

Л. Н. ЩЕГРОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Е. Д. ДЗЮБА

О МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ДВУЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФОСФАТОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Согласно литературным данным [1], двузамещенные ортофосфаты натрия, калия и других элементов при нагревании разлагаются до пирофосфата.

Работ, посвященных экспериментальному изучению состава твердой фазы, образующейся при термической дегидратации двузамещенных ортофосфатов никеля и кобальта, в литературе не обнаружено. Отсутствие таких данных можно объяснить затруднениями, возникающими при анализе продуктов дегидратации вследствие их малой растворимости.

В данном исследовании термическому разложению подвергали двузамещенные ортофосфаты никеля и кобальта, синтезированные из соответствующих карбонатов и ортофосфорной кислоты на основании методики [2]. Результаты химического анализа с использованием стандартных методов определения [3] показали, что атомное отношение Ni : P и Co : P в полученных фосфатах составляло 1 : 1. Термическую дегидратацию объектов исследования осуществляли в муфельной печи в атмосфере воздуха в интервале температур 150—950° в течение 2 час. Температуру печи измеряли платино-платинородиевой термонарой и поддерживали постоянной автоматически при помощи реле и ЭПП-09.

Для перевода в раствор труднорастворимых продуктов дегидратации использовали метод катионного обмена [4], примененный для установления состава полифосфатов кальция и магния [5]. Сущность этого метода состоит в том, что находящиеся в растворе микроколичества катионов труднорастворимой соли сорбируются смолой с одновременным вытеснением из нее в раствор эквивалентных количеств ионов водорода. Вследствие такой обменной реакции создается возможность полного или частичного растворения объекта исследования и накопления в растворе анионов в количествах, достаточных для их определения.

В данной работе водную суспензию навески исследуемого продукта и ионообменной смолы Дауэкс 50×12 перемешивали при помощи магнитной мешалки, смолу отфильтровывали и в фильтрате после нейтрализации его аммиаком по фенолфталеину методом бумажной хроматографии [6] определяли состав полифосфатных анионов. Изменение pH раствора при растворении исследуемых образцов фиксировали с помощью pH-метра типа ЛПУ-01. Во всех опытах навеска ионообменной смолы, заряженной в H-форму, составляла 3 г, навеска образца — 0,3 г, количество воды — 25 мл.

Результаты опытов и их обсуждение. Согласно рис. 1, а, увеличение времени контакта суспензии образца со смолой приводило к

растворению большого количества фосфата, что вызывало соответствующее изменение рН раствора. Как и следовало ожидать, повышение температуры обжига исходных фосфатов никеля приводило к понижению их растворимости, о чем свидетельствуют более высокие значения рН растворов, полученных при растворении высокотемпературных образцов.

Данные табл. 1 показывают, что в интервале температур 150—450° происходит образование максимального количества конденсированных фосфатов. На хроматограммах образцов, прогретых при температуре

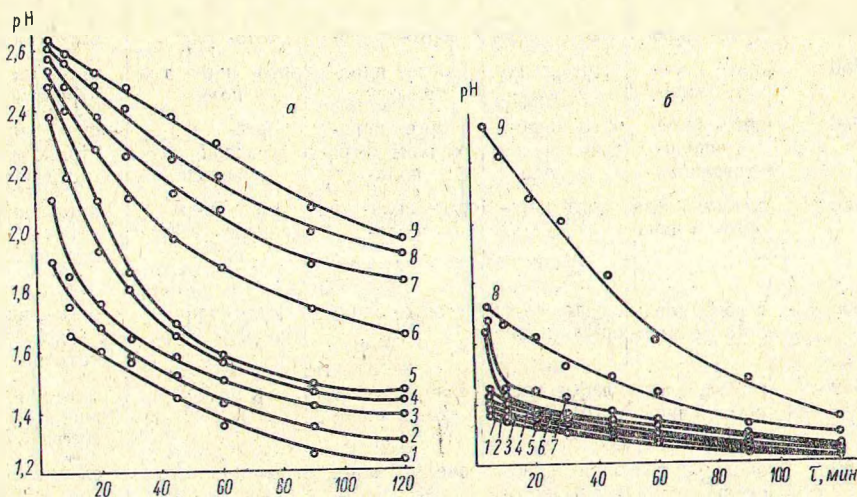


Рис. 1. Зависимость рН раствора от времени контакта образца со смолой и температуры обжига. Температура обжига двузамещенного ортофосфата никеля (а) и двузамещенного ортофосфата кобальта (б), °С:

1—150; 2—250; 3—350; 4—450; 5—550;
6—650; 7—750; 8—850; 9—950

150°, присутствует две, при 250° — три, при 350° — четыре четко разделенные полиформы. Для их обнаружения методом бумажной хроматографии достаточно, чтобы образец находился в контакте с катионитом в течение 5 мин. С повышением температуры обжига до 450° состав продуктов обжига становится более сложным, а скорость их растворения уменьшается.

По результатам хроматографического анализа этих продуктов можно судить о присутствии в образце пяти форм только после 90-минутного растворения.

Количество форм на хроматограммах продукта, прогретого при температуре 550°, уменьшается за счет твердофазных реакций, происходящих в образце, до четырех. При этом были отмечены нечеткое разделение полиформ и следы вещества, оставшегося на старте.

При дальнейшем повышении температуры обжига количество полиформ на хроматограммах уменьшается, процесс перехода полифосфатных анионов в раствор замедляется. Так, при температуре обжига 950° на хроматограмме появляются пирофосфат и слабые следы ортофосфата никеля только после контакта образца со смолой в течение 1 суток.

В табл. 2 и на рис. 1, б и 2 представлены результаты по растворению и состав фильтрата в зависимости от времени контакта суспензии образца со смолой и температуры обжига дизамещенного фосфата кобальта.

Начальные значения рН среды при растворении полифосфатов кобальта несколько ниже, чем для полифосфатов никеля (рис. 1). При

Состав фильтрата в зависимости от времени контакта суспензии образца со смолой

Температура обжига, °С	Время контакта				
	5 мин	10 мин	20 мин	30 мин	45 мин
Исходный фосфат никеля	орто-	орто-	орто-	орто-	орто-
150	орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-
250	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи-
350	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-
450	слабые следы орто- и пиро-	орто- пиро-	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-
550	слабые следы орто- и пиро-	слабые следы орто- и пиро-	орто- пиро-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-
650	слабые следы орто- и пиро-	слабые следы орто- и пиро-	слабые следы орто- и пиро-	следы орто- и пиро-	орто- пиро- триполи- следы тетраполи-
750	очень слабые следы орто-	очень слабые следы орто-	очень слабые следы орто-	очень слабые следы орто- и пиро-	слабые следы орто- пиро-
850	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	слабые следы пиро-	слабые следы пиро-
950	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено

перемешивании суспензии в течение 2 час фосфат кобальта, прогретый при температуре 950°, визуально полностью растворяется. Фосфат никеля, полученный при той же температуре обжига, растворяется в настолько малых количествах, что методом бумажной хроматографии его обнаружить не удается.

Согласно табл. 2, на хроматограммах фосфата кобальта, прогретого в интервале температур 250—450°, уже после 5-минутного контакта суспензии образца со смолой появляется максимальное количество форм. Дальнейшее увеличение времени контакта с ионообменной смолой ведет только к увеличению интенсивности окраски пятен на хроматограммах, т. е. к увеличению количества вещества, перешедшего в раствор за 5 мин.

Начиная с температуры 550° количество полиформ на хроматограммах уменьшается. Время контактирования суспензии образца со смолой, необходимое для определения его состава, увеличивается. Так, о присутствии третьей формы в образце, полученном при температуре 650°, можно судить после 10-минутного контакта его со смолой, а четвертой— после 20-минутного. При температуре обжига 750 и 850° следы третьей формы появляются только при контакте суспензии образца с ионообменной смолой в течение 90 мин.

Такое уменьшение растворимости объясняется тем, что при повышении температуры обжига происходит большее упорядочение кристалли-

Таблица 1

и температуры обжига двузамещенного ортофосфата никеля

суспензии образца со смолой				Общее число форм	Примечание
60 мин	90 мин	120 мин	1 сутки		
орто-	орто-	орто-	орто-	1	
орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-	2	
орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи-	3	
орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	4	
орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	5	
орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	4)	нечеткое разделение форм и следы вещества, не поднявшегося со старта
орто- пиро- триполи- следы тетраполи-	орто- пиро- триполи- следы тетраполи-	орто- пиро- триполи- следы тетраполи-	орто- пиро- триполи- следы тетраполи-	4)	
слабые следы орто- пиро-	слабые следы орто- пиро-	слабые следы орто- пиро-	следы орто- пиро- триполи-	3	
очень слабые орто- пиро- не обнаружено	очень слабые орто- пиро- не обнаружено	очень слабые орто- пиро- не обнаружено	слабые следы орто- пиро- не обнаружено	2	
		очень слабые следы пиро-	слабые следы орто- пиро-	2	

ческой решетки образца, что подтверждает рентгенофазовый анализ и ИК-спектры поглощения.

Для образца, обожженного при температуре 950°, значение рН среды значительно выше, чем при более низких температурах. Методом бумажной хроматографии в этом образце обнаружено два фосфатных аниона: ортофосфат, который обнаруживается при контакте образца со смолой в течение 30 мин, и пирофосфат, появляющийся после 45-минутного контактирования со смолой (табл. 2).

На хроматограммах (рис. 2) показана зависимость перехода полифосфатных анионов в раствор от времени контакта суспензии образца со смолой для двузамещенного ортофосфата кобальта, обожженного при температуре 650°C.

При контакте суспензии образца с Н-катионитом в течение 5 мин на хроматограмме появляются орто- и пироформа. Увеличение времени контактирования до 10 мин позволяет обнаружить третью, а через 20 мин — четвертую формы. Дальнейшее увеличение времени контакта суспензии образца со смолой ведет только к увеличению интенсивности окраски пятен на хроматограммах.

В качестве эталонов при хроматографировании использовали орто-, пиро- и триполифосфат натрия (рис. 2).

Результаты рассмотренных выше хроматографических исследований (табл. 1, 2) дают возможность также сделать вывод, что гидролиз по-

Состав фильтрата в зависимости от времени контакта суспензии образца

Температура обжига, °С	Время контакта суспензии				
	5 мин	10 мин	20 мин	30 мин	45 мин
Исходный фосфат кобальта	орто-	орто-	орто-	орто-	орто-
150	орто-	орто-	орто-	орто-	орто-
250	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-
350	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-
450	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-
550	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-
650	орто- пиро-	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-
750	орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-
850	орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-
950	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	орто-	орто- пиро-

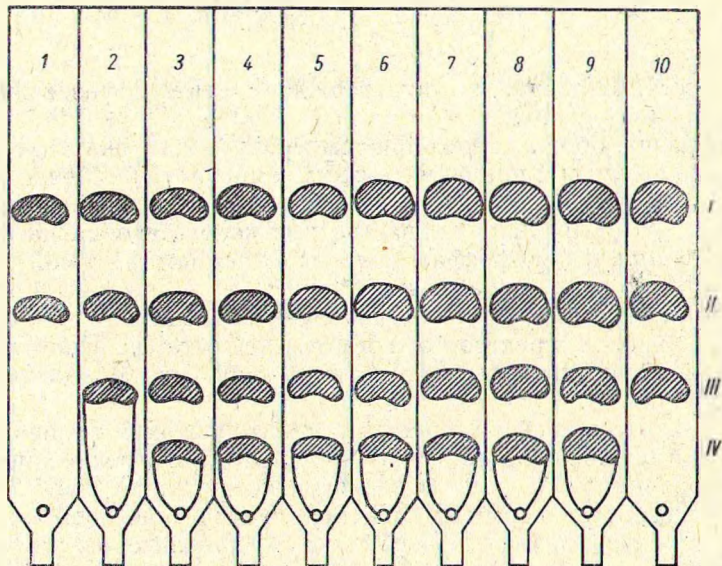


Рис. 2. Хроматограммы двузамещенного ортофосфата кобальта, обожженного при температуре 650°, в зависимости от времени контакта суспензии образца со смолой:

1—5 мин; 2—10; 3—20; 4—30; 5—45; 6—60; 7—90; 8—120 мин; 9—1 сутки; 10 — эталон; I—IV — орто-, пиро-, триполи-, тетраполифосфатный анионы соответственно

Таблица 2

со смолы и температуры обжига двузамещенного ортофосфата кобальта

образца со смолой				Общее число форм	Примечание
60 мин	90 мин	120 мин	1 сутки		
орто-	орто-	орто-	орто-	1	
орто-	орто-	орто-	орто-	1	
орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	4	
орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	5	
орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи- пентаполи-	5	
орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	4	следы на старте
орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	орто- пиро- триполи- тетраполи-	4	
орто- пиро-	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи-	3	
орто- пиро-	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи-	орто- пиро- триполи-	3	
орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-	орто- пиро-	2	

лифосфатов, обычно имеющий место в кислой среде (рН раствора 1,2—1,3), при контакте суспензии образца со смолой в течение 1 суток идет в столь незначительной степени, что не оказывает влияния на используемый метод обнаружения полифосфатов. В щелочной среде полифосфаты устойчивы.

Для подтверждения этого вывода растворение образца проводили также с помощью катионита в Na-форме и с Na_2S по обменной реакции, когда возможность гидролиза полифосфатных форм практически исключена вследствие щелочности среды. Хроматограммы, полученные при растворении образцов в различных средах, идентичны.

Выводы

С помощью ионного обмена на Н-катионите Дауэкс 50×12 изучены условия перевода труднорастворимых конденсированных фосфатов никеля и кобальта в соответствующие им растворимые полифосфорные кислоты.

Методом бумажной хроматографии показано, что термическая дегидратация двузамещенных ортофосфатов никеля и кобальта сопровождается образованием полифосфатов различной степени конденсации, зависящей от температуры процесса.

Литература

1. Ван Везер Д. Фосфор и его соединения, т. 1. ИЛ, 1962.
2. Klement R., Haselbeck H. Z. anorgan. allgem. Chem., **334**, 1—2, 24, 1964.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. Изд. «Химия», 1966, стр. 673, 872.
4. Осборн Г. Синтетические ионообменники. Изд. «Мир», 1964.
5. Печковский В. В., Щегров Л. Н., Шульман А. С. Изв. АН КазССР, сер. химическая, № 3, 13, 1968.
6. Rössel T. Z. analyt. Chem., **196**, 1, 6—15, 1963.

*Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

*Поступило в редакцию
14.XII 1967*