таблицу 2. Как видно из таблицы, изменения условий растворения для разных образцов произведены за счет увеличения времени контакта их со смолой; навеска смолы, исходного монофосфата после обжига, объем воды для приготовления суспензии и количество наносимого на старт раствора сохранялись постоянными.

Результаты хроматографирования продуктов обжига $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ приведены на рисунках 2, 3.

Одним из важных факторов, который приходилось учитывать, является возможность протекания процесса гидролиза конденсированных кислот, образующихся в результате ионного обмена и имеющих $pH=1,8-2$. Однако результаты хроматографирования — не изменяющееся количество форм на хроматограммах 12—15 рисунка 1, а также хроматографирование смеси поликислот через сутки после их получения (хроматограмма 17, рис. 1) свидетельствовали о достаточной устойчивости исследуемых поликислот.

Что касается образцов, полученных в результате обжига моно-

Таблица 2

Условия перевода смеси конденсированных фосфатов магния и кальция в соответствующие поликислоты

(навеска смолы 5 г, навеска образца 0,15 г, объем воды 15 мл, количество наносимого на старт раствора 0,08 мл)

		Температура обжига образца, °С	Время перемешивания образца со смолой, час
Исходный образец	$Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	100	0,16
		160	0,25
		200	0,33
		250	0,50
		350	0,66
		400	2,00
	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	450	3,00
		100	0,16
		180	0,25
		210	0,25
		240	0,33
		300	0,50
	360	1,00	

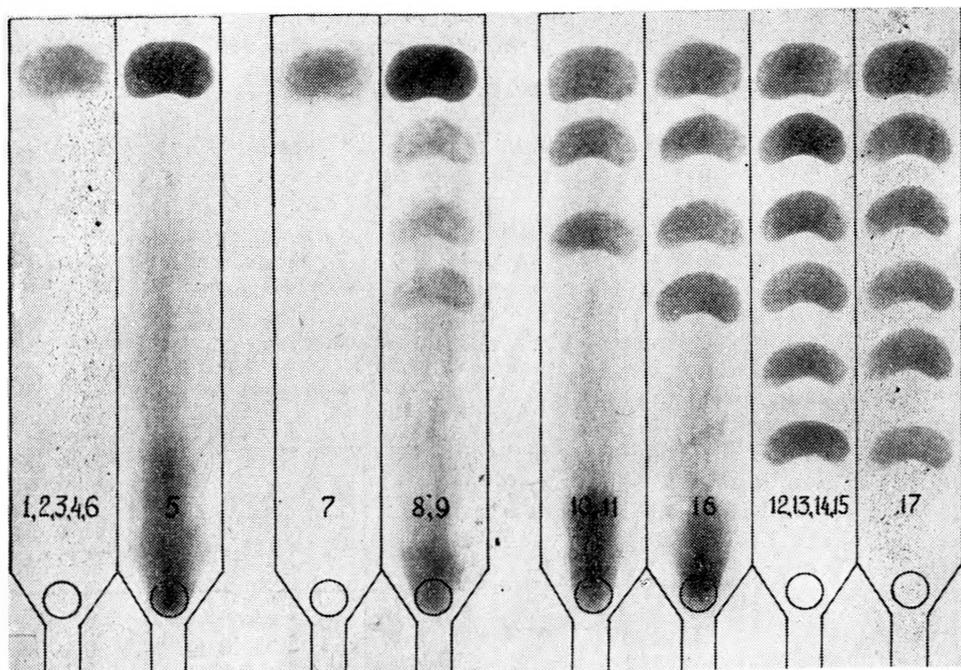


Рис. 1. Хроматограммы продуктов обжига $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 300° , обработанных Н-катионитом (условия обработки Н-катионитом и номера хроматографии к рисунку представлены в таблице 1).

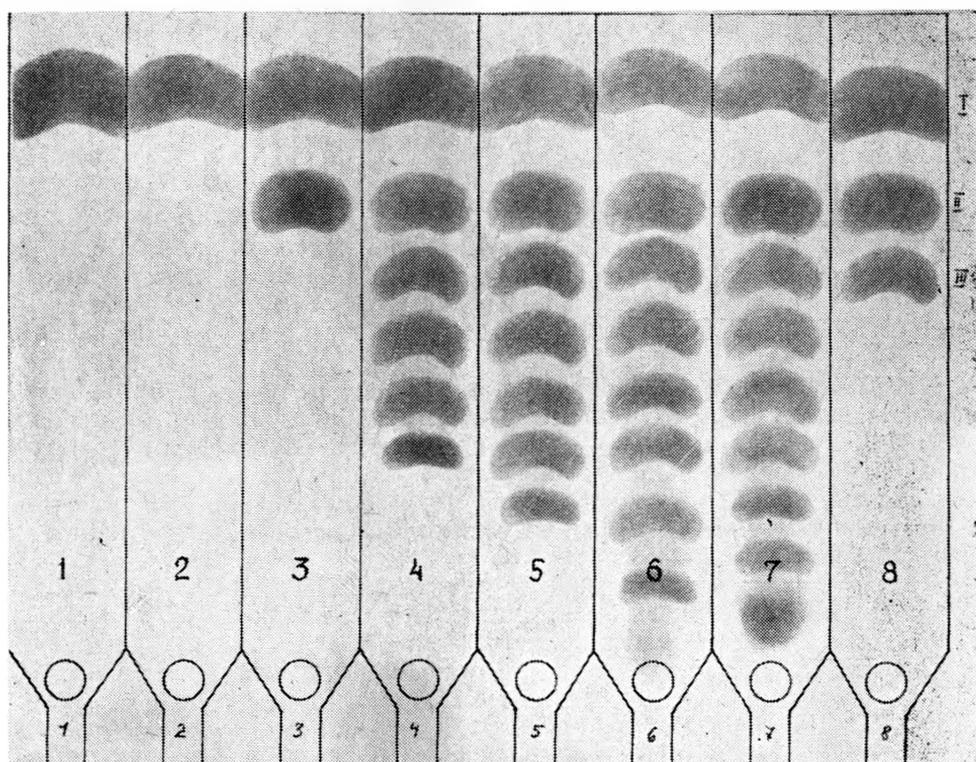


Рис. 2. Хроматограмма $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его термической дегидратации. Хроматограммы: 1 — $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; продуктов его дегидратации при температуре (0°C): 2 — 100; 3 — 160; 4 — 200; 5 — 250; 6 — 350; 7 — 450; 8 — эталон: I — ортофосфат; II — пиррофосфат; III — триполифосфат.

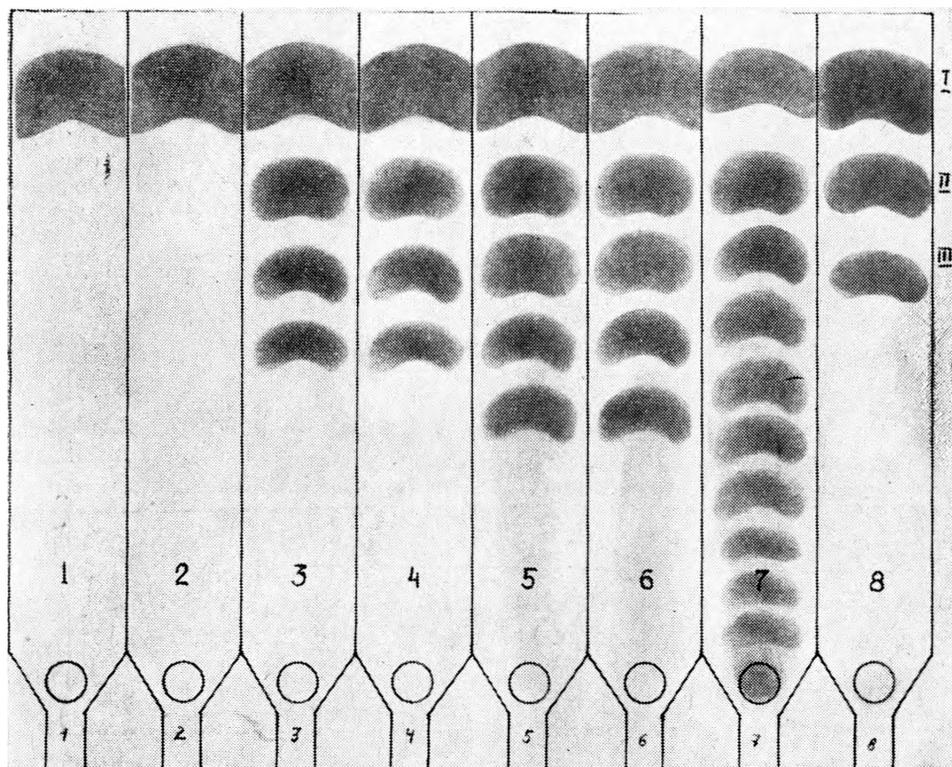


Рис. 3. Хроматограмма $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и продуктов его термической дегидратации. Хроматограммы: 1 — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; продуктов его дегидратации при температуре (0°C): 2 — 100; 3 — 180; 4 — 210; 5 — 240; 6 — 300; 7 — 360; 8 — эталон: I — ортофосфат; II — пирофосфат; III — триполифосфат.

фосфатов магния и кальция при более высоких температурах ($500\text{--}1000^\circ$), при которых процесс дегидратации уже не имел места, то условия их перевода в соответствующие поликислоты подбирались путем изменения всех факторов, влияющих на растворение. Изменялись навеска смолы, образца, объем воды и время перемешивания. Исследование данных полифосфатов проводилось методом потенциометрического титрования (так как хроматографический анализ оказался уже нечувствительным), что явится предметом дальнейших обсуждений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Осборн Г. Синтетические ионообменники. М., «Мир», 1964.
2. Brochmann-Hanssen E. — «J. Amer. Assoc.», VXSIII, 1954, № 5, 307.
3. Wazer V. J. R., Holst K. A. I. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1950, 72, 639.
4. Karl-Kroupa E. — «Anal. Chem.», 1956, 28, № 7, 1091.

Резюме

Қиын еритін магний және кальций полифосфаттарына хроматографиялық зерттеу жүргізу мақсатымен соңғысы поликышқыл түріне сәйкес ертіндіге көшірілді.

Көшіру «ДАУЭКС-50» Н-катионитінде иондық алмасу тәсілімен орындалды.

Жұмыстың қортындысында магний және кальций полифосфаттарының оралға сәйкес полиқышқылдарына ауыстыру тәсілі анықталған.

Статья поступила в редакцию 6 октября 1967 г.

УДК (661.862+661.881). 0.61 : 543.422

Е. А. КОПЫЛОВА, Н. Н. РУБАН, В. Д. ПОНОМАРЕВ

О МЕХАНИЗМЕ РАСТВОРЕНИЯ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ В ХЛОРОКИСИ ВАНАДИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 90—120°

По вопросу о растворимости хлористого алюминия в хлорокиси ванадия в литературе имеются противоречивые сведения. С. М. Исаева, Н. Н. Рубан, К. А. Виноградова нашли, что эта растворимость зависит от температуры и при 120° составляет 6,3% весового [1]. Аналогичные результаты получены В. Г. Коршуновым и др. [2]. Ч. Томас, Б. А. Войтович считают, что хлористый алюминий не растворяется в хлорокиси ванадия и не образует с ней соединений [3, 4]. Нами замечено также, что величина растворимости при определенной температуре плохо воспроизводится от опыта к опыту, например, зависит от соотношения жидкость — твердое.

Причины противоречивости суждений о растворимости могут быть выяснены при исследовании механизма перехода хлористого алюминия в раствор. Известные сведения о физических и физико-химических свойствах хлористого алюминия и хлорокиси ванадия не позволяют априорно составить сколько-нибудь реалистическое представление об этом механизме. Действительно, если согласиться с самым распространенным мнением о молекулярной природе растворов хлористого алюминия в хлорокиси ванадия, то непонятно, каким образом кристаллы хлористого алюминия оказались раздробленными до отдельных димерных или мономерных молекул. Термическое разрушение кристалла хлористого алюминия на мономерные молекулы происходит при температуре выше 800°, возгонка кристалла в виде димерных молекул начинается при температуре выше 180° [5]. Поскольку изучаемые растворы готовились при температурах 90—120°, то появление в растворах мономерных или димерных молекул хлористого алюминия нельзя объяснить термическим разрушением кристаллов. Остается предположить, что это разрушение происходит за счет энергии химического взаимодействия хлористого алюминия и хлорокиси ванадия. Однако многочисленные литературные сведения единодушно свидетельствуют о том, что эти вещества не взаимодействуют друг с другом и соединений не образуют [6]. Таким обра-