



УДК 544.723

Ионообменное получение пирофосфорной кислоты при повышенных температурах

© 2021 Гавлина О.Т., Иванов В.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 22.06.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3767

Одним из важных направлений неорганического материаловедения является разработка материалов для изготовления костных имплантатов на основе резорбируемых неорганических фосфатных материалов для регенеративного лечения дефектов костных тканей. Резорбируемость означает, что неорганический материал костного имплантата постепенно перерабатывается организмом, являясь источником ионов в процессе регенерации новой костной ткани. В качестве таких материалов используют трикальциевый фосфат β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; метафосфат кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$; кальций – натриевый ренанит CaNaPO_4 и другие. Они обладают большей резорбируемостью по сравнению с гидроксиапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, который является основной минеральной составляющей костной ткани.

При синтезе определенных резорбируемых неорганических фосфатных материалов для регенеративного лечения дефектов костных тканей значительные преимущества дает использование чистых полифосфорных кислот, которые в свою очередь получают из полифосфатов натрия, например, из пирофосфата натрия.

В настоящей работе изучен процесс получения пирофосфорной кислоты из пирофосфата натрия катионным обменом на сильнокислотном катионообменнике полистирольного типа при повышенных температурах. Концентрация полифосфорной кислоты, получаемой ионообменным методом, ограничена уровнем растворимости исходного полифосфата натрия. Однако для пирофосфата натрия характерно очень значительное повышение растворимости с температурой. Проведенное экспериментальное исследование подтвердило возможность получения пирофосфорной кислоты значительно более высоких концентраций при проведении ионообменного синтеза на сульфокислотном катионите при повышенных температурах. Процесс ионообменного синтеза проводился в колонне с системой термостатирования самой колонны и емкости, содержащий исходный питающий раствор пирофосфата натрия. Фронты обмена ионов водорода на ионы натрия очень резкие при всех температурах, что обеспечивало получение больших объемов чистой пирофосфорной кислоты без примеси ионов натрия.

Ключевые слова: ионный обмен, сульфокислотный катионит, пирофосфорная кислота, пирофосфат натрия.

Введение

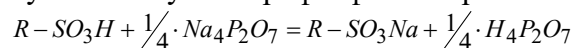
Одним из важных направлений современного неорганического материаловедения является разработка материалов для изготовления костных имплантатов на основе резорбируемых неорганических фосфатных материалов для регенеративного лечения дефектов костных тканей [1]. Костная ткань представляет

собой композит с коллагеновой матрицей, наполненной нанокристаллами устойчивого к растворению гидроксиапатита кальция. Резорбируемость неорганического материала костного имплантата означает, что он постепенно перерабатывается организмом, являясь источником ионов в процессе регенерации новой костной ткани. В качестве резорбируемых материалов используют трикальциевый фосфат β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; пирофосфат

кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; метафосфат кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$; кальций – натриевый ренанит CaNaPO_4 и другие. Они обладают большей резорбируемостью по сравнению с гидроксиапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, который, собственно, и является основной минеральной составляющей костной ткани.

При синтезе определенных резорбируемых неорганических фосфатных материалов для регенеративного лечения дефектов костных тканей значительные преимущества дает использование чистых полифосфорных кислот, которые в свою очередь получают из полифосфатов натрия, например, из пирофосфата натрия [2].

Известно, что наиболее простым способом получения полифосфорных кислот в водных растворах является катионный обмен их солей на сильнокислотных катионообменниках полистирольного типа [3]. Таким путем получали пирофосфорную кислоту из пирофосфата натрия



здесь R – полистирол-дивинилбензолный каркас материала, к которому пришиты сульфокислотные группы) и из кислого пирофосфата натрия [2, 4, 5], полифосфорные кислоты из полифосфатов натрия [6, 7], алкилфосфорные кислоты [8] из соответствующих натриевых солей. Процессы проводили как в динамических условиях в колонках с катионитом, так и в статических условиях простым перемешиванием избытка катионита в водородной форме с соответствующей солью. Деталям процессов в ранних публикациях должного внимания не уделялось. Однако такой путь получения полифосфорных кислот оказался востребованным в последнее время при получении материалов для получения биоразлагаемых фаз костных имплантов [5, 9]. Причем в работе [5] синтез осуществляли в статических условиях, а уже в работе [9] – в колонке с катионитом, что обеспечивало полное замещение ионов натрия в пирофосфате на ионы водорода.

Концентрация полифосфорной кислоты, получаемой ионообменным методом, ограничена уровнем растворимости исходного полифосфата натрия. При «комнатной» температуре (20°C) растворимость пирофосфата натрия (в расчете на безводный) составляет всего лишь 55 г в 1000 г воды [10] или 0.92 моль-экв/дм³. Поэтому при проведении ионообменного синтеза пирофосфорной кислоты ее концентрация также не превышает этого значения. Однако для пирофосфата натрия характерно очень значительное повышение растворимости с температурой. Так при температурах 40, 60 и 80°C его растворимость оказывается в 2, 3.5 и 5 раз выше, соответственно (рис. 1). Поэтому, проводя ионообменный синтез пирофосфорной кислоты при повышенных температурах, возможно значительно увеличивать концентрацию исходного раствора пирофосфата натрия, и соответственно концентрацию получаемой пирофосфорной кислоты.

Цель настоящей работы состояла в изучении возможности получения пирофосфорной кислоты с более высокими концентрациями ионообменным синтезом при повышенных температурах. Так как ранее равновесие обмена ионов Na^+/H^+ из водных растворов пирофосфатов на сильнокислотном катионите не изучалось, эта задача также решалась в настоящей работе.

Экспериментальная часть

Использовали промышленный сульфокислотный катионит полистирольного типа с 8% дивинилбензола КУ-2х8.

При изучении динамики процесса синтеза пирофосфорной кислоты из пирофосфата натрия использовали стеклянные термостатируемые колонки высотой 20 см (диаметр 1.8 см) и 80 см (диаметр 1.4 см). Колонны заполняли ионообменником КУ-2х8, ионит переводили в Н-форму избытком соляной кислоты и промывали водой. Раствор пирофосфата

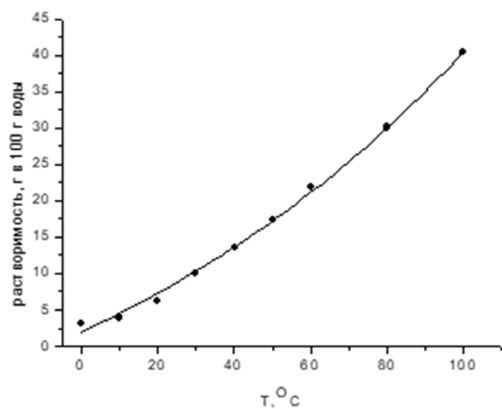


Рис. 1. Растворимость пирофосфата натрия в воде (г безводного в 100 г воды) [10].

Fig. 1. Sodium pyrophosphate solubility in water (g of anhydrous substance in 100 g of water) [10].

натрия определенной концентрации, имеющий ту же температуру, что и ионообменник в колонне, пропускали через колонну сверху вниз или снизу вверх. На выходе из колонки собирали порции раствора и анализировали.

При изучении равновесия обмена ионов Na^+ и H^+ ионите КУ-2х8 в колонке приводили в равновесие с раствором, содержащим $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, с суммарной концентрацией 0.8 моль-экв/дм³. После этого удаляли межзеренный раствор и раствором HCl вытесняли ионы Na^+ из ионита. Содержание ионов H^+ в ионите определяли по разности обменной емкости ионита в колонке и количества десорбированных ионов Na^+ .

Концентрации ионов Na^+ в растворах определяли пламенно-фотометрическим методом. Концентрации H^+ в растворах, содержащих пирофосфорную кислоту, определяли титрованием 0.1 М NaOH с индикатором бромфеноловым зеленым. При расчете концентрации по результатам титрования учитывали, что пирофосфорная кислота является четырехосновой со значениями pK , равными 1.52, 2.36, 6.76 и 9.42 [10]. Поэтому с данным

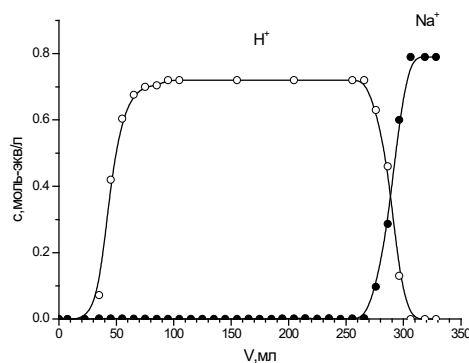


Рис. 2. Выходные кривые при пропускании 0.79 н раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ через катионит КУ-2х8 сверху вниз. Высота слоя ионита 20 см, диаметр 1.8 см. Температура 22°C.

Fig. 2. The pyrophosphoric acid yield curves when 0.79 N $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solution goes top-down through a KU-2x8 cation exchanger. The height of the ion exchange layer is 20 cm, its diameter is 1.8 cm. The temperature is 22°C.

индикатором оттитровывались только первые две кислотные группы.

Содержание $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ определяли дифференциальным фотометрическим методом по жёлтому фосфорванадиевомолибденовому комплексу при фиксированной длине волны 440 нм по градуировочному графику [11].

Проведенное экспериментальное исследование подтвердило возможность получения пирофосфорной кислоты более высоких концентраций при проведении ионообменной синтеза при повышенных температурах (рис. 2-5). Так в экспериментах, результаты которых представлены на рис. 4-5, молярные (эквивалентные) концентрации полученной пирофосфорной кислоты оказались выше предельной молярной концентрации пирофосфата натрия при температуре 20°C, соответственно, в 1.8 и 3.1 раза. Фронты обмена ионов водорода на ионы натрия очень резкие при всех температурах (20, 40 и 60°C), что обеспечивало получение больших объемов чистой пирофосфорной кислоты без примеси ионов натрия. Направление пропускания растворов (сверху вниз или снизу вверх) не влияло

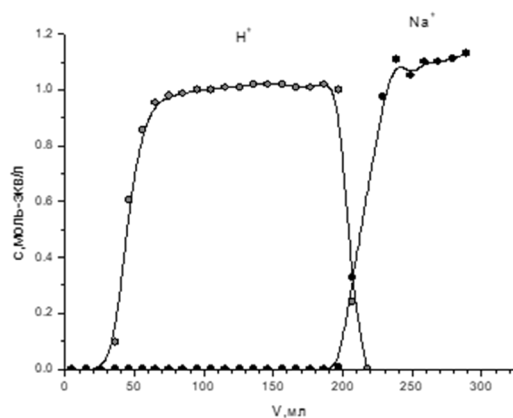


Рис. 3. Выходные кривые при пропускании 1.1 н раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ через катионит КУ-2х8 снизу вверх. Высота слоя ионита 80 см, диаметр 1.4 см. Температура 25°C.

Fig. 3. The pyrophosphoric acid yield curves when 1.1 N $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solution goes bottom-up through a KU-2x8 cation exchanger. The height of the ion exchange layer is 80 cm, its diameter is 1.4 cm.

The temperature is 25°C.

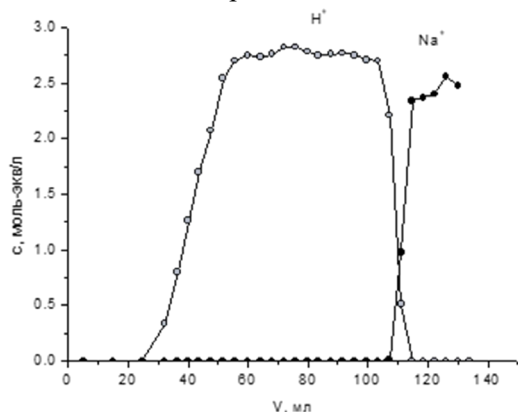


Рис. 5. Выходные кривые при пропускании 2.9 н раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ через катионит КУ-2х8 сверху вниз. Высота слоя ионита 80 см, диаметр 1.4 см. Температура 60°C.

Fig. 5. The pyrophosphoric acid yield curves when 2.9 N $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solution goes bottom-up through a KU-2x8 cation exchanger. The height of the ion exchange layer is 80 cm, its diameter is 1.4 cm. The temperature is 60°C.

принципиально на протяженность сорбционного фронта.

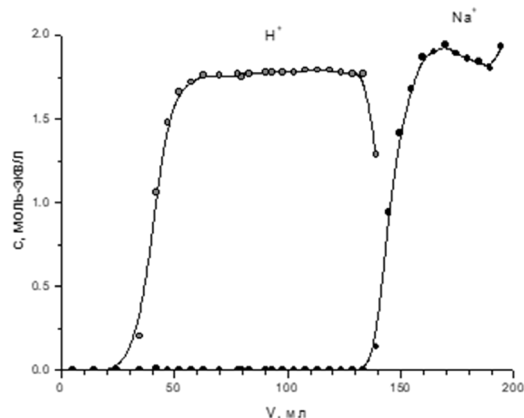


Рис. 4. Выходные кривые при пропускании 1.9 н раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ через катионит КУ-2х8 сверху вниз. Высота слоя ионита 80 см, диаметр 1.4 см. Температура 40°C.

Fig. 4. The pyrophosphoric acid yield curves when 1.9 N $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solution goes top-down through a KU-2x8 cation exchanger. The height of the ion exchange layer is 80 cm, its diameter is 1.4 cm.

The temperature is 40°C.

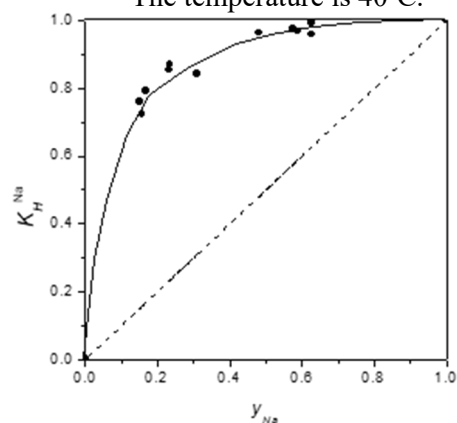


Рис. 6. Изотерма равновесия обмена ионов Na^+ и H^+ из пирофосфатных растворов с концентрацией 0.8 моль-экв/дм³ на сульфокатионите КУ-2х8 при 22°C (y_{Na} и x_{Na} – эквивалентные доли натрия в ионообменнике и в растворе).

Fig. 6. Equilibrium isotherm of the exchange of Na^+ and H^+ ions from pyrophosphate solutions with a concentration of 0.8 meq/dm³ on a KU-2x8 sulphonic cation exchanger at 22°C (y_{Na} and x_{Na} are the equivalent sodium shares in the ion exchanger and in the solution).

Образованию резких сорбционных фронтов в ионообменной колонне способствует то, что изотерма равновесия

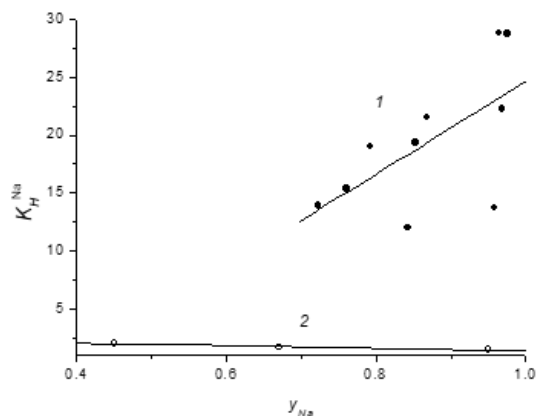


Рис. 7. Коэффициенты равновесия обмена ионов Na^+ и H^+ $K_H^{Na} = \frac{y_{Na}}{y_H} \frac{x_{Na}}{x_H}$

из пиросульфатных растворов с концентрацией 0.8 моль-экв/дм³ на сульфокатионите КУ-2х8 при 22°C (1) и из хлоридных растворов с концентрацией 0.1 моль-экв/дм³ на сульфокатионите Амберлите IRA 120 [12].

Fig. 7. Equilibrium coefficients $K_H^{Na} = \frac{y_{Na}}{y_H} \frac{x_{Na}}{x_H}$ of the exchange of Na^+ and H^+ ions from pyrosulphate solutions with a concentration of 0.8 meq/dm³ on a KU-2x8 sulphonic cation exchanger at 22°C (1) and from chloride solutions with a concentration of 0.1 meq/dm³ on a Amberlite IRA 120 sulphonic cation exchanger [12].

обмена ионов Na^+ и H^+ из пирофосфатных растворов на сульфокатионите КУ-2х8 очень выпуклая (рис. 6), соответствующие значения эффективных коэффициентов равновесия лежат в интервале 15-20. Это объясняется тем, что в пирофосфорной кислоте даже первые две кислотные группы (степени диссоциации) характеризуются относительно невысокими константами диссоциации, а две другие – являются слабокислотными. Поэтому пирофосфат-анион в растворе селективно связывает катионы H^+ . Для сравнения на том же рисунке приведены значения коэффициента равновесия обмена ионов Na^+ и H^+ из хлоридных растворов на аналогичном полистирольном сульфокислотном катионите с 10%-ным содержанием дивинилбензола, взятые из работы [12] (марка ионита в работе не

указана). В этом случае даже из более разбавленных растворов эта величина составляет лишь 1.5-2.5.

Заключение

Проводя ионообменный синтез пирофосфорной кислоты при повышенных температурах, можно значительно увеличивать концентрацию исходного раствора пирофосфата натрия, и соответственно - концентрацию получаемой пирофосфорной кислоты без примеси ионов натрия, по сравнению с процессом при комнатной температуре. Чистая пирофосфорная кислота, получаемая методом ионного обмена, используется при синтезе определенных резорбируемых неорганических фосфатных материалов для регенеративного лечения дефектов костных тканей.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № 121031300090-2).

Список литературы

1. Сафронова Т.В. Неорганические материалы для регенеративной медицины // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57. № 5. С. 467-499.
2. Сафронова Т.В., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В. и др. // *Материаловедение*. 2016. Т. 7. № 7. С. 41-48.
3. Вулих А.И. Ионобменный синтез. М. Химия. 1973. 231 с.
4. Van Wazer J.R., Holst K.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. Vol. 72. No 2. pp. 639-644.
5. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б. и др. // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51. № 11. С. 1269-1276.
6. Watters J.I, Loughran E.D, Lambert S.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. Vol. 78. No 19. pp. 4855-4858.
7. Watters J.I, Sturrock P.E., Simonaitis R.E. // *Inorg. Chem.* 1963. Vol. 2. No 49. pp. 765-767.
8. Лесоч J. // *J. Med. Chem.* 1968. Vol. 11. No 5. pp. 1096-1097.
9. Сафронова Т.В., Киселев А.С., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю. и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. № 1. С. 139-147.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М. Химия. 1979. 480 с.
11. Федоров А.А. Черняховская Ф.В., Вернидуб А.С., Ананьевская М.П. и др. Аналитическая химия фосфора. / под ред. А.П. Виноградова. М. Наука. 1974. 220 с.
12. Reichenberg D., McCauley D.J. // *J. chem. Soc.* 1955. Vol. 3. pp. 2741-2749.

Ion-exchange production of pyrophosphoric acid at increased temperatures

© 2021 Gavlina O.T., Ivanov V.A.

Lomonosov Moscow State University, Moscow

One of the important areas of inorganic materials science is the development of materials for bone implants based on resorbable inorganic phosphate materials for the regenerative treatment of bone tissue defects. Resorbability means that the inorganic material of the bone implant is gradually recycled by the body, acting as a source of ions for the growth of new bone tissue. Such materials include β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; calcium pyrophosphate $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; calcium metaphosphate $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$; calcium sodium renanite $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$, etc. They are more resorbable than hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, which is the main mineral constituent of bone tissue.

In the synthesis of certain resorbable inorganic phosphate materials for the regenerative treatment of bone tissue defects, the use of pure polyphosphoric acids provides significant advantages. These acids are obtained from sodium polyphosphates such as sodium pyrophosphate.

This paper studies the process of pyrophosphoric acid preparation from sodium pyrophosphate by cation exchange on a strongly acidic polystyrene-type cation exchanger at elevated temperatures. The concentration of polyphosphoric acid obtained by the ion exchange method is limited by the solubility of the original sodium polyphosphate. However, the solubility of sodium pyrophosphate typically increases significantly with a temperature increase. This experimental study confirmed the possibility of obtaining much higher concentrations of pyrophosphoric acid by ion-exchange synthesis on sulphonic acid cationite at increased temperatures. The ion-exchange synthesis was carried out in a column with a thermostatic control of the column and the vessel containing the initial feed solution of sodium pyrophosphate. The fronts of the exchange of hydrogen ions for sodium ions are very sharp at all temperatures, thus providing large volumes of pure pyrophosphoric acid without any sodium ion impurities.

Keywords: ion exchange, sulfonic ion exchange resin, pyrophosphoric acid, sodium pyrophosphate.

References

1. Safronova T.V., *Neorganicheskie materialy*, 2021, Vol. 57, No 5, pp. 467-499.
2. Safronova T.V., Kurbatova S.A., Shatalova T.B., Knot'ko A.V. et al., *Materialovedenie*, 2016, T. 7, No 7, pp. 41-48.
3. Vulih A.I. *Ionoobmennyy sintez*. M., Khimiya, 1973, 231 p.

4. Van Wazer J.R., Holst K.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, Vol. 72, No 2, pp. 639-644.
5. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Kurbatova S.A., Shatalova T.B. et al., *Neorganicheskie materialy*, 2015, Vol. 51, No 11, pp. 1269-1276.
6. Watters J.I., Loughran E.D., Lambert S.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, Vol. 78, No 19, pp. 4855-4858.
7. Watters J.I., Sturrock P.E., Simonaitis R.E., *Inorg. Chem.*, 1963, Vol. 2, No 49, pp. 765-767.
8. Lecocq J., *J. Med. Chem.*, 1968, Vol. 11, No 5, pp. 1096-1097.
9. Safronova T.V., Kiselev A.S., Shatalova T.B., Filippov Ya.Yu. et al., *Izvestiya Akademii nauk. Seriya himicheskaya*, 2020, No 1, pp. 139-147.
10. Lur'e Yy.Yu. *Spravochnik po analiticheskoj khimii*, M., Khimiya, 1979, 480 p.
11. Fedorov A.A., Chernyahovskaya F.V., Veridub A.S., Anan'evskaya M.P. et al. *Analiticheskaya himiya fosfora*, Pod red. A.P. Vinogradova, M., Nauka, 1974, 220 p.
12. Reichenberg D., McCauley D.J., *J. Chem. Soc.*, 1955, Vol. 3, pp. 2741-2749.

Гавлина Ольга Тихоновна – к.х.н., научный сотрудник, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Иванов Владимир Александрович – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Gavlina Olga T. – Doctor of Chemistry, Scientist. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, ogavlina@mail.ru

Ivanov Vladimir A. – Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, minilana1954@mail.ru