

УДК 541.124.16 + 546.185

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Е. А. ПРОДАН, академик АН БССР М. М. ПАВЛЮЧЕНКО, Л. А. ЛЕСНИКОВИЧ

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ $\text{Na}_4\text{HPR}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Механохимическая активация твердых тел привлекает внимание в связи с возможностью ее использования для решения проблемы низкотемпературного синтеза конденсированных фосфатов. Такой синтез наиболее легко осуществим при воздействии механических сил на кислые соли, в которых имеются достаточно подвижные протоны, необходимые для протекания реакции конденсации при относительно низких температурах. Действительно, как показали Араи и Аоки (¹), длительное дробление кристаллов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур от комнатной до 90°С сопровождается частичным превращением ортофосфата в пирофосфат.

Кроме ортофосфата, подвергнутого механической обработке, для осуществления низкотемпературной конденсации могут быть использованы осколки, образующиеся в результате разрыва связей P—O—P под действием механических сил на низкомолекулярные фосфаты, в частности, на

Таблица 1

Изменение анионного состава кристаллов $\text{Na}_4\text{HPR}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$
в процессе сухого измельчения

Продолжи- тельность измельчения, час	Содержание фосфора, вес. %			
	орто- фосфат	пиро- фосфат	триполи- фосфат	более конденса- рованные полифосфаты
0	0,3	3,6	96,1	0
0,5	0,8	6,0	93,2	0
1	1,1	7,1	91,8	0
3	3,2	11,6	85,2	0
6	4,8	10,2	85,0	0
10	3,6	10,1	83,7	2,6
16	8,9	13,8	75,8	1,5
20	2,7	15,7	75,7	5,9
30	6,9	18,4	66,5	8,2
35	7,5	26,8	57,0	8,7

триполифосфаты. С целью проверки этой возможности нами исследованы топохимические реакции, протекающие при сухом измельчении кристаллов моногидрата кислого тетранатрийтриполифосфата $\text{Na}_4\text{HPR}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В результате механохимической деструкции триполифосфатных цепочек образуются активные протонированные ионы орто- и пирофосфата, которые могут рекомбинировать с образованием триполифосфата и более конденсированных фосфатов.

Сухое измельчение производили в шаровой вибрационной мельнице при комнатной температуре по описанной (²) методике. Через определенные промежутки времени от начала измельчения отбирали пробы, которые подвергали рентгенофазовому, дисперсионному, термогравиметрическому и хроматографическому анализу и использовали для получения спектров инфракрасного поглощения. Объектом исследования служили ромбовидные кристаллы $\text{Na}_4\text{HPR}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученные по Крэтчфильду с соавторами (³).

Результаты хроматографического анализа на бумаге марки С с использованием кислого растворителя Эбеля приведены в табл. 1. Они показывают, что сухое измельчение кислой соли, в отличие от ранее изученного ⁽²⁾ измельчения средней соли, действительно сопровождается механохимической конденсацией с образованием более высокополимерных линейных фосфатов, зоны которых располагаются на хроматограммах между точкой старта и зоной триполифосфата. Продукты конденсации появляются через 6 час. после начала измельчения, их содержание в образцах постепенно возрастает с увеличением длительности механической обработки. Одновременно наблюдается уменьшение содержания триполифосфата в образцах.

По данным рентгенофазового анализа (дифрактометр УРС-50 ИМ, излучение $\text{Cu } K_{\alpha}$), образующиеся продукты конденсации вместе с продуктами

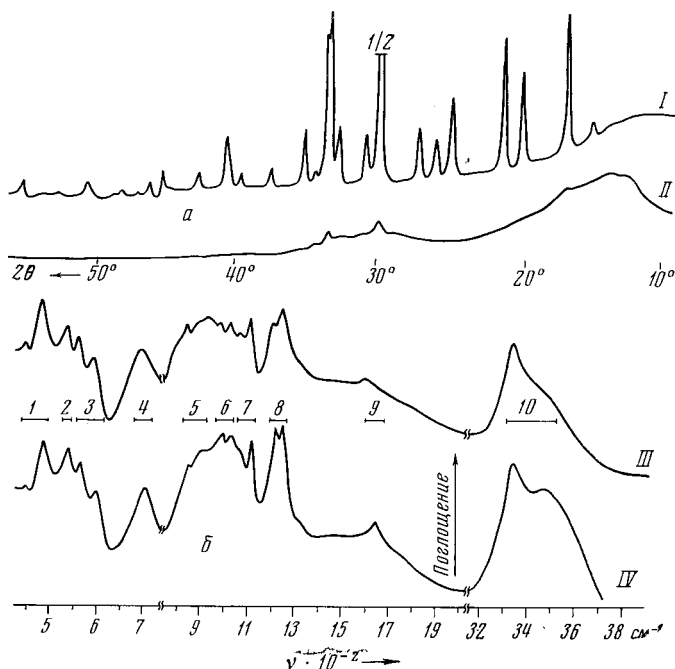


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и инфракрасные спектры (б) образцов $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, измельченных в течение разных промежутков времени: I — 0,5 час.; II — 35 час.; III — 0 час.; IV — 20 час (1 — $\delta_s\text{PO}_3$; 2 — $\delta_s\text{PO}_2$; 3 — $\delta_{as}\text{PO}_3$; 4 — $\nu_s\text{POR}$; 5 — $\nu_{as}\text{POR}$; 6 — $\nu_s\text{PO}_3$; 7 — $\nu_{as}\text{PO}_3 + \nu_s\text{PO}_2$; 8 — $\nu_{as}\text{PO}_2$; 9 — $\delta\text{H}_2\text{O}$; 10 — νOH)

механохимической деструкции триполифосфата находятся в рентгеноаморфном состоянии. Остаток исходного кристаллогидрата также обнаруживает тенденцию к переходу в рентгеноаморфное состояние главным образом из-за искажения его кристаллической решетки, вызванного воздействием механических сил. По мере измельчения вещества, как видно из рис. 1а, интенсивность дифракционных линий исходной фазы уменьшается, в то же время появления дифракционных линий новых кристаллических фаз не наблюдается.

Процессы аморфизации вещества и его механического превращения при измельчении до 20 час. в меньшей степени отражаются на спектрах инфракрасного поглощения (спектрометр UR-20, методика таблеток из хлористого калия), по крайней мере в области колебаний фосфатных групп (рис. 1б). Например, в области деформационных колебаний групп PO_3 и PO_2 полосы инфракрасного поглощения практически не меняются после 20-часового измельчения, а в области валентных колебаний тех же групп

заметно лишь изменение отношения между интенсивностями отдельных полос. Более существенны изменения в случае полос поглощения, связанных с колебаниями молекул воды (усиление полосы 1650 см^{-1} , появление полосы 3380 см^{-1}), что объясняется изменением содержания воды в образцах.

Образцы, содержащие продукты механохимической конденсации, отличаются от остальных образцов повышенной гигроскопичностью и низкой скоростью растворения в воде. Так, образец, измельченный в течение 35 час., имеет вид слипшихся комков и с трудом переводится в раствор, что усложняет проведение хроматографического анализа.

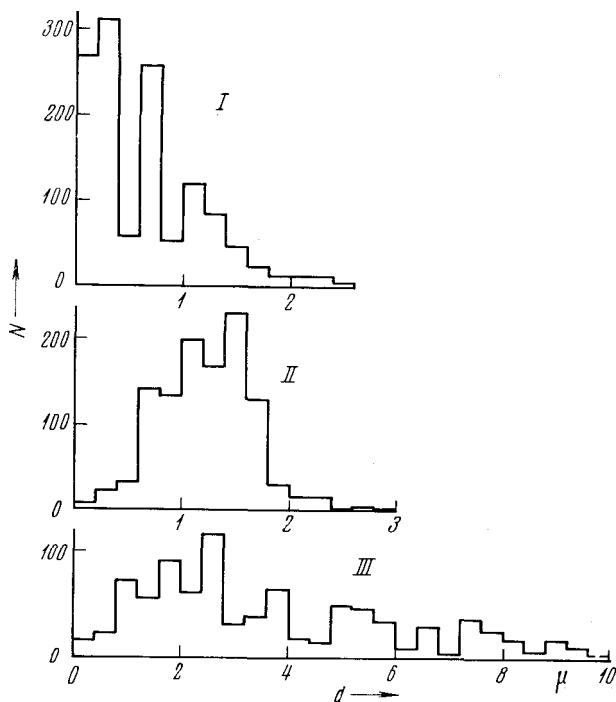


Рис. 2. Распределение частиц по размерам на различных стадиях измельчения $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: I — 35 час.; II — 0,5 час.; III — 0 час. (N — число частиц размера d)

Об увеличении содержания воды в образцах по мере накопления продуктов механохимической конденсации свидетельствуют результаты термогравиметрических исследований. Образцы, измельченные в течение 5—6 час., содержат 8,45—8,55% H_2O , что близко к содержанию воды в исходном кристаллогидрате (8,23—8,41% H_2O). С увеличением длительности измельчения до 10 и 35 час. содержание воды возрастает соответственно до 8,95 и 13,25%. Этот эффект следует приписать в основном поглощению паров воды продуктами механохимической конденсации, а также продуктами механохимической деструкции триполифосфата.

При выполнении термогравиметрических опытов было замечено, что измельчение оказывает влияние и на состав продуктов, образующихся при термической дегидратации вещества. В образцах $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, измельченных в течение 10 и 35 час. и нагретых в вакууме до 430° со скоростью 2 град/мин, обнаружены различные кристаллические фазы: в первом случае найдены $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (форма II) и $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, во втором — кроме этих двух фаз еще и форма II соли Маддреля. Очевидно, скорость кристаллизации последнего соединения находится в зависимости от содержания продуктов механохимической конденсации в образцах, подвергаемых термической обработке.

Полученные нами результаты позволяют оценить возможность применения сухого измельчения $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в качестве аналитической операции. Из приведенных на рис. 2 гистограмм, построенных по данным микроскопического дисперсионного анализа, следует, что наиболее существенное изменение размера кристаллов происходит на ранних стадиях измельчения, когда еще не наблюдается глубоких механохимических превращений вещества. Измельчение в течение 0,5 час. вызывает уменьшение размера основной массы частиц от 1—10 до 0,3—2,3 м. Увеличение длительности измельчения до 35 час приводит к уменьшению размера частиц до 0,2—1,7 м. Таким образом, непродолжительное измельчение $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, не сопровождающееся заметными механомеханическими эффектами, позволяет достичь степени дисперсности, требуемой при проведении исследований порошкообразных веществ методами количественного рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии.

Образование протонированных ионов орто- и пирофосфата возможно при сухом измельчении кристаллогидратов не только кислых, но и средних солей триполифосфорной кислоты. Это означает, что механохимическая конденсация, выявленная нами на примере $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, может проявляться при сухом измельчении кристаллогидратов средних и двойных триполифосфатов, особенно если они обладают высокой чувствительностью к воздействию механических сил.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
7 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Y. Arai, S. Aoki, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **71**, 1407 (1968).
- ² Е. А. Продан, М. М. Павлюченко и др., Докл. АН БССР, **14**, 526 (1970).
- ³ M. M. Crutchfield, C. F. Callis, E. F. Kaelble, Inorg. Chem., **1**, 389 (1962).