

элементы». Изд. АН СССР, 162 (1958). — [6] А. К. Бабко, К. Е. Клейнер, ЖОХ, 17, 7, 1259 (1947). — [7] К. Е. Клейнер, ЖОХ, 20, 10, 1747 (1950). — [8] К. Б. Яцмирский, В. П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. М., 118 (1959). — [9] Ю. А. Буслаев, ЖНХ, 7, 5, 1204 (1962). — [10] А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворе. Изд. АН УССР, Киев (1955). — [11] I. W. Kury, A. D. Paul, L. G. Herper, R. E. Connick, J. Am. Chem. Soc., 81, 16, 4185 (1959).

Поступило в Редакцию
9 января 1968 г.

№ 5, 1970 г.

УДК 546.185—325 : 542.936 : 543.227

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАФИИ

Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Л. С. Ещенко

Немалое место в работах, посвященных химии и технологии высококонцентрированных фосфорных удобрений, отводится исследованиям полифосфорных кислот [1, 2]. Ряд закономерностей процесса концентрирования ортофосфорной кислоты освещен в литературе [3-7]. Установлено, что концентрирование H_3PO_4 при нагревании сопровождается процессами образования цепных полифосфорных кислот типа $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, дегидратацией которых возможно получить кольцевые полиметафосфорные кислоты типа $(HPO_3)_n$.

Цель настоящего исследования — изучение особенностей дегидратации ортофосфорной кислоты с применением дериватографа системы Паулик [8].

Объектом исследования служила реактивная ортофосфорная кислота марки х. ч. с содержанием P_2O_5 62,6%. Навеску кислоты в количестве 0,45—0,48 г помещали в закрытый крышкой платиновый тигель. Эталонном служила свежепрокаленная окись алюминия. Термографирование проводили в интервале температур 25—580° при скорости нагрева образца 3° в минуту. Получив основную термограмму, проводили с соблюдением тех же условий нагрев каждой новой навески ортофосфорной кислоты до заданной температуры. Образец быстро охлаждали и определяли его состав. Воспроизводимость условий такого нагрева контролировали сопоставлением автоматически записанных дериватограмм с основной.

Состав полученных образцов, представляющих собой продукты термической дегидратации ортофосфорной кислоты при заданных температурах, определяли при помощи метода бумажной хроматографии [9, 10]. В работе применяли как одномерную (определение цепных полифосфатов), так и двумерную (определение кольцевых полифосфатов) бумажную хроматографию с использованием английской хроматографической бумаги ватман 3. Образец дегидратированной кислоты перед хроматографированием нейтрализовали водным раствором охлажденного аммиака по фенолфталеину.

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 приведена дериватограмма ортофосфорной кислоты, на которой имеются кривые записи изменения веса образца (ТГ), производной изменения веса образца (ДТГ), простой (Т) и дифференциальной (ДТА) термопар.

Согласно рис. 1, процесс дегидратации ортофосфорной кислоты сопровождается не только изменением ее веса. На кривой ДТА отмечен ряд тепловых эффектов; природа первого из них (20—60°) окончательно пока не выяснена. Установлено, что на всех 20 снятых дериватограммах исходное (нулевое) положение кривой ДТА одновременно с включением нагрева печи резко смещается вниз и продолжает затем оставаться практически горизонтальным с 60 до 110—115°, когда начинается дегидратация кислоты. Такое смещение нулевого положения кривой ДТА не сопровождается какими-либо существенными изменениями веса образца. Кривые ТГ и ДТГ в интервале температур 20—100° практически горизонтальны. Состав ортофосфорной кислоты в этом интервале температур

также не претерпевает изменений. Поэтому наблюдающийся «эндотермический» эффект при 20—60° не является таковым по своей природе, так как он не связан с процессом дегидратации ортофосфорной кислоты.

В интервале температур 115—300° на кривой ДТА отмечено наличие двух минимумов, практически совпадающих по температуре с соответствующими минимумами на кривой ДТГ. Первый, наиболее глубокий эндотермический эффект начинается при 115°. Кривая ДТА проходит при этом через четкий минимум при 200° и менее заметный — при 280°. На кривой ДТГ также видны эти минимумы, но они смещены на 5—10° в сторону низких температур. Данным кривой ДТГ следует отдать предпочтение ввиду ее меньшей инерционности по сравнению с кривой ДТА. Однако, как следует из рис. 1, расхождения между температурами соответствующих минимумов и максимумов кривых ДТА и ДТГ не являются весьма существенными.

Полное окончание эндотермического эффекта, начавшегося при 115°, четко не выявлено, так как при 260° на него накладывается второй (по величине значительно меньше первого) эндотермический эффект, заканчивающийся при 300° (по данным ДТГ, при 295°).

Природа этих эффектов следующая. Первый эндотермический эффект обусловлен совокупностью процессов превращения части ортофосфорной кислоты в пирофосфорную и удаления из кислоты образовавшейся при этом воды в виде паров.

Дальнейшее повышение температуры до 260° приводит к более полному удалению влаги из жидкой фазы, что способствует началу протекания реакции образования триполифосфорной кислоты $H_5P_3O_{10}$. В связи с тем что количество выделяющейся воды, которая приходится на 1 атом фосфора исходной кислоты, при этом уменьшается, менее значительным по площади становится и второй эндотермический эффект, сопутствующий образованию триполифосфорной кислоты. То, что каждый из рассмотренных эндотермических эффектов обязан образованию пирофосфорной и триполифосфорной кислот соответственно, четко подтверждается результатами определения состава продуктов дегидратации ортофосфорной кислоты, приведенными на рис. 2. Так, согласно результатам хроматографического анализа, исходная кислота содержит только ортоформу. В кислоте, нагретой до 200°, помимо ортофосфорной кислоты, появляется пирофосфорная кислота. Дальнейшее повышение температуры до 260° приводит к появлению наряду с первыми двумя (орто- и пиро-)

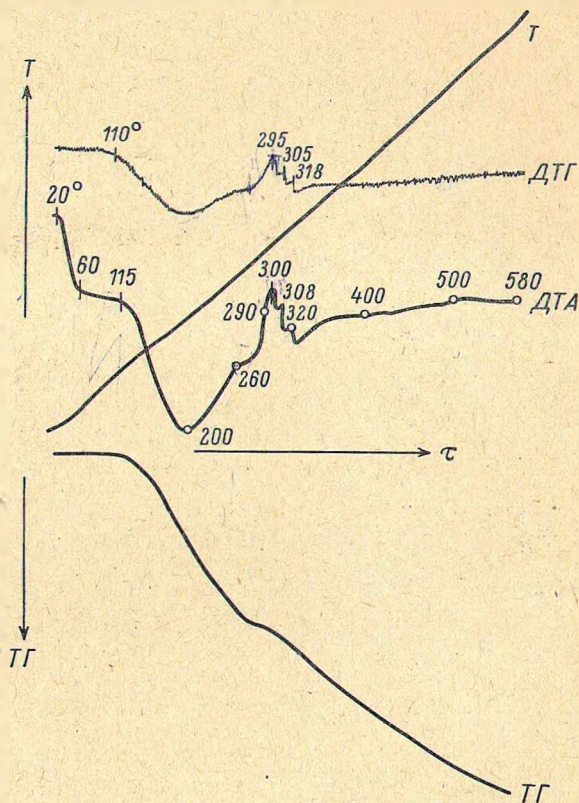


Рис. 1. Дериватограмма H_3PO_4 .

T — температура (°C) нагрева образца (простая термопара), ДТА — дифференциальная термопара, ТГ — потери веса образца (мг), ДТГ — производная изменения веса образца, τ — время (мин.).

Кружки обозначают прекращение нагрева образца с его быстрым охлаждением и определением состава.

еще и триполифосфорной кислоты, образованию которой обязан эндотермический эффект в интервале температур 260—300°.

По мере дальнейшего подъема температуры до 350° на кривых ДТА и ДТГ наблюдаются три налагающихся друг на друга небольших эндотермических эффекта (рис. 1). Однозначно определить их природу оказалось затруднительным из-за плохой воспроизводимости кривых ДТА и ДТГ в интервале температур 260—350°. Методом хроматографии, однако, установлено, что в составе продуктов дегидратации H_3PO_4 при 290° появляется небольшое количество тетраполифосфорной кислоты (рис. 2), процессу интенсивного образования которой может быть обязан эндотермический эффект при 300—308° (295—305°, по данным кривой ДТГ). Существование эндотермического эффекта при 308—320° приводит, согласно данным рис. 2, к образованию в продуктах дегид-

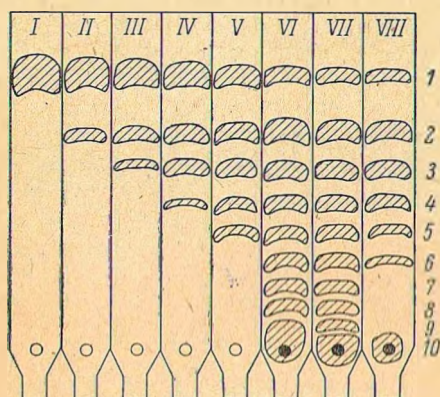


Рис. 2. Одномерная хроматограмма исходной H_3PO_4 и продуктов ее дегидратации при заданных температурах в условиях термографирования.

Хроматограмма: I — исходной H_3PO_4 ; продуктов ее дегидратации при температуре (°C): II — 200, III — 260, IV — 290, V — 320, VI — 400, VII — 500, VIII — 580. Фосфорная кислота в виде: 1 — орто-, 2 — пиро-, 3 — триполи-, 4 — тетраполи-, 5 — пентаполи-, 6 — гексаполи-, 7 — гептаполи-, 8 — октаполи-, 9 — нонаполифосфорной; 10 — место нанесения пробы на хроматографическую бумагу (старт).

На кривой ТГ (изменение веса) в интервале температур 285—300° почти горизонтальной площадки (кривая ДТГ возвращается при этом в исходное положение). Не исключено, что уменьшение потерь веса в этом температурном интервале вызвано либо резким замедлением процесса полимеризации, либо резким повышением вязкости продуктов дегидратации исходной H_3PO_4 .

Дальнейший нагрев образца H_3PO_4 в интервале температур 350—580°, сопровождающийся потерей ею веса за счет испарения воды и, возможно, перехода небольшого количества P_2O_5 в газовую фазу [3], не приводит

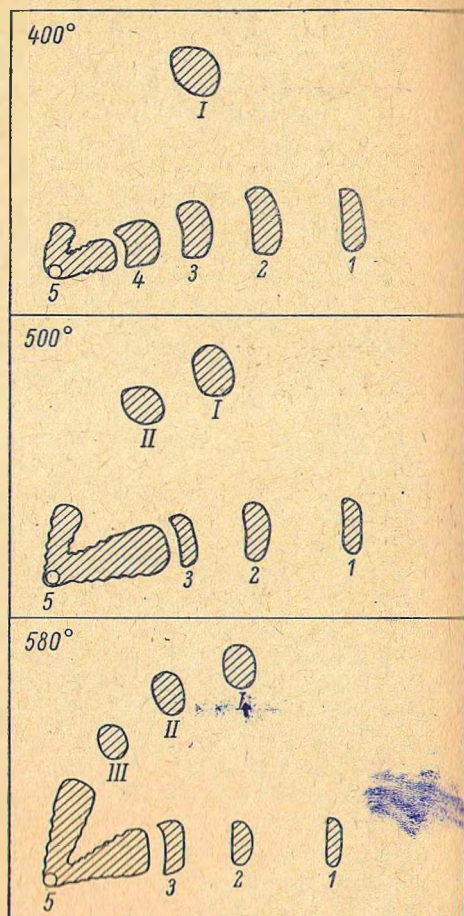


Рис. 3. Двумерная хроматограмма продуктов дегидратации H_3PO_4 при 400, 500 и 580°.

Кольцевые полифосфорные кислоты: I — тримета-, II — тетрамета-, III — пентаметафосфорная. Цепные фосфорные кислоты: 1 — орто-, 2 — пиро-, 3 — триполи-, 4 — тетраполифосфорная; 5 — место нанесения пробы (старт).

дидратации H_3PO_4 пентаполифосфорной кислоты $H_7P_5O_{16}$. Можно полагать, что эндотермический эффект 320—350° обязан появлению гексаполифосфорной кислоты $H_8P_6O_{19}$.

рис. 1 следует особо отметить наличие почти горизонтальной площадки (кривая ДТГ возвращается при этом в исходное положение). Не исключено, что уменьшение потерь веса в этом температурном интервале вызвано либо резким замедлением процесса полимеризации, либо резким повышением вязкости продуктов дегидратации исходной H_3PO_4 .

и появлению на кривых ДТА и ДТГ каких-либо существенных перегибов. Это свидетельствует о том, что процессы дальнейшей полимеризации фосфорных кислот, протекающие в этом интервале температур, не сопровождаются заметными тепловыми эффектами.

Между тем с повышением температуры состав продуктов дегидратации H_3PO_4 , согласно рис. 2, продолжает изменяться. Так, полный состав образца, дегидратированного при 400° , определить уже невозможно. На хроматограмме VI (рис. 2) можно различить 8 фосфорных кислот: H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{H}_7\text{P}_5\text{O}_{16}$, $\text{H}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$, $\text{H}_9\text{P}_7\text{O}_{22}$ и $\text{H}_{10}\text{P}_8\text{O}_{25}$. Однако истинный состав полифосфорных кислот в этом образце еще богаче, о чем свидетельствует 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 [3].

При температуре 500° состав разделенных цепных полифосфорных кислот увеличивается еще на нонаполифосфорную кислоту $\text{H}_{11}\text{P}_9\text{O}_{28}$. При этом интенсивность окраски старта продолжает увеличиваться.

Нагрев образца исходной H_3PO_4 до 580° приводит, согласно рис. 2, к несколько неожиданному явлению. Число выявленных цепных полифосфорных кислот сокращается с 9 (хроматограмма VII) до 6 (хроматограмма VIII). При этом сокращение их числа происходит за счет относительно высококонденсированных кислот ($n > 6$).

Результаты, полученные при использовании метода двумерной хроматографии (рис. 3), показали, что при данных условиях термографирования первый член метафосфатного ряда — триметаполифосфорная кислота $(\text{HPO}_3)_3$ — обнаруживается в продуктах дегидратации H_3PO_4 , полученных при 400° . При температуре дегидратации, доведенной до 500° , в образце появляется наряду с триметаполифосфорной кислотой еще и тетраметаполифосфорная $(\text{HPO}_3)_4$. Повышение температуры дегидратации до 580° приводит к появлению в смеси поликислот еще третьей кольцевой формы — пентаметаполифосфорной кислоты (рис. 3). Разделение форм у старта нечетко.

Как видно из сравнения рис. 2 и 3, метод двумерной хроматографии, позволяя разделять кольцевые полифосфорные кислоты, обладает низкой чувствительностью по отношению к цепным полифосфорным кислотам.

В ы в о д ы

Изучение методами термографии и хроматографии процесса дегидратации ортофосфорной кислоты показало, что основное количество тепла расходуется в интервале температур $115\text{—}300^\circ$, где испаряется большее количество воды и образуются пиро- и триполифосфорная кислоты.

Повышение температуры до $400\text{—}500^\circ$ приводит к образованию ряда цепных полифосфорных кислот, количество и сложность которых увеличиваются с ростом температуры.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] С. И. Вольфкович, А. Г. Лобачев и Е. В. Южная, ЖПХ, XL, 10 (1967). — [2] Химия и технология минеральных удобрений. Сб. ст. под ред. С. А. Сигова. Изд. ФАН УзССР (1966). — [3] Д. Ван Везер. Фосфор и его соединения. ИЛ, М., т. 1 (1962). — [4] G. E. Rindone, J. L. Rhodes, J. Am. Ceram. Soc., 39, 173 (1956). — [5] A. Westman, J. Growther, J. Am. Ceram. Soc., 37, 420 (1954). — [6] A. L. Hupiti, P. A. Gartaganis, Canad. J. Ch., 34, 785 (1956). — [7] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Н. В. Борисова, ДАН БССР, 11, 9, 816 (1967). — [8] F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Z. anal. Ch., 160, 241 (1958). — [9] R. J. Fuch, E. W. Czoch, Anal. Ch., 35, 769 (1963). — [10] E. Karl-Kroupa, Anal. Ch., 28, 1091 (1956).

Поступило в Редакцию
6 декабря 1967 г.