

Л. Н. ЩЕГРОВ, Л. С. ЕЩЕНКО

## ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОМОЩИ ФОСФОРНОГО АНГИДРИДА

Ортофосфорная кислота является перспективным водоотнимающим агентом в технологии связанного азота [1]. Применение ее в производстве концентрированной азотной кислоты приведет к необходимости дегидратации образовавшихся растворов ортофосфорной кислоты.

Концентрирование ортофосфорной кислоты производят в настоящее время путем термической дегидратации ее разбавленных растворов [2—5]. Однако технологическое оформление этого процесса осложняется коррозией оборудования под действием горячей ортофосфорной кислоты, сильно увеличивающейся с повышением ее концентрации [6].

Известно также, что концентрирование ортофосфорной кислоты возможно производить путем растворения в ней фосфорного ангидрида [7]. Продуктом такого взаимодействия являются полифосфорные кислоты (цепные или линейные общей формулы  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  и кольцевые типа  $(HPO_3)_n$ ).

Работы, посвященные изучению концентрирования ортофосфорной кислоты с помощью фосфорного ангидрида, выполнены в своем большинстве зарубежными исследователями [7—10]. Основной упор в этих работах сделан на определение состава образующихся полифосфорных кислот и его зависимости от концентрации в кислоте общего фосфора. Кинетические особенности этого процесса совершенно не изучены. Вследствие экспериментальных затруднений, связанных с определением кольцевых метафосфорных кислот, в работах [7—9] имеется мало сведений об условиях их образования.

Некоторые результаты, полученные в работах исследователей [7—10], противоречивы. Так, согласно исследованиям [7—9], на первой ступени гидролиза\* из  $P_4O_{10}$  образуется ультрафосфорная кислота  $H_2P_4O_{11}$ , которая, гидролизуясь, превращается в два продукта — тетраметафосфорную и ортотриметафосфорную (в оригинале — замещенный триметафосфат) кислоты, имеющие один и тот же химический (валовый) состав —  $H_4P_4O_{12}$ . Последующий гидролиз этих соединений приводит к образованию цепных полифосфорных кислот с максимальным числом атомов фосфора в цепи, не превышающим четырех (тетраполифосфорная кислота). Возможность образования более высокополимерных цепных фосфорных кислот авторы [9] не предусматривают. Между тем в работах [3—5, 8] экспериментально доказано существование высокополимерных цепных фосфорных кислот с числом атомов фосфора в цепи не менее 9—10.

Данная работа посвящена изучению гидролиза фосфорного ангид-

\* В литературе, посвященной исследованиям в области полифосфорных соединений, реакция гидролиза понимается как взаимодействие фосфорного ангидрида, любой полифосфорной кислоты или ее соли с водой.

рида и высокополимерных фосфорных кислот с целью уточнения химизма этого процесса и его основных кинетических закономерностей.

Как известно, растворение фосфорного ангидрида в воде сопровождается выделением большого количества тепла, осложняющего выполнение эксперимента. Поэтому для «смягчения» условий гидролиза фосфорного ангидрида в работе использовали реактивную ортофосфорную кислоту (марка Х4) с содержанием общего фосфора (в пересчете на  $P_2O_5$ ) 63,0%. Фосфорный ангидрид (марка Х4) вносили в кислоту медленно, небольшими порциями, при постоянном перемешивании. Реакционную смесь охлаждали водой со льдом. Количество вносимого  $P_4O_{10}$  рассчитывали таким образом, чтобы получить ряд смесей с концентрацией общего фосфора в интервале 65—85%.

Каждую из таких приготовленных смесей быстро переносили в эксикатор и выдерживали без доступа влаги при комнатной температуре. Для определения кинетики процесса гидролиза через определенные промежутки времени отбирали пробы, которые нейтрализовали разбавленным охлажденным раствором аммиака и анализировали. Содержание общего фосфора (в пересчете на  $P_2O_5$ ) определяли весовым методом [11] после общего гидролиза. Состав полифосфорных кислот находили при помощи метода бумажной хроматографии [12—13]. В работе применяли одномерную (определение цепных полифосфорных кислот) и двухмерную (определение кольцевых полифосфорных кислот) хроматографию с использованием английской хроматографической бумаги ватман-3.

Кинетика процесса гидролиза высокополимерных фосфорных кислот, образовавшихся при растворении фосфорного ангидрида в ортофосфорной кислоте, наглядно представлена на рис. 1, 2.

Согласно рис. 1, исходная смесь  $P_4O_{10}$  с  $H_3PO_4$  при общем содержании фосфора 65,6% состоит из более чем 8 цепных фосфорных кислот. К сожалению, возможности определения более высокополимерных фосфорных кислот методом бумажной хроматографии ограничены ее относительно невысокой чувствительностью. Разделить полифосфаты с числом атомов в цепи более 8—9 оказалось невозможным, что подтверждается опытом других исследователей [7]. Иных прямых методов определения полифосфатов пока не существует, а косвенные (например, метод потенциометрического титрования) страдают большими погрешностями.

Увеличение времени выдержки приготовленной полифосфорной смеси приводит к постепенному уменьшению в ее составе числа полифосфорных кислот (см. рис. 1). Так, через 3 час. после приготовления смесь содержит только 6 фосфорных кислот: орто-, пиро-, триполи-, тетраполи-, пентаполи- и гексаполифосфорную кислоты. Через 6 час. число компонентов уменьшается до 4. Вследствие дальнейшего гидролиза конечным (и единственным) продуктом является ортофосфорная кислота.

Подобные закономерности кинетики процесса гидролиза высокополимерных фосфорных кислот представлены и на рис. 2. Более высокая концентрация общего фосфора в этой исходной смеси (71,5%  $P_2O_5$ ) несколько уменьшила скорость процесса гидролиза полифосфорных кислот.

Кинетические данные гидролиза высокополимерных кислот, определенные методом бумажной хроматографии, приведены в табл. 1. Процесс гидролиза, согласно данным таблицы, в большинстве случаев практически заканчивается через двое суток после выдерживания при-

готовленной смеси  $P_4O_{10}$  с  $H_3PO_4$ . Следует также отметить, что степень полимеризации фосфорных кислот зависит от содержания в смеси общего фосфора, что согласуется с литературными данными [7, 8].

Однако, как об этом свидетельствуют результаты (см. рис. 1, 2 и табл. 1), в состав обнаруженных цепных полифосфорных кислот входят,

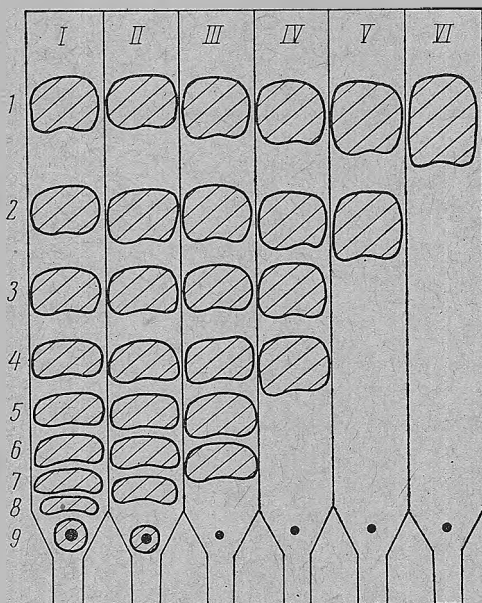


Рис. 1. Одномерная хроматограмма смеси  $H_3PO_4$  с  $P_4O_{10}$  с концентрацией общего фосфора 65,6%  $P_2O_5$ :

I—VI — хроматограммы исходной смеси и смеси после ее выдерживания в течение 1, 5; 3, 0; 6, 0; 24 и 48 час. соответственно.

Фосфорная кислота в виде: 1 — орто-, 2 — пиро-, 3 — триполи-, 4 — тетраполи-, 5 — пентаполи-, 6 — гексаполи-, 7 — гептаполи-, 8 — октаполи- фосфорной кислот, 9 — место нанесения пробы на хроматографическую бумагу (старт).

помимо низкомолекулярных,  $H_7P_5O_{16}$ ,  $H_8P_6O_{19}$ ,  $H_9P_7O_{22}$  и  $H_{10}P_8O_{25}$ . Интенсивная окраска области хроматограммы, близкой к старту, объясняется наличием в свежеприготовленной смеси  $P_4O_{10}$  с  $H_3PO_4$  неразделившихся полифосфорных кислот с числом атомов в цепи более 8—9.

Таким образом, полученные и неоднократно проверенные в данной работе экспериментальные результаты по определению состава полифосфорных кислот, образовавшихся в результате гидролиза  $P_4O_{10}$ , свидетельствуют о большей сложности схемы этого процесса, чем изложенная авторами [9].

Повышение концентрации общего фосфора в приготавливаемой смеси приводило к увеличению в ней числа не только цепных полифосфорных кислот. При помощи метода двухмерной хроматографии присутствие триметафосфорной (кольцевой) кислоты было обнаружено в смеси с концентрацией общего фосфора, равной 83,5%  $P_2O_5$ . Дальнейшее увеличение концентрации фосфора до 86,6%  $P_2O_5$  приводило к появлению не только триметафосфорной, но и тетраметафосфорной кис-

лот (рис. 3). Более высокополимерных кольцевых фосфорных кислот обнаружить не удалось.

Полученные в данной работе результаты приводят к выводу, что предложенная авторами [9] схема гидролиза фосфорного ангидрида,

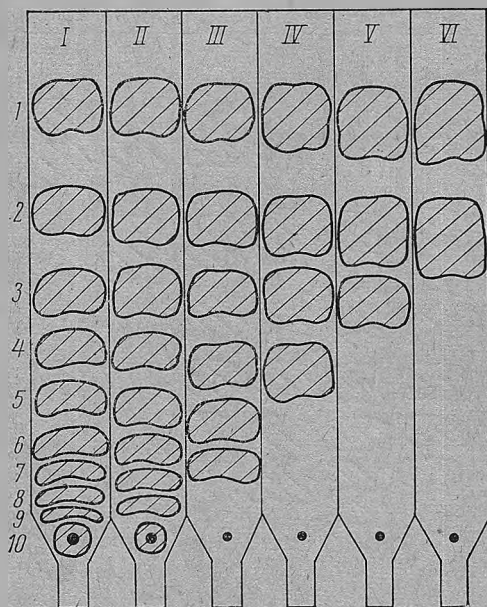


Рис. 2. Одномерная хроматограмма смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  с концентрацией общего фосфора 71,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ :

I—VI — хроматограммы исходной смеси и смеси после ее выдерживания в течение 1, 5; 3, 0; 6, 0; 24 и 48 час. соответственно.

Фосфорная кислота в виде: 1 — орто-, 2 — пиро-, 3 — триполи-, 4 — тетраполи-, 5 — пентаполи-, 6 — гексаполи-, 7 — гептаполи-, 8 — октаполи-, 9 — нонаполифосфорной кислот; 10 — место нанесения пробы на хроматографическую бумагу (старт).

используемая в ряде монографий [2, 7], не соответствует реальному процессу. Эта схема не предусматривает возможности образования в процессе гидролиза  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  цепных полифосфорных кислот с числом атомов в цепи более 4.

Таблица 1

Количество фосфорных кислот в приготовленной смеси  
в зависимости от времени гидролиза

| Концентрация<br>общего<br>фосфора, % | Время, час |          |     |     |    |    |
|--------------------------------------|------------|----------|-----|-----|----|----|
|                                      | 10 мин.    | 1,5 час. | 3,0 | 6,0 | 24 | 48 |
| 65,6                                 | 8          | 8        | 6   | 4   | 2  | 1  |
| 71,5                                 | 8          | 8        | 6   | 4   | 3  | 2  |
| 73,0                                 | 8          | 8        | 6   | 4   | 3  | 3  |
| 75,5                                 | 9          | 9        | 6   | 5   | 4  | 4  |
| 78,4                                 | 9          | 9        | 7   | 6   | 5  | 5  |
| 83,5                                 | 9          | 9        | 8   | 8   | 8  | 8  |
| 86,6                                 | 10         | 10       | 8   | 8   | 8  | 8  |

В качестве одного из возможных вариантов объяснения полученных в настоящей работе экспериментальных данных может служить следующая схема химизма процесса гидролиза  $P_4O_{10}$ . Некоторая часть ультрафосфорной кислоты  $H_2P_4O_{11}$ , образовавшейся при растворении  $P_4O_{10}$  и не успевшей еще в свою очередь подвергнуться гидролизу, полимеризуется с образованием смеси многокольцевых ультрафосфорных кислот. Такими кислотами могут быть 8-атомная  $H_4P_8O_{22}$  и 12-атомная  $H_6P_{12}O_{33}$ . Этому процессу в принципе может способствовать локальный перегрев смеси за счет тепла гидролиза  $P_4O_{10}$ . Последующий гидролиз

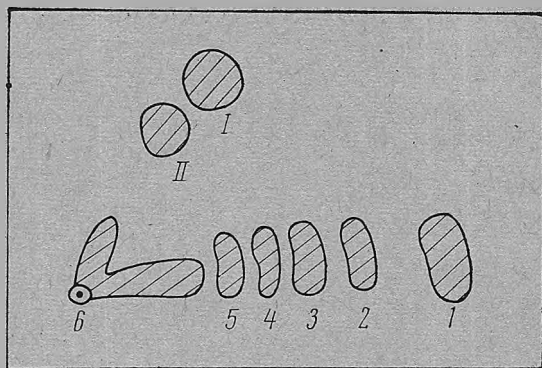


Рис. 3. Двухмерная хроматограмма смеси  $H_3PO_4$  и  $P_4O_{10}$  с содержанием общего фосфора 86,6%. Кольцевые полифосфорные кислоты: I — триметафосфорная, II — тетраметафосфорная. Цепные фосфорные кислоты: 1—5 — орто-, пиро-, триполи-, тетраполи-, пентаполифосфорные кислоты соответственно, 6 — место нанесения пробы на хроматограмму (старт).

ультрафосфорных кислот  $H_2P_4O_{11}$ ,  $H_4P_8O_{22}$  и  $H_6P_{12}O_{33}$  приведет к образованию соответствующих кольцевых полиметафосфорных кислот  $H_4P_4O_{12}$ ,  $H_8P_8O_{24}$  и  $H_{12}P_{12}O_{36}$ . Их дальнейшее гидролитическое разложение обусловит появление цепных (линейных) полифосфорных кислот общей формулы  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ .

Такое дополнение к схеме авторов [9] позволяет объяснить экспериментально определенное в данной работе наличие в продуктах гидролиза  $P_4O_{10}$  цепных полифосфорных кислот с числом атомов фосфора в цепи более 4.

### Выводы

1. С использованием метода бумажной хроматографии изучены кинетические особенности процесса концентрирования ортофосфорной кислоты с помощью фосфорного ангидрида. Отмечено, что смесь полифосфорных кислот, образующаяся при этом, достигает состояния, близкого к равновесному, лишь после 48 час. выдерживания при комнатной температуре.

2. Подтверждено, что при повышении концентрации общего фосфора в такой смеси появляются наряду с цепными и кольцевые полифосфорные кислоты.

3. Предложено дополнение к известной схеме гидролиза фосфорного ангидрида, объясняющее образование в этом процессе цепных полифосфорных кислот с числом атомов фосфора в цепи более 4.

## Литература

- [1] Б. П. Самарин. Сб. Работы Ин-та азотной промышленности, М., 1958, 18. [2] М. Е. Позин. Технология минеральных удобрений. М., 1965, 142. [3] G. E. Rindone, J. L. Rhodes. *J. Am. Cer. Soc.*, **39**, 173 (1956). [4] A. Westman, J. Growther. *J. Am. Cer. Soc.*, **37**, 420 (1954). [5] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Н. В. Борисова. ДАН БССР, **11**, 9, 816 (1967). [6] В. Ваггман. Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения. М., 1957, 165. [7] Ван Везер. Фосфор и его соединения, т. 1. М., 1962, 570, 589. [8] A. L. Huht, P. A. Gartaganis. *Can. J. Chem.*, **34**, 6, 785 (1956). [9] E. Thilo, W. Wiek. *Z. anorg. all. Chem.*, **277**, 27 (1954). [10] R. F. Jameson. *J. Chem. Soc.*, February, 752—759 (1959). [11] Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., 1965, 317. [12] A. E. Westman, A. E. R. Scott. *Nature*, **168**, 780 (1951). [13] J. P. Ebel. *Compt. rend.*, **233**, 415 (1951); *ibid*, **234**, 621 (1952).