

546  
Л 98

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ БССР  
БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С. М. КИРОВА

На правах рукописи

*ЛЮЦКО Владимир Арсентьевич*

**„ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ТРИПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ С СОЛЯМИ АЛЮМИНИЯ,  
ТАЛЛИЯ (I, III), ЖЕЛЕЗА (III) И ТИТАНА (IV)  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА  
ВЫДЕЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ“**

Специальность 02.00.01 «Неорганическая химия»

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Минск, 1977 г.

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени государственном университете имени В. И. Ленина на кафедре общей химии и методики преподавания химии.

Научный руководитель: доцент, кандидат химических наук  
ПРОДАН Л. И.

Официальные оппоненты: член-корреспондент АН УССР, профессор, доктор химических наук  
ШЕКА И. А.

кандидат химических наук  
КОБЕЦ Л. В.

Ведущее предприятие: ордена Ленина институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова АН СССР.

Защита состоится «19» октября 1977 г. в «10» час. на заседании специализированного совета К-497/3 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им. С. М. Кирова.

Адрес: 220630, г. Минск-50, ул. Свердлова, 13-а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им. С. М. Кирова.

Автореферат разослан «14» сентября 1977 г.

Ученый секретарь специализированного совета  
кандидат химических наук

Дзюба Е. Д.

КНХ

**Актуальность работы.** Глубокий интерес, проявляемый к изучению триполифосфатов (ТПФ), обусловлен особыми свойствами соединений этого типа, в частности, триполифосфата натрия и его производных. Благодаря способности к комплексообразованию с многовалентными металлами, ТПФ натрия широко используется для умягчения воды, является одним из обязательных компонентов синтетических моющих средств, входит в состав электролитов для выделения металлов из растворов. Триполифосфаты щелочных и щелочноземельных металлов являются составляющими комплексных удобрений, а ТПФ многовалентных металлов обладают ионообменными и другими ценными свойствами. Кроме того, образование мало-растворимых ТПФ многовалентных металлов рассматривается как эффективный способ удаления ТПФ из сточных вод.

Использование триполифосфатов в указанных выше областях так или иначе связано с применением водных растворов. В то же время взаимодействие ТПФ натрия с солями таких многовалентных металлов как алюминий, таллий, железо и титан систематически не изучено. Таким образом, изучение процессов, протекающих в водных растворах между триполифосфатом натрия и солями многовалентных металлов, связанных с образованием растворимых и малорастворимых соединений, является актуальным и имеет научное и прикладное значение.

**Целью работы являлось:** 1) определить состав и изучить строение растворимых комплексов, образующихся при взаимодействии ТПФ натрия с солями алюминия, таллия (I, III), железа (III) и титана (IV) в водных растворах; 2) выделить в индивидуальном виде и идентифицировать малорастворимые продукты, изучить их термическое разложение на воздухе; 3) установить возможную практическую ценность выделенных продуктов.

Для достижения этих целей были поставлены и решены следующие экспериментальные задачи:

4648ap

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
М. ИЛЛЮСТРАЦИЯ

1) изучено взаимодействие в системах триполифосфат натрия — соединение многовалентного металла — вода методами физико-химического анализа, такими как рефрактометрия, рН-метрия, определение удельной электропроводности и плотности водных растворов. Привлекался также метод растворимости И. В. Тананаева;

2) определены условия образования малорастворимых соединений, установлен их состав с помощью химического анализа и хроматографии на бумаге, а также проведено исследование этих продуктов методами ИК спектроскопии, рентгенографии и дериватографии; определен фазовый состав продуктов термического разложения выделенных соединений;

3) изучены ИК спектры водных растворов ТПФ натрия и его комплексов с указанными металлами с целью выяснения способа координации ТПФ катионами многовалентных металлов и типа образующихся комплексов (внутри- или внешнеферные);

4) изучена каталитическая активность триполифосфатов алюминия и железа в реакции дегидратации вторичных спиртов (циклогексанола);

5) исследованы ионнообменные свойства продуктов взаимодействия ТПФ натрия и тетрахлорида титана.

**Научная новизна работы.** Проведено систематическое исследование взаимодействия триполифосфата натрия с солями алюминия, таллия (I, III), железа (III) и титана (IV) в водных растворах в большом диапазоне концентраций, что позволило установить состав образующихся растворимых и малорастворимых соединений и условия их образования. Впервые синтезированы из водных растворов и идентифицированы средние триполифосфаты алюминия, железа (III), таллия (I) и смешанные триполифосфаты  $\text{Na}_2\text{MPO}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Tl}$  (III). Изучен механизм дегидратации триполифосфатов алюминия и железа. Результаты ИК-спектроскопических исследований протонированных форм триполифосфатного аниона и растворимых комплексов позволили предложить модели строения этих комплексов.

**Практическая ценность работы.** Проведенные исследования показали, что средние триполифосфаты алюминия и железа (III) являются эффективными катализаторами дегидратации вторичных спиртов, в частности, циклогексанола. Один из продуктов взаимодействия триполифосфата и тетрахлорида титана обладает ионнообменными свойствами по отношению

к катионам щелочных металлов и высокой гидролитической устойчивостью.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на III Всесоюзном совещании по фосфатам (Рига, 1971 г.), на VI Всесоюзном совещании по кинетике и механизму реакций в твердом теле (Минск, 1975 г.) и на Всесоюзной конференции по физико-химическому исследованию фосфатов (Минск, 1976 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 работ, получено 2 авторских свидетельства и 1 положительное решение по заявке на изобретение.

**Объем и структура работы.** Материал диссертации изложен на 181 странице, включая 43 рисунка и 21 таблицу. Список литературы содержит 345 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

В первой главе представлен литературный обзор, состоящий из четырех разделов. В первом из них рассмотрены растворимые соединения триполифосфата: комплексообразующая способность ТПФ, комплексообразование ТПФ с алюминием, таллием (I, III), железом (III) и титаном (IV), строение комплексов конденсированных фосфатов и кинетика внутрисферного комплексообразования. Во втором — приведены данные по малорастворимым триполифосфатам алюминия, таллия (I, III), железа (III) и титана (IV). В третьем — анализируются ИК-спектроскопические данные, в основном, в приложении к исследованию водных растворов фосфатов. В четвертом — рассматриваются каталитические и ионообменные свойства фосфатов многовалентных металлов.

Вторая глава посвящена вопросам методики эксперимента.

В третьей главе представлены результаты исследования взаимодействия ТПФ натрия с солями алюминия, таллия (I, III), железа (III) и титана (IV) в водных растворах и продуктов их взаимодействия.

В четвертой главе обсуждается спектроскопическое проявление различных протонированных форм триполифосфатного аниона и его растворимых комплексов. Проводится сравнение ИК спектров комплексов в растворе и соединений в твердом состоянии, имеющих один и тот же стехиометрический состав.

В пятой главе содержатся сведения о возможности практического использования малорастворимых триполифосфатов алюминия, железа (III) и титана (IV).

## Основные методы исследования

Взаимодействие в водных растворах изучено при 25°C с помощью комплекса различных методов физико-химического анализа, включающих определение удельной электропроводности, показателя преломления, плотности и рН для изомолярных серий. В некоторых случаях измерялась удельная электропроводность изотонических серий, показатель преломления изорефрактосерий и применялся метод остаточных концентраций И. В. Тананаева.

Изучение твердых фаз включало использование одномерной восходящей бумажной хроматографии, рентгенографии (ДРОН-1,5, камера РКУ-114), ИК спектроскопии (ИК-спектрофотометр Перкин Элмер-180) и дериватографии (дериватограф ОД-102 системы Паулик и Эрдей).

Строение комплексов в водных растворах изучено методом ИК спектроскопии.

Каталитическая дегидратация циклогексанола изучалась на лабораторной установке с проточной системой и неподвижным слоем катализатора, состав катализата контролировался с помощью газожидкостного хроматографа ЛХМ-7А. Сила кислотных центров катализаторов определялась методом визуальной оценки по изменению окраски индикаторов Гаммета, а концентрация кислотных центров — методом высокочастотного титрования в среде метилэтилкетона (на приборе «Пунгор» ОК-301).

Ионообменные свойства TiP изучались в статических условиях при 25°C методом потенциометрического титрования.

## Основное содержание работы

### *Система триполифосфат натрия — соль алюминия — вода.*

Исследование систем  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{AlCl}_3-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{Al}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}$  методами физико-химического анализа, показало, что характер взаимодействия ТПФ с хлоридом и нитратом алюминия сходен. Особые точки на кривых состав-свойство отвечают соотношениям  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Al}^{3+} = 2 : 1$  (излом),  $1 : 1$  (излом) и  $3 : 5$  (глубокий минимум). Увеличение концентрации растворов от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л не меняет положения этих точек. При достижении концентрации  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л в смеси состава  $3 : 5$  наблюдается образование белого хлопьевидного осадка, а на кривых состав-свойство при данном соот-

ношении минимумы становятся более глубокими. Область выпадения осадка невелика и приходится на интервал 30—40 мол. % ТПФ. В тех же условиях растворы смесей состава 2 : 1 и 1 : 1 остаются гомогенными и им отвечают характерные изломы.

Хотя Франкенталь указывал на способность ТПФ связывать алюминий в комплексы, состав их  $(P_3O_{10}^{5-} : Al^{3+} = 2 : 1$  и  $1 : 1)$  экспериментально установлен впервые. Эти комплексы протонированы. Их состав можно представить следующим образом:  $[Al(H_nP_3O_{10})_2]^{7-2n}$  и  $[AlH_nP_3O_{10}]^{2-n}$ . Данные рН-метрии показывают, что в отличие от соединения 2 : 1 степень протонирования комплекса 1 : 1 с увеличением концентрации растворов возрастает.

Малорастворимое соединение, образованию которого на кривых удельной электропроводности, показателя, преломления и плотности отвечают глубокие минимумы при соотношении 3 : 5, представляет собой среднюю соль  $Al_5(P_3O_{10})_3 \cdot 24 H_2O$ . Она рентгеноаморфна.

По данным физико-химического анализа комплекс состава 1 : 1 менее диссоциирован в сравнении с соединением 2 : 1. Его удалось выделить из раствора высаливанием этиловым спиртом в виде рентгеноаморфной смешанной соли состава  $Na_2AlP_3O_{10} \cdot 6,5 H_2O$ . Оба вышеуказанные соединения алюминия выделены из водного раствора и идентифицированы впервые.

### ***Система триполифосфат натрия — соль железа (III) — вода.***

Характер взаимодействия в системе  $Na_5P_3O_{10} - Fe(NO_3)_3 - H_2O$  во многом напоминает системы с солями алюминия. Результаты физико-химических исследований (интервал концентраций  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$  моль/л) показывают, что здесь имеет место образование соединений того же состава:  $P_3O_{10}^{5-} : Fe^{3+} = 2 : 1$ ,  $1 : 1$  и  $3 : 5$ . Первые два представляют собой растворимые протонированные комплексы, образование которых констатировано многими другими авторами. Из полученных результатов исследований удельной электропроводности и рН изомолярных серий следует, что комплекс состава 1 : 1 слабо диссоциирован и степень протонирования его с увеличением концентрации растворов растет, в то время как комплекса 2 : 1 — уменьшается.

Как и в системе с алюминием, соединение 3 : 5 представля-

ет собой малорастворимую среднюю соль состава  $\text{Fe}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ . Однако, растворимость его значительно ниже — образование белого с сероватым оттенком осадка наблюдается в растворах начиная с концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Гетерогенная область с увеличением концентрации расширяется. На возможность образования этого соединения указывал еще Бобтельский, но до сих пор оно не было выделено и идентифицировано.

Смешанная соль состава  $\text{Na}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  получена высаливанием. В отличие от кристаллического продукта аналогичного состава, полученного Ивуаром ионным обменом из ферритриполифосфорной кислоты, данное соединение рентгеноаморфно. Ранее в литературе оно описано не было.

### ***Система триполифосфат натрия — соль таллия (III) — вода.***

Система  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{TlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$  значительно отличается от рассмотренных ранее. В интервале изменения концентраций  $5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$  моль/л растворы смесей при любых соотношениях компонентов остаются гомогенными. Данные физико-химических исследований показывают, что в системе образуются три растворимых соединения состава  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Tl}^{3+} = 2 : 1, 1 : 1$  и  $1 : 4$ , причем последнее весьма слабо диссоциировано.

Была предпринята попытка выделить соединения  $1 : 1$  и  $1 : 4$  высаливанием из раствора. При высаливании соединения  $1 : 4$  этиловым спиртом получено тяжелое маслообразное вещество белого цвета. Анализ показал, что оно имеет переменный состав и содержит орто-, пиро- и триполифосфатные анионы.

Соединение  $1 : 1$  удалось получить в виде смешанной соли состава  $\text{Na}_2\text{TlP}_3\text{O}_{10} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ . Она рентгеноаморфна и заметно растворима в избытке высаливающего агента.

Сравнение характера взаимодействий ТПФ с солями Al, Ga, In, Fe (III) показывает, что в избытке последних во всех случаях образуются средние аморфные малорастворимые триполифосфаты типа  $\text{M}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , тогда как с Tl (III) такое соединение не образуется. В ряду смешанных триполифосфатов состава  $\text{Na}_2\text{MP}_3\text{O}_{10} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  соль таллия обладает наибольшей растворимостью. Причиной своеобразия триполифосфатов таллия (III) является природа катиона. По-видимому, вследствие увеличения радиуса, ион  $\text{Tl}^{3+}$  образует связи



с большей долей ионного характера, чем алюминий, галлий, индий и железо (III).

### ***Система триполифосфат натрия — соль таллия (I) — вода.***

При исследовании систем  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{Ti}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{CH}_3\text{COOTl}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{TlOH}-\text{H}_2\text{O}$ , как и в случае с Tl (III), не происходит образования осадков даже при концентрации компонентов  $2,5 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Особые точки (изломы) на кривых состав-свойство отвечают соотношениям  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Tl}^+ = 2 : 1$  и  $1 : 5$ . Недавно Федоренко методом растворимости было получено экспериментальное подтверждение тому, что в растворе образуется комплекс состава  $[\text{Tl}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2]^{9-}$ , а также  $[\text{TlP}_3\text{O}_{10}]^{4-}$ . Образование последнего в нашем случае на кривых состав-свойство не проявилось.

Соединение 1 : 5 выделено высаливанием из раствора в виде бесцветных призматических кристаллов средней соли состава  $\text{Tl}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , по своим свойствам напоминающей триполифосфаты щелочных металлов и серебра. Образование растворимого комплекса состава 2 : 1 и соединения 1 : 5 констатировано впервые.

### ***Система триполифосфат натрия — соль титана (IV) — вода.***

Система  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{TiCl}_4-\text{H}_2\text{O}$  изучена по изменению удельной электропроводности, показателя преломления, плотности и pH изомолярных серий в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-3}-2 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Исходный раствор тетраоксида титана готовился на 4 н. соляной кислоте с тем, чтобы при его разбавлении катион находился в нем в виде мономерных положительно заряженных форм. Полученные результаты свидетельствуют об образовании в области избытка ТПФ растворимого комплекса состава  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Ti}^{4+} = 2 : 1$ . В области избытка тетраоксида титана также обнаруживается сильное взаимодействие — в осадок выпадают малорастворимые продукты, а на кривых показателя преломления и плотности наблюдается глубокий минимум, положение которого меняется с концентрацией. В интервале концентраций  $2,5-5 \cdot 10^{-2}$  моль/л минимум отвечает соотношению  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Ti}^{4+} = 2 : 5$ , а для растворов с концентрацией  $1-2 \cdot 10^{-1}$  моль/л — соотношению 1 : 2.

На основании этих данных сделано предположение, что в системе образуется два малорастворимых соединения, и что

одно из них (состава 1 : 2) более растворимо, чем 2 : 5. Чтобы проверить это предположение, система была изучена с помощью метода остаточных концентраций И. В. Тананаева. Прибавление ТПФ натрия к раствору тетраоксида титана приводит к образованию осадка. При этом концентрация титана в маточном растворе резко уменьшается, а триполифосфат практически количественно переходит в осадок. Результаты анализа показали, что в интервале с  $n=0,2-0,4$  (где  $n = \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/\text{TiCl}_4$ ) образуется соединение состава 2 : 5. В интервале с  $n=0,4-0,5$  остаточная концентрация титана остается минимальной, а содержание ТПФ незначительно возрастает. Этот промежуток отвечает образованию фаз переменного состава. В следующем интервале соотношений ( $n=0,5-0,575$ ) растворимость несколько возрастает, но состав твердой фазы остается постоянным, равным 1 : 2. Таким образом, данные физико-химического анализа и метода растворимости хорошо согласуются. В системе действительно образуются два соединения, причем ПР осадка состава 2 : 5  $\sim 1 \cdot 10^{-24}$ , в то время, как для 1 : 2 оно равно  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ .

Выделить индивидуальные соединения в сухом виде, однако, не удалось. Хотя в свежесозданных образцах по данным бумажной хроматографии анион находится практически только в виде триполифосфата, при старении на воздухе триполифосфаты титана подвергаются поликонденсации с одновременной деградацией. По анионному составу они представляют собой смесь орто-, пиро- и полифосфатов с длиной цепи  $> 6$ . Состав воздушно-сухих продуктов, выделенных из смеси 2 : 5, отвечает соотношению  $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 1,72 : 1,00 : 4,74$ , а из смеси 1 : 2 —  $\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 0,39 : 1,45 : 1,00 : 4,80$ .

### Изучение твердых фаз

При исследовании соединений  $\text{Al}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10} \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{TiP}_3\text{O}_{10} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ti}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  методом бумажной хроматографии установлено, что все они представляют собой триполифосфаты. Из них только средняя соль таллия (I) содержит примеси в виде орто- и пирофосфата (до 8%).

Как показал рентгенофазовый анализ, кристаллическим веществом является  $\text{Ti}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , остальные соединения — рентгеноаморфны.

Все малорастворимые продукты изучены методом ИК спектроскопии. В работе приводятся колебательные спектры выде-

ленных соединений и их дейтерозамещенных форм, снятые в интервале 4000—400 см<sup>-1</sup>. Для всех триполифосфатов в области валентных колебаний оксигидрильных группировок характерно наличие двух перекрывающихся широких полос при 3430 и ~ 3250 (п.) см<sup>-1</sup>. Первая из них относится к  $\nu$  OH и, вероятно, является результирующей нескольких  $\nu$  OH, принадлежащих O—H связям молекул воды, по-разному взаимодействующих с окружением, а вторая — к обертому деформационных колебаний молекул воды. Плечо при ~ 2400 см<sup>-1</sup> относится к составному тону  $\delta$  H<sub>2</sub>O + L H<sub>2</sub>O, а полоса в области 1650—1630—к  $\delta$  H<sub>2</sub>O. Отнесение валентных колебаний фосфатных анионов дано в таблице.

Т а б л и ц а

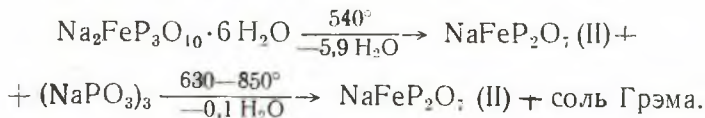
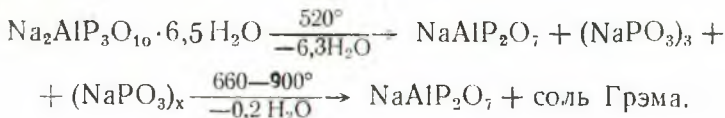
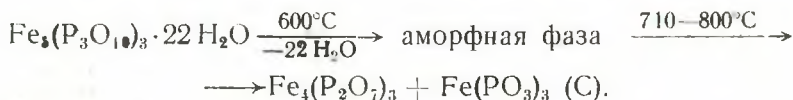
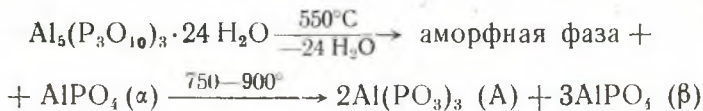
Частоты максимумов поглощения в ИК спектрах малорастворимых соединений

Отнесе- ние	Al <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> · ·24 H <sub>2</sub> O	Fe <sub>3</sub> (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> · ·22 H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> AlP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · ·6,5 H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> FeP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · ·6 H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> TiP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> · ·4,5 H <sub>2</sub> O
$\delta$ PO <sub>3</sub>	460 п.	430 п.	450 с.		
$\delta$ PO <sub>2</sub>	500 с.				
$\delta$ PO <sub>3</sub>	520 п.	517 ср.	522 с.	515 с.	515 с.
$\nu_s$ POP	600 п.	560 ср.	620 п.	600 п.	?
$\nu_{as}$ POP	{ 735 п.	730 п.	730 сл.	721 сл.	?
$\nu_s$ PO <sub>3</sub>	{ 770 сл.	760 сл.	770 сл.	768 сл.	760 сл.
	942 с.	928 с.	911 с.	909 с.	895 с.
			{ 992 ср.	988 с.	972 с.
			{ 1055 п.	1055 п.	1035 п.
$\nu_{as}$ PO <sub>3</sub>	1175 о.с.	1108 о.с.	{ 1115 о.с.	1087 о.с.	1075 о.с.
			{ 1170 о.с.	1166 с.	1165 п.
$\nu_{as}$ PO <sub>2</sub>	1230 п.	1200 п.	1240 п.	1245 с.	1250 с.

Дериватографическое исследование твердых фаз проводилось в комплексе с использованием бумажной хроматографии, рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Обезвоживание средних триполифосфатов алюминия и железа происходит однотипно. В области 100—200°C на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект, связанный с удалением большей части молекул воды. При этом триполифосфаты разрушаются с образованием орто- и пирофосфата. Полное удаление воды наступает при достижении температуры 500—600°C. Продукты дегидратации остаются рентгеноаморфными, а анионный состав их усложняется: на хроматограмме появляются пятна фосфатных анионов с числом  $p$  в цепи > 4. Конечные продукты термического разложения соли алюминия представ-

ляют собой смесь кристаллических орто- ( $\text{AlPO}_4 - \beta$ ) и тетраметафосфата ( $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ ), а соли железа — кристаллических пиро- ( $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ) и полифосфата с длинной цепью ( $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ ).

Характер термических превращений смешанных триполифосфатов алюминия и железа также очень сходен. Обезвоживание происходит ступенчато, о чем говорят несколько эндозффектов на кривых ДТА, и сопровождается сначала деградацией, а затем и поликонденсацией кислых промежуточных продуктов. Кристаллизация аморфных веществ наступает с полным обезвоживанием и приводит к образованию пирофосфата типа  $\text{NaAlP}_2\text{O}_7$  и триметафосфата натрия ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>3</sub>. В случае алюминия образуется также соль Курроля. Дальнейшее нагревание приводит к плавлению метафосфатов и превращению их в соль Грэма. Схематически фазовые превращения, протекающие при термообработке триполифосфатов алюминия и железа, можно представить следующим образом:



Смешанный триполифосфат таллия  $\text{Na}_2\text{TlP}_3\text{O}_{10} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$  при нагревании теряет воду в несколько стадий, однако полное обезвоживание, которое наступает при  $570^\circ\text{C}$ , не сопровождается кристаллизацией продукта. Вещество начинает плавиться (охлажденный плав имеет сложный анионный состав), а при дальнейшем нагревании безводный остаток постепенно разлагается.

## ИК-спектроскопическое исследование строения растворимых триполифосфатных комплексов алюминия, таллия, железа и титана

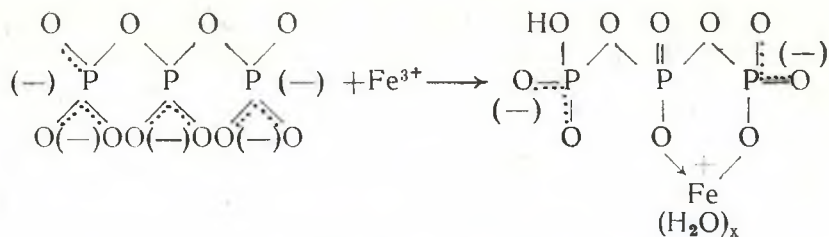
В водном растворе ТПФ натрия при  $\text{pH} < 8,5$  могут преобладать те или иные протонированные формы ТПФ-аниона. Например, в интервале  $\text{pH} 5,5-2,0$  существуют, главным образом, формы  $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ , образование которых можно представить схемой:



С присоединением протона к концевой группе  $-\text{PO}_3^{2-}$  симметрия ее становится ниже, чем  $\text{C}_{3v}$ . При этом возникают два новых структурных элемента  $\text{P}-\text{O}(\text{H})$  и  $\text{PO}_2$ , причем порядок связи  $\text{P}-\text{O}$  первого будет значительно меньше порядка двух других связей  $\text{P}-\text{O}$ . Результатом протонирования является изменение спектра свободного лиганда. Исчезает интенсивное поглощение при  $1115 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{PO}_3$ ) и появляются полосы, принадлежащие новым структурным элементам. Поглощение в области  $1234$  и  $945 \text{ см}^{-1}$  относится, соответственно, к деформационным колебаниям гидроксилы группы  $\text{PO}-\text{H}$  ( $\delta \text{PO}-\text{H}$ ) и к растяжению  $\text{P}-\text{O}(\text{H})$  связи ( $\nu \text{P}-\text{O}(\text{H})$ ), а поглощение при  $1172$  и  $1071 \text{ см}^{-1}$  связано с валентными симметричными и асимметричными колебаниями  $\text{PO}_2$  группы. В отличие от срединной группы, валентные колебания группы  $\text{PO}_2$  на конце цепочки обозначаются как  $\nu^*$ . Влияние протонирования на ИК спектр ТПФ-иона изучено в интервале  $\text{pH} 10-2,4$ . Записан также спектр поглощения ТПФ натрия в тяжелой воде при  $\text{pD} = 10,2$ .

Влияние координации лиганда ионом металла на ИК спектр изучено на примере растворимых комплексов состава  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Tl}^{3+}, \text{Ti}^{4+} = 2 : 1$  и  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Tl}^{3+} = 1 : 1$ . С присоединением катиона металла ИК спектр ТПФ-иона меняется подобно тому, что наблюдается при протонировании. Например, для комплексов с железом состава  $2 : 1$ , образование которого сопровождается понижением  $\text{pH}$  до  $6,6$ , в спектре вместо поглощения около  $1115 \text{ см}^{-1}$  появляются новые полосы при  $1166$  и  $1072 \text{ см}^{-1}$ . Колебания с частотами  $1166$  и  $1072 \text{ см}^{-1}$  отнесены, соответственно, к  $\nu_{\text{as}}^* \text{PO}_2$  и  $\nu_{\text{s}}^* \text{PO}_2$ . В высокочастотной области спектра присутст-





Аналогичные исследования, проведенные для комплексов ТПФ с катионами других металлов, показали, что все они являются внутрисферными и, за исключением соединений таллия (III), протонированными. Предложены схемы их строения.

Проведено сравнение ИК спектров растворов комплексов состава  $P_3O_{10}^{5-} : M^{3+} = 1 : 1$  и твердых смешанных триполифосфатов того же стехиометрического состава  $Na_2MP_3O_{10} \cdot nH_2O$ , где  $M = Al, Fe$ , в области  $1300-700 \text{ см}^{-1}$ . Установлено, что способ координации лиганда металлом при переходе комплекса из жидкого в твердое состояние не меняется.

#### Изучение каталитических и ионообменных свойств некоторых малорастворимых продуктов

Каталитические свойства средних триполифосфатов алюминия и железа изучены на реакции дегидратации циклогексанола. Катализатор на основе алюминиевой соли начинает проявлять заметную активность при температуре выше  $200^\circ\text{C}$ . Наибольшая степень превращения непердельного спирта в циклогексен ( $\sim 94\%$ ) достигается при температуре  $260^\circ\text{C}$ . Селективность составляет  $100\%$ . Для достижения тех же параметров феррифосфатному катализатору необходима температура в  $180^\circ\text{C}$ . Оба катализатора регенерируются воздухом при  $350-400^\circ\text{C}$ , восстанавливая свои каталитические свойства. Для обоих продуктов определены удельная поверхность, коэффициент на раскалывание клином, а также сила и концентрация кислотных центров. Сила кислотных центров определена визуальным методом по изменению окраски индикаторов Гаммета, а концентрация — методом высокочастотного титрования в неводной среде.

Ионообменные свойства продукта взаимодействия ТПФ и  $TiCl_4$  состава  $Na_2O : TiO_2 : P_2O_5 : H_2O = 0,39 : 1,45 : 1,00 : 4,80$  изучены в статических условиях при  $25^\circ\text{C}$  для систем  $0,1 \text{ н. HCl} - MCl, MCl - MOH$ , где  $M = Na, K, Rb$ . Результаты исследова-

дования показывают, что TiP является полифункциональным ионообменником, обладающим высокой гидролитической устойчивостью и обменной емкостью  $\sim 5 \frac{\text{мг-экв}}{\text{г}}$ . В интервале pH 1,17—8,5, например, степень гидролиза минимальна и составляет 0,5—0,6%. Максимальная величина степени гидролиза не превышает 5%.

## ВЫВОДЫ

1. С помощью различных методов физико-химического анализа в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л изучено взаимодействие в системах:  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{AlCl}_3$ ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )— $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{TiCl}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ ( $\text{CH}_3\text{COOTi}$ ,  $\text{TiOH}$ )— $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{TiCl}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что на основании полученных данных можно судить об образовании как растворимых, так и малорастворимых триполифосфатов алюминия, таллия, железа и титана.

2. Установлено, что в изученных системах образуются растворимые комплексы состава:  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Al}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) = 2 : 1, 1 : 1;  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Ti}^{3+}$  = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 4;  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Ti}^{4+}$  = 2 : 1, 1 : 5;  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Ti}^{4+}$  = 2 : 1 и малорастворимые соединения состава:  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Al}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) = 3 : 5;  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{Ti}^{4+}$  = 1 : 2 и 2 : 5.

3. Методом остаточных концентраций изучено образование малорастворимых соединений в системе  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{TiCl}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Результаты физико-химического анализа и метода растворимости для данной системы хорошо согласуются.

4. Выделены в индивидуальном виде и изучены с помощью химического анализа, бумажной хроматографии, ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа триполифосфаты состава:  $\text{Al}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10} \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{TiP}_3\text{O}_{10} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что выделяющиеся из раствора триполифосфаты титана (IV) в процессе старения до воздушно-сухого состояния превращаются в смесь орто-, пиро- и полифосфатов. Их состав отвечает соотношениям:  $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 1,72 : 1,00 : 4,74$  и  $\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 0,39 : 1,45 : 1,00 : 4,80$ .

5. В результате исследования термического разложения малорастворимых продуктов на воздухе при атмосферном давлении и в интервале температур 25—900°C с использованием дериватографии, бумажной хроматографии, ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа установлен состав промежу-



точных продуктов прокаливания. Предложены схемы фазовых превращений, протекающих при термообработке триполифосфатов алюминия и железа (III).

6. Проведено ИК-спектроскопическое исследование протонированных форм триполифосфатного аниона и растворимых комплексов ТПФ с катионами алюминия, таллия (III), железа (III), и титана (IV). Показано, что все эти металлы образуют с триполифосфатом комплексы внутрисферного типа. Соединения состава  $P_3O_{10}^{5-} : M^{3+} = 2 : 1$  и  $1 : 1$  отличаются по способу координации катиона металла с цепочкой ТПФ аниона. Предложены модели строения комплексов.

7. Изучены каталитические свойства средних триполифосфатов алюминия и железа в реакции дегидратации циклогексанола. Найдены величины удельной поверхности, кислотности и концентрации кислотных центров катализаторов. Определены оптимальные температурные режимы работы и регенерации катализаторов. Как триполифосфат алюминия, так и триполифосфат железа проявляют селективность в реакции получения циклогексена, равную 100%, при выходе его выше 90%.

8. Установлено, что один из продуктов взаимодействия ТПФ и  $TiCl_4$  обладает ионообменными свойствами по отношению к катионам металлов. Его способность к ионному обмену изучена для систем  $HCl-MCl$ ,  $MCl-MOH$ , где  $M=Na, K, Rb$ . Показано, что ионит является полифункциональным, имеет обменную емкость порядка  $5 \frac{мг-экв}{г}$  и высокую гидролитическую устойчивость. Он хорошо регенерируется и способен к многократному использованию.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Н. Ф. Ермоленко, Л. И. Продан, Н. В. Бакунович, В. А. Люцко. О триполифосфатах ТI (I). Неорган. материалы, 7, № 8, 1363—1365 (1971).

2. Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко, В. А. Люцко. Исследование взаимодействия триполифосфата натрия с солями алюминия в водных растворах. В сб.: Тезисы докладов на III Всесоюзном совещании по фосфатам. Рига, «Зинатне», 1971, стр. 383; Неорган. материалы, 7 № 9, 1669 (1971).

3. В. А. Люцко, Н. Ф. Ермоленко, Л. И. Продан. Физико-химическое исследование системы триполифосфат натрия — соль алюминия — вода. ЖНХ, 20, в. 5, 1410—1414 (1975).

4. В. А. Люцко, Л. Я. Мостовая, Л. И. Продан. Катализатор для де-

гидратации вторичных спиртов. Авторское свидетельство № 472681, «Бюллетень изобретений», 1975, № 21.

5. В. А. Люцко, И. А. Павлова, Л. И. Продан. Исследование состава триполифосфатов трехвалентного железа. ДАН БССР, 19, № 9, 819—822 (1975).

6. В. А. Люцко, Л. И. Продан. О продуктах термообработки среднего триполифосфата алюминия. В сб. Тезисы докладов на VI Всесоюзном совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Минск, БГУ, 1975, стр. 106—107.

7. В. А. Люцко, Л. И. Продан. ИК спектроскопическое исследование триполифосфатных комплексов трехвалентного железа. Ж. прикл. спектроскопии, 25, в. 3, 455—460 (1976).

8. В. А. Люцко, Л. И. Продан. О взаимодействии триполифосфата натрия с тетрахлоридом титана в водном растворе. В сб. Тезисы докладов на IV Всесоюзной конференции по физико-химическому исследованию фосфатов. Минск, 1976, стр. 183—184.

9. В. А. Люцко, Л. Я. Мостовая, Л. И. Продан. Катализатор для гидратации циклогексанола. Авторское свидетельство № 535957, «Бюллетень изобретений», 1976, № 43.

10. В. А. Люцко, Л. И. Продан, В. Ф. Тикавый. Способ получения ионообменника на основе полифосфатов четырехвалентных металлов. Положительное решение по Заявке № 2148547/26 от 6.08.1976.

Основное содержание работы доложено на III Всесоюзном совещании по фосфатам, Рига, 1971 г.; на VI Всесоюзном совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле, Минск, 1975 г.; на IV Всесоюзной конференции по физико-химическому исследованию фосфатов, Минск, 1976 г.

АТ 24635. Подп. к печ. 8/IX-77 г. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Объем печ. л. 1.  
Тираж 100. Заказ 1651. Бесплатно.

Тип. БГУ, г. Минск, Красноармейская, 6.