

УДК 541.124.16+546.185

ХИМИЯ

Е. А. ПРОДАН, академик АН БССР М. М. ПАВЛЮЧЕНКО,  
Г. В. ПЕСЛЯК, В. А. СОТНИКОВА-ЮЖИК

# МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАТА ТРИПОЛИФОСФАТА ТАЛЛИЯ

Изучение механохимического разложения кристаллогидратов триполифосфатов натрия <sup>(1)</sup> и ряда переходных металлов <sup>(2)</sup> показало, что существует определенная связь между скоростью их механохимического превращения, с одной стороны, и скоростью термических процессов деградации и дегидратации, с другой стороны. Для кристаллогидратов, обладающих относительно высокой термической устойчивостью, характерна и высокая устойчивость против действия механических сил.

Гидратированный триполифосфат одновалентного таллия интересен в том отношении, что он отличается от большинства указанных кристаллогидратов более низкой скоростью термической дегидратации, но более высокой скоростью деградации. Он сравнительно легко распадается на орто- и пирофосфат при хранении, однако теряет воду лишь при нагревании до температур 200—350° С. Если судить по скорости термической дегидратации, то это вещество должно обладать высокой механохимической стабильностью, тогда как по данным деградации следует ожидать его низкой механохимической стабильности. Возникает естественный вопрос, будет ли в случае этого вещества соблюдаться корреляция между механохимическими и термическими процессами, а если будет, то между какими из них.

Для выяснения этого вопроса мы изучили механохимическое разложение гидрата триполифосфата таллия в процессе его сухого измельчения на воздухе при температуре  $20 \pm 2^\circ$  по описанной <sup>(4)</sup> методике. Применялся образец гидратированной соли, полученной нейтрализацией триполифосфорной кислоты гидроокисью таллия <sup>(3)</sup>. По данным химического анализа образец содержит 7,20% Р и 2,15% Н<sub>2</sub>О, что близко к величинам 7,14% Р и 2,08% Н<sub>2</sub>О, соответствующим формуле  $Tl_3P_3O_{10} \cdot 1,5H_2O$ . Методом хроматографии на бумаге найдено, что образец содержит 92,9% фосфора в виде триполифосфата и 7,1% фосфора в виде пирофосфата. Других фосфатов не обнаружено. Образец представляет собой порошкообразное вещество, основная масса частиц которого имеет размер 1—2 м.

В процессе сухого измельчения образца происходит сравнительно быстрая деградация триполифосфата до орто- и пирофосфата (табл. 1). Так, за 130 мин. измельчения содержание фосфора в виде триполифосфата уменьшается в образце от 92,8 до 61,0%, а за 1620 мин. измельчения — до 27,6%. По скорости механохимической деградации гидратированный триполифосфат таллия превосходит наименее стабильные из ранее изу-

Таблица 1  
Изменение состава гидратированного триполифосфата таллия в процессе сухого измельчения

| Длительность<br>измельчения,<br>мин. | Содержание фосфора, вес. % |            |                    |
|--------------------------------------|----------------------------|------------|--------------------|
|                                      | ортофосфат                 | пирофосфат | триполи-<br>фосфат |
| 0                                    | 0                          | 7,2        | 92,8               |
| 130                                  | 0                          | 39,0       | 61,0               |
| 1005                                 | 19,1                       | 50,0       | 30,9               |
| 1620                                 | 8,9                        | 63,5       | 27,6               |

ченных кристаллогидратов триполифосфатов, в частности, додекагидрат тринатрийтриполифосфата цинка, в котором содержание фосфора в виде триполифосфата уменьшается до 62,6% за 900 мин. измельчения.

В то же время для изученного образца характерна сравнительно низкая скорость механохимической аморфизации. Если при измельчении до-

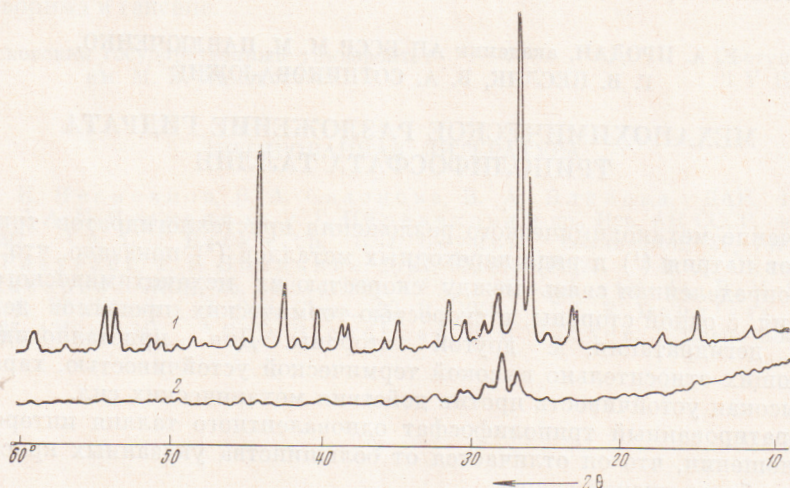


Рис. 1. Рентгенограммы гидратированного триполифосфата таллия (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ): 1 — исходного образца; 2 — образца, измельченного в течение 30 час

декагидратов тринатрийтриполифосфатов марганца и цинка переход вещества в рентгеноаморфное состояние завершается практически за 10—15 час., то в нашем случае после измельчения образца в течение 30 час. на рентгенограммах еще заметны наиболее интенсивные дифракционные линии исходного вещества (см. рис. 1). В этом отношении гид-

Таблица 2

Изменение состава гидратированного триполифосфата таллия по мере его хранения

| Длительность хранения, сутки | Содержание фосфора, вес. % |            |               |
|------------------------------|----------------------------|------------|---------------|
|                              | ортофосфат                 | пирофосфат | триполифосфат |
| 197                          | 0                          | 32,0       | 68,0          |
| 268                          | 10,3                       | 25,9       | 63,8          |
| 489                          | 22,2                       | 28,8       | 49,0          |

ратированный триполифосфат таллия напоминает гексагидрат пентанатрийтриполифосфата, для которого также характерна низкая скорость перехода в рентгеноаморфное состояние в процессе измельчения.

Как и в случае гексагидрата, молярное отношение пирофосфата к ортофосфату в продуктах механохимиче-

ского разложения триполифосфата таллия превышает единицу. Это означает, что реакция деградации протекает по сложной схеме и не ограничивается простым разрывом одной или двух мостиковых связей  $\text{P—O—P}$  в цепочке триполифосфатного иона. Наряду с разрывом происходит образование новых связей, притом преимущественно между ортофосфатными группами, что объясняет появление избыточного пирофосфата в продуктах реакции.

Высокая скорость деградации триполифосфата таллия под действием механических сил согласуется с его склонностью к распаду при хранении. В табл. 2 приведены данные хроматографического анализа на бумаге, показывающие изменение состава образца по мере его хранения в закрытом бюксе при комнатной температуре. Как видно, после хранения образца в течение 197 суток содержание фосфора в виде триполифосфата уменьши-

лось до 68,0%, а после 489 суток — до 49,0%. Одновременно с уменьшением содержания триполифосфата в образце заметно изменение молярного отношения пирофосфата к ортофосфату, которое постепенно уменьшается и опускается ниже единицы. Очевидно, в процессе хранения образца, наряду с разрушением триполифосфата происходит и частичное разрушение пирофосфата.

Таким образом, полученные нами результаты указывают на существование корреляции лишь между вполне определенными механохимическими и термическими процессами. Высокая скорость механохимической дегидратации гидратированного триполифосфата таллия соответствует его склонности к разрушению при хранении. С другой стороны, наблюдается аналогия между низкой скоростью перехода вещества в рентгеноаморфное состояние в результате воздействия механических сил и низкой скоростью термической дегидратации.

Необходимо подчеркнуть, что взаимосвязь между механохимическими и термическими процессами может быть различной в зависимости от характера приложенного механического воздействия. Об этом свидетельствуют данные Верещагина и соавторов (<sup>4</sup>) по разложению окислов при действии высокого давления с одновременным приложением напряжения сдвига. Так, если скорость вращения наковален Бриджмена, использовавшихся при изучении разложения окислов, уменьшить с 0,1 до 0,03 оборота в 1 мин., то реакция разложения окиси ртути на кислород и ртуть практически прекращается, несмотря на приложенное высокое давление. В связи с этим следует оговориться, что полученные нами данные относятся к распространенному способу измельчения в шаровой вибрационной мельнице.

Сопоставление воздействия на твердые тела механических сил различного характера позволит глубже проникнуть в механизм механохимических реакций и более полно раскрыть их связь с соответствующими реакциями термического разложения.

Выражаем благодарность Л. И. Продан и Н. В. Бакунович за предоставленный образец триполифосфата таллия и Ю. Г. Зонову за помощь, оказанную при получении рентгенограмм.

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук БССР  
Минск

Поступило  
12 IV 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. А. Продан, М. М. Павлюченко и др., Докл. АН БССР, 14, 526 (1970).  
<sup>2</sup> Ю. Г. Зонов, Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, Докл. АН БССР, 14, 719 (1970). <sup>3</sup> Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко, Триполифосфаты и их применение, Минск, 1969, стр. 314. <sup>4</sup> Л. Ф. Верещагин, Е. В. Зубова и др., ДАН, 196, 817 (1971).