



УКРАЇНА

(19) UA (11) 53963 (13) A

(51) 7 C01B25/37, B01J23/28

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 18-МОЛІБДО-2-ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) 2002032509

(22) 29 03 2002

(24) 17 02 2003

(46) 17 02 2003, Бюл. № 2, 2003 р.

(72) Трохименко Ольга Митрофанівна

(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА(57) Спосіб одержання 18-молібдо-2-фосфатної
кислоти, що включає підкислення соляною кисло-
тою суміші водних розчинів молібдату натрію та

ортофосфорної кислоти та кристалізацію гетеропо-
лікісноти при випаровуванні розчинника, який
відрізняється тим, що утворений при підкисненні
до рН 1÷2,5 гетерополікіснотний комплекс перемішуванням
протягом 60-90 хв сорбують пінополіуретаном на
основі простих ефірів при співвідношенні мас сор-
бенту і фосфору (V) 240÷280 з наступною де-
сорбцією комплексу ацетоном, що містить 2÷5 %
води

Винахід належить до неорганічної хімії, зокре-
ма, до способів одержання гетерополікіснот, і
може бути використаний науково-дослідними ла-
бораторіями для синтезу та дослідження каталіза-
торів на основі гетерополікіснотних комплексів [1,2]

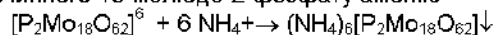
Відомі способи одержання 18-молібдо-2-
фосфатної кислоти [3] двостадійні і складаються зі
стадії синтезу її солей та наступної стадії виділе-
ння вільної кислоти екстракцією [4] або іонним об-
міном [5]

До недоліків відомих способів одержання 18-
молібдо-2-фосфатної кислоти необхідно віднести

- двостадійність,
- низький вихід продукту

Найближчим до пропонуваного способу за
технічною суттю та результатами, що досягають-
ся, є спосіб [6] екстракційного одержання 18-
молібдо-2-фосфатної кислоти з її амонійної солі за
допомогою діетилового ефіру. Для одержання
амонійної солі 18-молібдо-2-фосфатної кислоти
суміш водних розчинів молібдату натрію і ортофо-
сфорної кислоти підкислюють соляною кислотою.
Утворений жовтий розчин кип'ятять протягом 8 год
з оберненим холодильником, спостерігаючи пере-
біг такої хімічної реакції

$2\text{HPO}_4^{2-} + 18\text{HMoO}_4 + 16\text{H}^+ \leftrightarrow [\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-} + 18\text{H}_2\text{O}$
Розчин охолоджують і додають хлорид
амонію. З часом випадають жовті кристали мало-
розчинного 18-молібдо-2-фосфату амонію



Вільну шестиосновну 18-молібдо-2-фосфатну

кислоту складу $\text{H}_6[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ одержують з її
амонійної солі екстракцією діетиловим ефіром

До недоліків відомого способу одержання 18-
молібдо-2-фосфатної кислоти можна віднести

- низький вихід продукту,
- двостадійність,
- тривалість

В основу винаходу поставлено задачу підви-
щення виходу 18-молібдо-2-фосфатної кислоти
при уникненні проміжної стадії одержання її амо-
нійної солі та зменшенні тривалості синтезу в спо-
соби одержання 18-молібдо-2-фосфатної кислоти.
Це досягається шляхом сорбції твердою речови-
ною 18-молібдо-2-фосфатної кислоти з підкисле-
ної до певного значення рН суміші водних розчинів
складових компонентів, її десорбції органічним
розчинником з певним вмістом води та кристаліза-
ції при випаровуванні розчинника, що забезпечує
вихід 70% за фосфором (V) при синтезі в одну
стадію і його тривалості ~3 год. Поставлена зада-
ча вирішується тим, що в способі одержання 18-
молібдо-2-фосфатної кислоти водний розчин мо-
лібдату натрію і ортофосфорної кислоти підкис-
люють соляною кислотою до рН 1÷2,5 утворений
гетерополікіснотний комплекс при перемішуванні протягом
60÷90хв сорбують пінополіуретаном на основі
простих ефірів при співвідношенні мас сорбенту та
фосфору (V) 240÷280 з наступною десорбцією
комплексу ацетоном, що містить 2÷5% води

Відмінними ознаками способу, що заявляєть-

(13) A

(11) 53963

(19) UA

ся, є підкислення суміші водних розчинів молібдату натрію і ортофосфорної кислоти до pH 1±2,5, сорбція 18-молібдо-2-фосфатної кислоти при перемішуванні протягом 60±90хв пінополіуретаном на основі простих ефірів при співвідношенні мас сорбенту та фосфору (V) 240±280, десорбція ацетоном, що містить 2±5% води

В основу пропонованого способу одержання 18-молібдо-2-фосфатної кислоти покладено виявлений ефект сорбції на пінополіуретані з підкислених водних розчинів молібдату натрію і ортофосфорної кислоти, що є сумішшю молібдофосфатів з різним співвідношенням компонентів, 18-молібдо-2-фосфатної кислоти

$2\text{HPO}_4^{2-} + 18\text{HMoO}_4 + 22\text{H}^+ + \text{ППУ} \downarrow \rightarrow \text{ППУ} \cdot \text{H}_8[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \downarrow + 18\text{H}_2\text{O}$, де ППУ – матриця сорбенту, та її десорбції ацетоном з певним вмістом води

Інтервал кислотності, що заявляється, забезпечує утворення у водних розчинах суміші молібдофосфатів певного складу внаслідок взаємодії у кислому середовищі молібдат- і ортофосфат-іонів

Час контакту сорбенту і водного розчину при перемішуванні суміші забезпечує кількісну сорбцію 18-молібдо-2-фосфатної кислоти

Інтервал співвідношення мас пінополіуретану і фосфору (V), що заявляється, забезпечує кількісну сорбцію 18-молібдо-2-фосфатної кислоти без зайвих витрат сорбенту

Вміст води в ацетоні забезпечує кількісну десорбцію з поверхні пінополіуретану 18-молібдо-2-фосфатної кислоти

Необхідно відзначити, що лише при використанні як сорбенту пінополіуретану на основі простих ефірів досягається високий вихід продукту. При використанні пінополіуретанів на основі складних ефірів для досягнення високого виходу продукту необхідне збільшення наважки сорбенту приблизно удвічі, оскільки ємність такого сорбенту за 18-молібдо-2-фосфатною кислотою удвічі нижча

Таким чином, сукупність суттєвих ознак запропонованого способу є достатньою для забезпечуваного винаходом технічного результату вихід 18-молібдо-2-фосфатної кислоти складає 70% при одностадійності синтезу та його тривалості близько 3 год

Спосіб реалізується наступним чином. Розчиняють у 100см³ води 31г молібдату натрію $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, додають 0,84см³ розбавленої (1 100) ортофосфорної кислоти (0,17моль/дм³), підкислюють соляною кислотою (1 1) до pH 1±2,5 і вносять у одержаний розчин 1±1,5г пінополіуретану на основі простих ефірів ($m_{\text{сорбенту}} : m_{\text{P(V)}} = 240 \pm 280$). Натискають на шматочки сорбенту для видавлення пухирців повітря і суміш перемішують протягом 60-90хв. Шматочки сорбенту виймають з розчину, промивають двома-трьома порціями дистильованої води, просушують між аркушами фільтрувального паперу і вносять в ацетон, що містить 2-5% води. Витискають з сорбенту пухирці повітря і перемішують протягом 3-5хв. Сорбент виймають, витискаючи з нього розчин, і відкидають, а десорбат залишають упарюватися на повітрі до початку кристалізації кислоти

Вихід становить 0,3г, тобто ~70% (табл., приклади 1-18)

Приклад конкретного синтезу. Розчиняють у 100см³ води 31г молібдату натрію $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, додають 0,84см³ розбавленої (1 100) ортофосфорної кислоти (0,17моль/дм³), суміш підкислюють соляною кислотою (1 1) до pH 2 і вносять у одержаний розчин 1г пінополіуретану марки 5-30 ($m_{\text{сорбенту}} : m_{\text{P(V)}} = 240$). Натискають на шматочки сорбенту скляною паличкою з розплющеним кінчиком для видавлення з них пухирців повітря і суміш перемішують магнітною мішалкою протягом 80хв. Шматочки сорбенту виймають з розчину, промивають двома порціями дистильованої води, просушують між аркушами фільтрувального паперу і вносять в ацетон, що містить 3% води. Знову натискають на сорбент для видавлення пухирців повітря і перемішують протягом 3-5хв. Сорбент виймають, витискаючи з нього розчин, і відкидають, а десорбат залишають упарюватися на повітрі до початку кристалізації кислоти. Вихід становить 0,28г, тобто 70% (табл., приклад 3)

Параметри способу, що заявляються підкислення суміші розчинів молібдат- і ортофосфат-іонів до pH 1±2,5, сорбція протягом 60±90хв пінополіуретаном на основі простих ефірів при співвідношенні мас пінополіуретану та фосфору (V) 240±280, десорбція – ацетоном, що містить 2±5% води вибрано з умов, що забезпечують утворення у водному розчині молібдофосфатів, з якого практично кількісно сорбується пінополіуретаном та десорбується ацетоном з певним вмістом води 18-молібдо-2-фосфатна кислота, що дозволяє досягти високого виходу продукту, одностадійності синтезу і його експресності (табл., приклади 1-18)

При замежовому підвищенні pH водного розчину до 3,0, при збереженні всіх інших параметрів у заявлюваних інтервалах, відбувається різке зменшення виходу молібдофосфатів у водному розчині внаслідок їх лужної деструкції з утворенням складових аніонів, що знижує вихід 18-молібдо-2-фосфатної кислоти до 35%, (табл., приклад 19). При замежовому зниженні pH водного розчину до 0,5, при збереженні всіх інших параметрів у заявлюваних інтервалах, зменшення виходу 18-молібдо-2-фосфатної кислоти до 40%, (табл., приклад 20) відбувається внаслідок кислотної деструкції молібдофосфатів у водному розчині з утворення оксокатіонів молібдену (VI) та ортофосфату

Замежове зменшення часу контакту сорбенту з водним розчином до 30хв, при збереженні всіх інших параметрів у заявлюваних інтервалах, призводить до зменшення виходу 18-молібдо-2-фосфатної кислоти до 50% внаслідок її неповної сорбції на пінополіуретані (табл., приклад 21). Замежове збільшення часу контакту фаз зберігає високий вихід 18-молібдо-2-фосфатної кислоти (табл., приклад 22), але зменшує експресність способу, тому надто збільшувати час контакту фаз недоцільно

Замежове зменшення співвідношення мас сорбенту і фосфору (V) до 100, при збереженні всіх інших параметрів у заявлюваних інтервалах, призводить до зменшення виходу 18-молібдо-2-фосфатної кислоти до 30% внаслідок її неповної сорбції, оскільки сорбційна ємність пінополіурета-

ну обмежена (табл , приклад 23) Замежове збільшення співвідношення мас сорбенту і фосфору (V) призводить Упише до додаткових витрат сор-

бенту (табл , приклад 24), тому надто збільшувати співвідношення між масами сорбенту і фосфору (V) не раціонально

Таблиця

Приклад	pH водного розчину	Час перемішування, хв	m _{сорбенту} : mP(V)	% води в ацетоні	Вихід продукту, %
1	1,0	80	240	3	70
2	1,5	80	240	3	70
3	2,0	80	240	3	70
4	2,5	80	240	3	70
5	1,5	60	240	3	70
6	1,5	75	240	3	70
7	1,5	90	240	3	
8	1,5	80	250	3	70
9	1,5	80	260	3	70
10	1,5	80	270	3	70
11	1,5	80	280	3	70
12	1,5	80	240	2	70
13	1,5	80	240	4	70
14	1,5	80	240	5	70
15	1,0	60	240	2	70
16	2,5	90	280	5	70
17	1,5	90	240	5	70
18	2,5	60	280	2	70
19	3,0	80	240	3	35
20	0,5	80	240	3	40
21	1,5	30	240	3	50
22	1,5	120	240	3	70**
23	1,5	80	100	3	30
24	1,5	80	400	3	70***
25	1,5	80	240	7	40
26	1,5	80	240	1	50

Примітки

*Час синтезу не перевищував 3 год,

**експресність способу погіршується на час, що витрачається на позамежове збільшення часу контакту фаз,

***додаткові витрати сорбенту

При замежовому підвищенні вмісту води в ацетоні до 7%, при збереженні всіх інших параметрів у заявлених інтервалах, відбувається різке зменшення виходу 18-молібдо-2-фосфатної кислоти до 40% внаслідок зменшення її десорбції з сорбенту, що можна пояснити зменшенням її розчинності у водно-органічному середовищі (табл , приклад 25) При замежовому зниженні вмісту води в ацетоні до 1% також відбувається зменшення ступеня десорбції 18-молібдо-2-фосфатної кислоти внаслідок нестачі води для формування її структури і існування у розчині, що призводить до зменшення виходу до 50% (табл , приклад 26)

Таким чином, порівняно з прототипом [6], пропонується спосіб дозволяє підвищити вихід 18-молібдо-2-фосфатної кислоти за фосфором(V) з 7% до 70%, синтез виконується в одну стадію протягом 3 год, оминаючи проміжну стадію одержання амонійної солі 18-молібдо-2-фосфатної кислоти

Література

1 Юрченко Э Н Методы молекулярной спектроскопии в химии координационных соединений и катализаторов – Новосибирск Наука, сиб отд-е, 1986 – С 179-252

2 Кожевников И В , Матвеев К И Гетерополи-кислоты в катализе//Успехи химии -1982 – 51, № 11 С 1875-1896

3 Поп М С Гетерополи- и изополиоксометаллаты – Новосибирск Наука Сиб отд-е, 1990 – 227 с

4 Никитина Е А Гетерополисоединения М Госхимиздат, 1962 – 250 с

5 Цыганок Л П Химия гетерополикомплексов Днепрпетровск ДГУ, 1980 -72с

6 E Schul Iso- und Heteropolyverbindungen Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden Herausgegeben von Georg Brauer Bd 3 Stuttgart 1981 S 1776-1798

