

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

ОБ ОБРАЗОВАНИИ СОЕДИНЕНИЯ $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$

Изучение фазовых равновесий в системах, образованных окислами различных металлов и полиметафосфатом калия, связано с решением ряда практических задач: получением стекол специального назначения, производством высококонцентрированных безбалластных удобрений, содержащих микроэлементы. В настоящей работе приведены результаты исследования системы $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$.

Исходными веществами служили трехокись молибдена марки для спектрального анализа и однозамещенный фосфат калия марки х.ч. Полиметафосфат калия получали дегидратацией перекристаллизованного однозамещенного ортофосфата калия при 450°C в течение 1 часа. Методом потенциометрического титрования в растворе нитрата натрия (1) была определена средняя степень полимеризации полученного $(\text{KPO}_3)_n$, равная 130 атомам фосфора в цепи. Соответствие структуры исходных компонентов литературным данным было подтверждено и.к. спектроскопией.

Равновесные сплавы готовили сплавлением тщательно перемешанных $(\text{KPO}_3)_n$ и MoO_3 с последующим отжигом до полной кристаллизации.

Для построения диаграммы состояния применяли дифференциально-термический анализ с записью на пиromетре НТР-64 с Pt—Pt(Rd) термопарой до 1000° при скорости нагрева $3,5$ град/мин. Для уточнения линии солидуса использовали метод одновременной регистрации электропроводности (2).

На основании дифференциально-термического анализа построена диаграмма состояния системы $\text{KPO}_3 - \text{MoO}_3$ (рис. 1), которая указывает на образование соединения состава $\text{KPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$ с температурой плавления 772° и имеет две эвтектики: при 676° (15 мол. % MoO_3) и 603° (67,5 мол. % MoO_3) *.

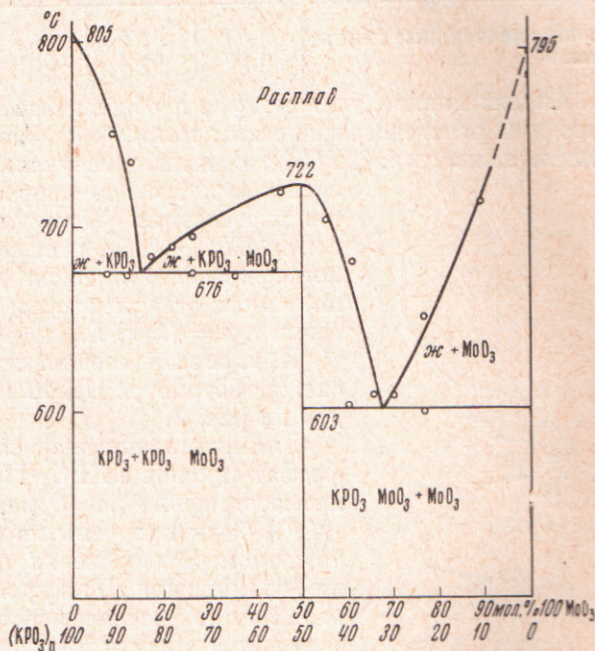


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{KPO}_3 - \text{MoO}_3$

* В области высоких концентраций MoO_3 плавление сплавов сопровождается заметной возгонкой MoO_3 , поэтому кривая ликвидуса обозначена пунктиром.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и относительная интенсивность дифракционных линий соединения $KPO_3 \cdot MoO_3$

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
6,78	26,2	2,81	38,0	1,93	1,0	3,87	7,8	2,20	2,2	1,76	2,3
5,26	1,8	2,78	3,2	1,89	2,4	3,60	5,8	2,13	1,0	1,71	4,7
4,76	100,0	2,53	0,3	1,86	2,0	3,07	23,4	2,12	0,3	1,63	6,1
4,49	15,1	2,39	41,1	1,83	1,0	3,05	16,7	2,05	4,9	1,62	2,5
4,38	2,6	2,31	1,3	1,79	0,3	2,92	1,6	2,01	1,0	1,61	4,3
4,07	1,6	2,26	2,2	1,77	0,7						

Таблица 2

Значения R_f для закристаллизованного $KPO_3 \cdot MoO_3$

	Кислый растворитель			Щелочной растворитель		
	орто-	пиро-	тетра- мета-	орто-	пиро-	тетра- мета-
Экспериментальные данные	0,69	0,42	0,08	0,32	0,25	0,40
Эталон	0,69	0,44	0,08	0,33	0,24	0,40

Анализ индивидуальных фаз и общего фазового состава образцов производили рентгенографическим методом с использованием дифрактометра общего назначения ДРОН-1 с медным излучением ($\lambda = 1,53736$) и никелевым фильтром со скоростью 2 град/мин. Значения межплоскостных расстояний для выделенного соединения $KPO_3 \cdot MoO_3$, рассчитанные по данным рентгенографического анализа и приведенные в табл. 1, позволили отнести это соединение к кубической сингонии с $a = 13,50 \text{ Å}$.

И.-к. спектр соединения $KPO_3 \cdot MoO_3$, снятый на спектрофотометре UR-10 (в таблетках с KBr), приведен на рис. 2.

Для выяснения вопроса о степени полимеризации фосфат-анионов в $KPO_3 \cdot MoO_3$ был использован метод хроматографии на бумаге. Хроматограммы $KPO_3 \cdot MoO_3$ были получены на бумаге Ватман в кислом и щелочном растворителях, приготовленных по методике (3). Значения R_f на хроматограммах (табл. 2) указали на присутствие в растворе $KPO_3 \cdot MoO_3$ большого количества тетраметафосфат-анионов и небольших количеств пиро- и ортофосфатов, которые являются продуктами гидролиза, так как кислотность раствора, обусловленная присутствием MoO_3 , значительна (рН 3,8).

Таким образом, структура соединения $KPO_3 \cdot MoO_3$, выделенного при исследовании системы $KPO_3 - MoO_3$, отличается от структуры ранее описанного соединения $NaPO_3 \cdot MoO_3$ (4) и содержит тетраэдры PO_4 в виде кольцевых тетраметафосфатных анионов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Вольфович, Л. В. Кубасова, Г. Г. Александрова, Тез. докл. на Всесоюз. совещ. по конденсированным фосфатам, Алма-Ата, 1968, стр. 14.
² Л. Г. Берг, Н. П. Бурмистрова и др., Практическое руководство по термографии, Казань, 1967, стр. 145. ³ J. Ebel, C. R., 233, 415 (1951). ⁴ P. Kierkegaard, Arkiv Kemi, 18, 553 (1962).