

УДК 661.635.64

ХИМИЯ

Академик С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, Л. В. КУБАСОВА, М. Л. КОЗЬМИНА,
Т. Л. РОСЛАЯ

ГЕКСА- И ОКТАМЕТАФОСФАТЫ АММОНИЯ

Исследование циклических фосфатов аммония представляет интерес в связи с быстро растущим значением химии и технологии конденсированных фосфатов, как высококонцентрированных удобрений, моющих средств, антипиренов и других продуктов (1). До настоящего времени в литературе описаны только три- и тетраметафосфаты аммония. Данное исследование посвящено синтезу и изучению некоторых свойств гекса- и октаметафосфатов аммония (2-5).

Исходными веществами для синтеза гекса- и октаметафосфатов аммония служили соответствующие циклические фосфаты натрия, полученные по методикам (6,7), и по составу и свойствам полностью соответствующие ранее описанным в литературе.

Применяя ионный обмен на смоле Амберлит IR-120(H⁺) при 1-3°С (размер колонки — 300×25 мм) из натриевых гекса- и октаметафосфатов (3-4% растворы) были получены растворы соответствующих циклических кислот. Кривые потенциометрического титрования 0,3% растворов полученных кислот 0,1 N раствором NaOH фиксируют один резкий скачок в области pH от 4 до 8, т. е. фосфат-анионы титруются как сильные кислоты (в отличие от фосфат-анионов полифосфорных кислот, имеющих два скачка — при pH 5-6 и 7-8). Осторожная аммонизация газообразным аммиаком полученных кислот до pH 9 позволила получить растворы, содержащие достаточное количество гекса- и

октаметафосфатов аммония в смеси с полифосфатами. Выделение аммонийных фосфатов из растворов проводили избытком метанола с последующими многократными перекристаллизациями до полного удаления полифосфат-анионов. Выход 20% от теоретического.

На хроматограммах, полученных с применением разбавленного растворителя по Пфеленгу (8), гекса- и октаметафосфаты аммония проявляются в виде пятен с R_f , равными 0,25 и 0,18 соответственно (рис. 1). На двумерных хроматограммах расположение пятен соответствует фосфат-анионам кольцевого строения. Я.м.р.-спектры растворов метафосфатов аммония показали острые пики с химическими сдвигами 22,5 и 23,1 м.д. в отношении 85% H₃PO₄ соответственно для гекса- и октаметафосфатов аммония, причем они остались полностью разрешенными и на я.м.р.-спектре раствора, состоящего из смеси три-, тетра-, гекса- и октаметафосфатов аммония. Следовательно, химические сдвиги гекса- и октаметафосфатов аммония согласуются с данными для фосфатных колец обычной формулы (PO₃)_n⁻ⁿ, где n отлично от 3 и 4.

И.к.-спектры синтезированных соединений, снятых на спектрографе UR-20 имеют некоторые отличия от и.к.-спектров три- и тетраметафосфа-

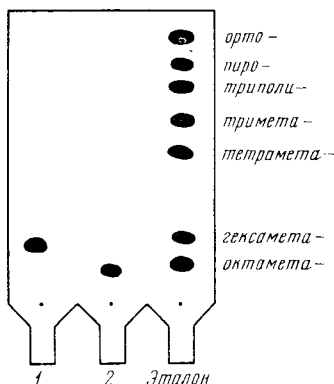


Рис. 1. Хроматограммы гекса- (1) и октаметафосфатов (2) аммония

Таблица 1

Значения частот в колебательных спектрах метафосфатов

$(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$ *	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (°)	$(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ *	$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ (°)	$(\text{NH}_4)_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_8\text{P}_8\text{O}_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Характер колебаний
530 о.с. 645 сл.		530 о.с.ш.		555 с.ш. 610 сл.ш.	530 с.	} γPO_2 δPO_2 , $\nu_s\text{POP}$
680 сл.	686 с.	700 сл.ш.		690 сл.ш.		
750 ср. 770 сл. 985 о.с.ш.	757 ср. 773 ср. 980 о.с.ш.	745 ср. 810 сл. 980 о.с.ш.	710 ср. 794 сл. 991 о.с.ш.	775 сл. 805 ср. 955 о.с.	725 сл. 775 сл. 925 о.с.ш.	} $\nu_s\text{POP}$ $\nu_{as}\text{POP}$
1100 о.с.	1101 ср. 1120 с.	1075 о.с.ш. 1110 ср.	1037 о.с.ш. 1125 о.с.	1025 о.с. 1080 с. 1125 с.	1035 о.с. 1080 с. 1125 о.с.ш.	
1155 ср. 1260 сл. 1290 о.с.ш.	1162 с. 1260 с. 1298 о.с. 1314 с.	1155 о.с.ш. 1250 с. 1275 с. 1295 с.	1173 о.с.ш. 1270 с. 1283 с. 1306 с.	1155 о.с.ш. 1265 о.с.ш.	1140 ср. 1275 о.с.ш.	} $\nu_s\text{PO}_2$ $\nu_{as}\text{PO}_2$
1400 о.с.		1400 о.с.		1400 о.с. 1642 с.ш. 3440 ср.	1400 о.с. 1649 сл.ш. 3445 ср.	

* $(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$ и $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ синтезированы нами.

Обозначения: с.— сильная, сл.— слабая, ср.— средняя, о.с.— очень сильная, ш.— широкая.

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа гекса- и октаметафосфатов аммония

$(\text{NH}_4)_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$					$(\text{NH}_4)_8\text{P}_8\text{O}_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$					$(\text{NH}_4)_8\text{P}_8\text{O}_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
$I, \%$	$d, \text{Å}$	$1/d^2 \cdot 10^4$		hkl	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$1/d^2 \cdot 10^4$		hkl	$I, \%$	$d, \text{Å}$
		эксп	расч						эксп	расч			
100	6,56	232	231	101	30	11,19	20	2,400	1736	1742	213	45	3,900
10	4,99	402			40	9,51	40	2,381	1765	1763	302	20	3,732
80	4,46	503	504	110	100	6,63	50	2,229	2012	2016	220	35	3,714
10	4,20	567	567	003, 111	75	5,87	20	2,192	2081	2078	221, 303	35	3,509
60	3,86	672	672	200	20	5,59	80	2,142	2184	2184	310	30	3,471
40	3,28	927	924	202	30	5,12	80	2,110	2246	2246	311	15	3,450
60	3,06	1071	1071	113	20	4,97	30	2,026	2434	2435	312	15	3,434
10	3,02	1094			65	4,75	40	1,969	2579	2582	223	40	3,333
20	2,919	1174	1176	210, 104	40	4,562	30	1,906	2751	2749	401, 313	10	3,287
70	2,843	1234	1239	203	40	4,498	30	1,769	3196	3192	320	5	3,097
90	2,645	1429	1427	212	30	4,279	30	1,706	3436	3442	322	25	3,076
40	2,576	1507	1511	300	5	4,199	20	1,685	3522	3528	410	20	3,045
30	2,520	1575	1574	301	5	4,103	20	1,668	3594	3591	411	15	3,011
10	2,503	1596			15	4,026	30	1,632	3757	3757	323	10	2,979

Таблица 3

Данные химического анализа (вес.%) синтезированных метафосфатов аммония

Синтезированные метафосфаты	P_2O_5		N		NH_3		H_2O		$R = \frac{(\text{NH}_4)_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} \text{ (мол. отн.)}$
	анал.	теор.	анал.	теор.	анал.	теор.	анал.	теор.	
$(\text{NH}_4)_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$	70,6	71,0	14,4	14,0	17,5	17,0	11,9	12,0	1,0
$(\text{NH}_4)_8\text{P}_8\text{O}_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	68,6	68,5	13,8	13,5	16,8	16,4	14,6	15,1	1,0

тов, что связано с увеличением угла ($-P-O-P-$)-связи по мере возрастания степени конденсации (табл. 1). Рентгенограммы были сняты по способу Гинье — Ленна в четырехкадровой камере-монокроматоре с $CuK_{\alpha 1}$ (табл. 2). Порошковая диаграмма гексаметафосфата аммония была проиндиферирована по методу Липсона — $a=b=8,92 \text{ \AA}$, $c=12,59 \text{ \AA}$, $Z=2$, $\rho_{\text{эксп}}=1,80$, $\rho_{\text{теор}}=2,02$.

Результаты химического анализа (табл. 3) и физико-химических исследований дают основание считать, что синтезированы моногидрат гекса- $(NH_4)_6P_6O_{18} \cdot H_2O$ и тригидрат октаметафосфата аммония $(NH_4)_8P_8O_{24} \cdot 3H_2O$.

Гидролиз гекса- и октаметафосфатов аммония изучался при pH 4, 7, 10 и температурах 0, 25, 60° С. Было установлено, что гекса- и октаметафосфат-анионы не претерпевают изменений при этих условиях в течение длительного времени.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Вольфкович, ЖПХ, т. 45, № 11, 2361 (1972). ² R. V. Coates, G. B. Woodward, J. Chem. Soc., 1964, 1780. ³ H. Grunze, E. Thilo, Zs. anorg. u. allgem. Chem., v. 281, 284 (1955). ⁴ J. C. Grenier, A. Durif, Rev. chem. mineral., v. 9, 351 (1972). ⁵ Z. T. Wakefield, S. E. Allen, J. E. MacCullough, J. Agr. Food. Chem., v. 19, 99 (1971). ⁶ E. G. Griffith, R. L. Buxton, Inorg. Chem., v. 4, 549 (1965). ⁷ У. Шульке, Н. Н. Чудилова, Неорганические материалы, т. 10, № 9, 1697 (1974). ⁸ O. Pfengle, Zs. anal. Chem., v. 158, 81 (1957). ⁹ D. E. Corbridge, E. J. Lowe, J. Chem. Soc., 1954, 493.