

УДК 661.635

С.П.Мартынчик, М.И.Кузьменков, В.В.Печковский

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОФТОРФОСФАТА БАРИЯ
МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

В литературе содержится мало сведений относительно методов исследования и идентификации фторфосфатов.

Метод хроматографии на бумаге может оказаться перспективным при использовании его для идентификации монофторфосфатного аниона в присутствии ортофосфат- и пирофосфат-ионов наряду с другими методами для изучения процессов, протекающих при синтезе различных монофторфосфатов [1-3].

В работе [4] способ получения монофторфосфата бария был изучен с помощью методов термогравиметрии, ИК-спектроско-

пии, рентгенофазового и химического анализов. В настоящей работе проводилось исследование анионного состава образцов, полученных при синтезе монофторфосфата бария в области различных температур с помощью хроматографии на бумаге. В основу была положена методика, разработанная для количественного определения аниона $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ в [5], при которой пятно монофторфосфатного аниона расположено между пятнами орто- и пи-ро-анионов.

Синтез BaPO_3F осуществляли из равномолекулярных количеств BaCO_3 , H_3PO_4 и фторирующего агента (NH_4F либо NH_4HF_2) по способу, описанному в [6]. Полученные образцы переводили в раствор с помощью H^+ -катионита "Дауэкс 50 x 8". Условия растворения: навеска образца $0,2 \pm 0,25$ г, навеска катионита 1 г, количество воды 5 мл, продолжительность перемешивания 30 мин. После перемешивания раствор отфильтровывали от катионита, обрабатывали аммиаком до $\text{pH}=7$, чтобы предупредить возможный гидролиз монофторфосфата, и наносили на хроматограмму. Для анализа в качестве носителя применяли английскую бумагу Ватман-3.

Данные бумажной хроматографии образцов, полученных при термообработке исходной смеси $\text{BaCO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{F}$ при различных температурах, приведены на рис. 1.

В составе исходной смеси, а также продуктов, термообработанных до 250°C , обнаружено присутствие только ортофосфатного аниона. В процессе взаимодействия исходных реагентов в

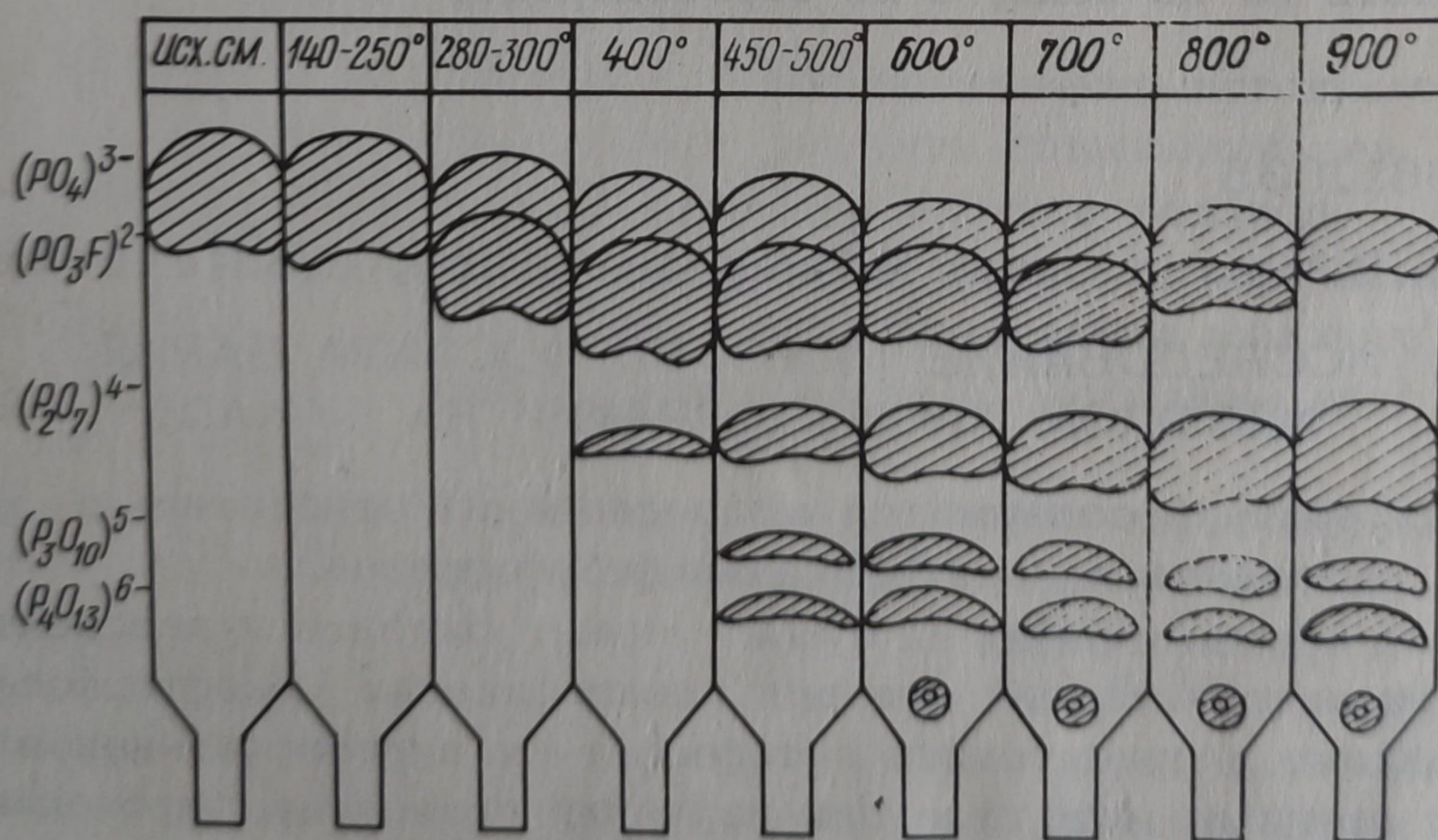


Рис. 1. Хроматограммы образцов, полученных при взаимодействии BaCO_3 , H_3PO_4 и NH_4F при различных температурах.

интервале температур 250–280°С в составе продукта появля –
 ется монофторфосфат-анион $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ (см. рис. 1), коли –
 чество которого растет с ростом температуры за счет сниже –
 ния содержания ортофосфатного аниона, достигая своего макси –
 мального значения при 400°С. Начиная с 450°С, анионный состав
 продукта нагревания усложняется, что подтверждается появ –
 лением на хроматограмме пятна, принадлежащего пирофосфатно –
 му аниону, вследствие протекания реакции гидролиза $\text{BaPO}_3\text{F} +$
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{HF}$.

На хроматограммах образцов, полученных при 500–800°С,
 регистрируются дополнительно следы триполи, тетраполи и мета –
 фосфатных анионов вследствие протекания реакции дегидратации
 избыточного BaHPO_4 , что согласуется с данными работы [7].
 В интервале 500–900°С происходит увеличение содержания пи –
 рофосфата с одновременным уменьшением монофторфосфата,
 вплоть до его полного исчезновения при 900°С.

Как видно из данных рис. 1, состав продуктов термообработ –
 ки указанной смеси, начиная с 400°С, является сложным, а
 следовательно, эта смесь не обеспечивает получения монофтор –
 фосфата бария, чистого в анионном отношении. Проведенный хи –
 мический анализ продукта, синтезированного при 400°С, пока –
 зал, что F-ион находится в дефиците в пересчете на моно –
 фторфосфат, поскольку вода, выделяющаяся из кислоты, способ –
 ствует улетучиванию фтора. Из этого следует, что для полного
 превращения исходных компонентов необходим избыток фтора

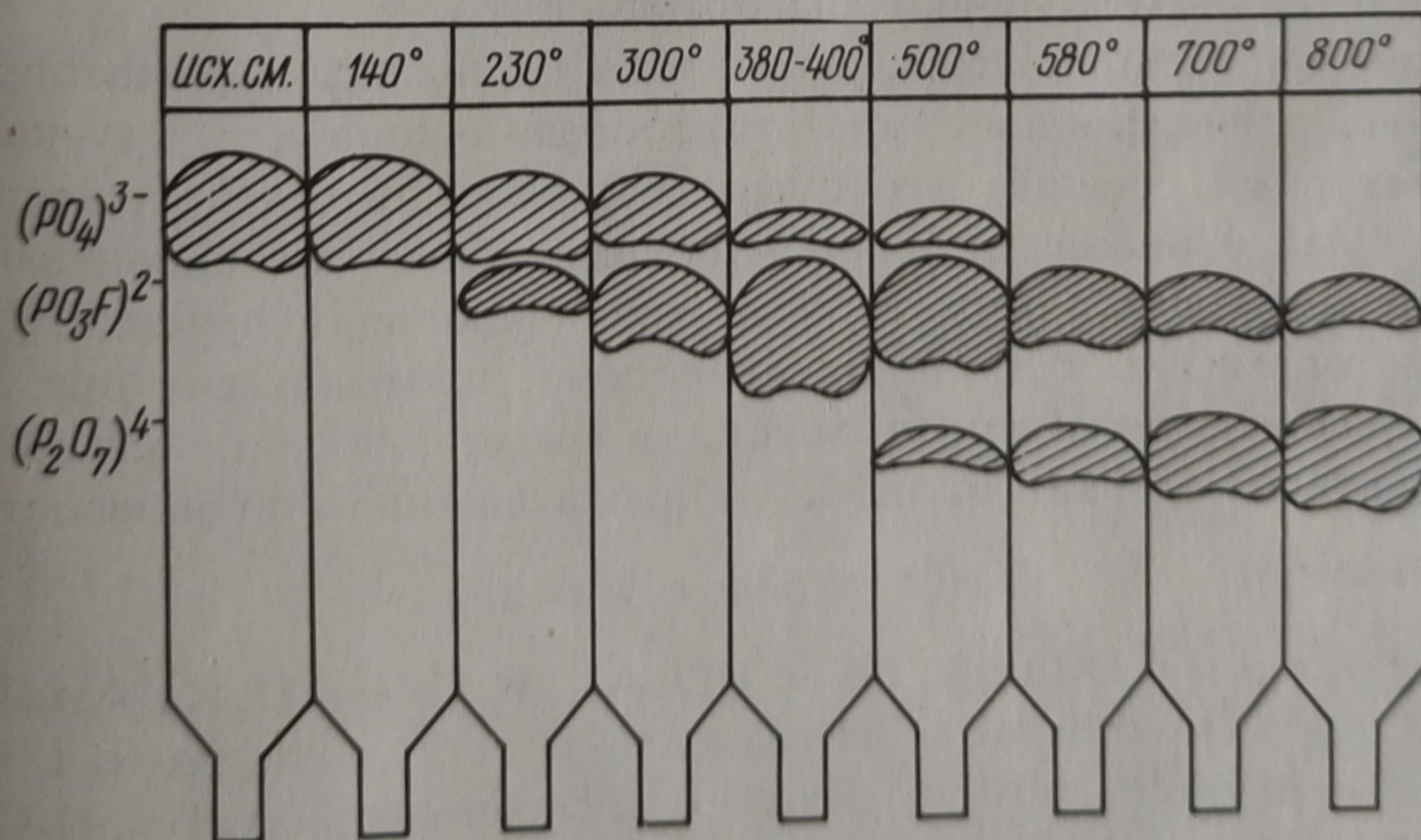


Рис. 2. Хроматограммы образцов, полученных при взаимо –
 действии BaCO_3 , H_3PO_4 и NH_4HF_2 при различных температурах.

сверх стехиометрии. В этой связи наилучшим образом может служить фторсодержащий исходный реагент, более концентрированный по фтору.

На рис. 2 представлены хроматограммы продуктов термообработки смеси BaCO_3 , H_3PO_4 , NH_4HF_2 , которые свидетельствуют о присутствии в составе исследуемых образцов, полученных при температурах $140\text{--}230^\circ\text{C}$, ортофосфат аниона. Монофторфосфатный анион в данной системе образуется при более низкой температуре — 230°C , причем количество его резко возрастает вплоть до 400°C . При этом в образцах одновременно снижается содержание ортофосфата. На хроматограммах продуктов, термообработанных при $380\text{--}480^\circ\text{C}$, присутствуют в основном $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ анион и следы ортофосфата.

Начиная с 500°C , в составе образцов появляется пирофосфат бария; с увеличением температуры количество его возрастает; а свыше 800°C содержание пирофосфатного аниона, по данным бумажной хроматографии, является подавляющим.

Интересен тот факт, что понижение pH раствора образца, наносимого на хроматограмму, до 2–3 вызывает увеличение R_f до исходного значения, что согласуется с данными [1]. Это объясняется, по-видимому, гидролизом $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ в сильноокислой среде.

Оптимальным температурным интервалом для получения BaPO_3F следует считать $350\text{--}400^\circ$, так как при этой температуре основным продуктом является монофторфосфат в смеси с незначительным количеством ортофосфата.

Таким образом, с помощью метода бумажной хроматографии проведена идентификация монофторфосфат-аниона и выявлены температурные границы его существования. Метод хроматографии на бумаге оказался более чувствительным по сравнению с другими методами и может быть рекомендован (наряду с другими методами) для изучения процессов, протекающих при синтезе различных монофторфосфатов, а также для контроля указанных реактивов марки "о. с. ч." в промышленном производстве.

Л и т е р а т у р а

1. Shoerzer D.O., Ursick J.A., Kiser D.K. Analysis of the Interaction Between F, Cl, Br, and I with Orthophosphate Using Paper Chromatography. — I. Chromatogr. Sci. 1972, 10, N2, p. 89.
2. Grunze H., Grunze J. La preparation et les proprietes des fluorophosphates. condenses. — Bull. Soc. chim. France

1968, N 4, p. 1675-1677. 3, Grunze H., Neels J., Grunze J. Salze von Halogenophosphorsäuren. VIII. Darstellung und Eigenschaften oligomerer Difluorophosphate. - Z. anorg. allg. chem., 1973, 400, p. 137. 4. Синтез и исследование монофторфосфата бария / М.И.Кузьменков, В.В.Печковский, С.П.Мартынчик, Т.И.Баранникова. - Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1978, 14, № 3, с. 544. 5. Рокова Н.Г., Ширяк В.В., Ванько С.И. Хроматографический метод определения фосфорной кислоты и ее солей при кислотной переработке апатита (фосфоритов). - Химическая промышленность, 1970, № 5, с. 362. 6. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Мартынчик С.П. Способ получения монофторфосфатов щелочных и щелочноземельных металлов. А. с. 512171 (СССР). - Бюл. изобрет., 1974. 7. Шегров Л.Н. О процессе и продуктах дегидратации BaHPO_4 . - В сб.: Исследования в области неорганической технологии. Л., 1972, с. 92.