

Академик С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, К. С. ЗОТОВА, Е. В. ПАНИДИ,
П. Л. ПОРТНОВА, А. П. СОКЛАКОВ

О ДВОЙНЫХ ТРИПОЛИФОСФАТАХ НАТРИЯ-КАЛИЯ

Вопросам исследования триполифосфатов натрия и калия уделено в литературе достаточно внимания⁽¹⁾, но двойные соединения натрия-калия освещены весьма скудно (см., например, (1-5)). Противоречивые литературные данные и разработка технологии двойных триполифосфатов натрия-калия, получаемых в неравновесных условиях из ортофосфатных растворов, привели к необходимости физико-химических исследований в системе $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$.

В настоящей работе изложены результаты рентгенографического, термографического, и.к. спектроскопического и химического анализа системы $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$. Образцы двойных триполифосфатов натрия-калия получали упариванием и сушкой растворов ортофосфатов натрия и калия, смешанных в определенном соотношении, и последующим прокаливанием продуктов при $\sim 380^\circ\text{C}$ в течение 60 мин. Для обеспечения полноты протекания реакции образования триполифосфатов в исходные растворы добавляли 1% нитрата аммония (в расчете на сухое вещество). В образцах определялось общее содержание P_2O_5 объемным методом⁽⁶⁾, P_2O_5 -орто находилось фотоколориметрически⁽⁶⁾, а содержание P_2O_5 -триполи — методом щелочного гидролиза⁽⁷⁾. Содержание калия определялось тетрафенилборатным методом⁽⁸⁾. Результаты химического анализа образцов двойных триполифосфатов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов двойных триполифосфатов натрия-калия. Концентрация приведена в вес. %

| Соотношение мольных долей триполифосфатов Na и K в образце | $C_{\text{P}_2\text{O}_5}$ (общее) | $C_{\text{P}_2\text{O}_5}$ (орто-) | $C_{\text{P}_2\text{O}_5}$ (триполи-) | C_{K} |
|--|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 0,83 : 0,17 | 57,30 | 0,38 | 51,39 | 8,95 |
| 0,75 : 0,25 | 54,35 | 0,28 | 49,68 | 12,40 |
| 0,69 : 0,31 | 53,85 | 0,24 | 47,58 | 15,46 |
| 0,53 : 0,47 | 52,83 | 0,26 | 46,95 | 22,78 |
| 0,39 : 0,61 | 52,12 | 0,41 | 45,18 | 28,99 |
| 0,32 : 0,68 | 49,61 | 0,36 | 48,72 | 30,93 |
| 0,26 : 0,74 | 49,44 | 0,30 | 48,24 | 34,59 |
| 0,165 : 0,835 | 49,34 | 0,70 | 45,42 | 37,73 |

Рентгенографические исследования двойных триполифосфатов натрия-калия выполнены на дифрактометре Дрон-1 на CuK_α -излучении с никелевым фильтром. Скорость съемки 2 град/мин. Для расчета сдвига дифракционных максимумов дифрактограммы сняты со скоростью $1/4$ град/мин. Термографический анализ образцов проведен на дериватографе системы «Паулик» при нагревании на воздухе в платиновых тиглях со скоростью 2,3 град/мин. В качестве инертного вещества была взята Al_2O_3 . Инфракрасные спектры снимались на спектрографе UR-10 методом прессования с KBr.

Изучение дифрактограмм полученных образцов двойных триполифосфатов указывает на существование соединения $\text{Na}_2\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$. Дифракто-

грамма соединения $\text{Na}_2\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ наиболее простая, имеет наименьшее число дифракционных максимумов и отличается от структур индивидуальных соединений $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$. Соответственно этот состав (с соотношением мол. долей триполифосфатов натрия и калия 0,39 : 0,61) отличается от других составов наиболее симметричным расположением атомов в кристаллической решетке. Уход в сторону от этого состава приводит к образованию вакансий по определенным положениям атомов, и это приводит к снижению общей симметрии кристаллической решетки и появлению дополнительных дифракционных максимумов. Значения межплоскостных расстояний $d(\text{А})$ и интенсивностей $I(\%)$ дифрактограммы соединения

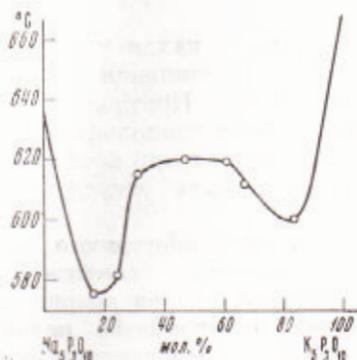


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость от соотношения $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ температуры плавления двойных триполифосфатов натрия-калия, определенной по результатам термографирования

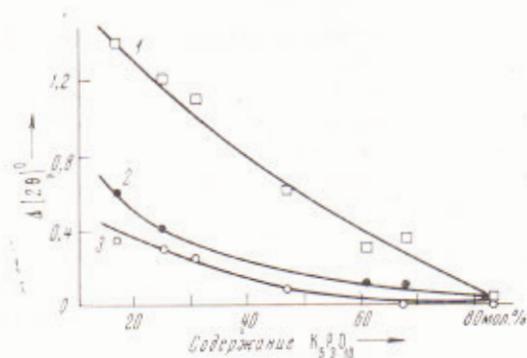


Рис. 2

Рис. 2. Смещение положения дифракционных максимумов двойных триполифосфатов натрия-калия. Максимумы с 20: 1 — 38,2°; 2 — 36,5°; 3 — 39,2°

$\text{Na}_2\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ приведены ниже (к сожалению, нам не удалось проиндиферировать дифрактограмму и определить элементарную ячейку):

| | | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{А}$ | 9,38 | 4,86 | 4,66 | 4,24 | 3,09 | 2,87 | 2,76 | 2,49 | 2,42 | 2,32 | 2,26 |
| $I, \%$ | 5 | 35 | 18 | 8 | 46 | 100 | 13 | 16 | 16 | 12 | 6 |

На рис. 1 представлена зависимость температур плавления, определенных по результатам термографического анализа, от состава двойных триполифосфатов натрия-калия. Кривая имеет отчетливо выраженную дистектику, отвечающую образованию соединения $\text{Na}_2\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$. Инфракрасный спектр этого соединения в области $1300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ существенно отличается от спектров $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$. Отнесение частот на основании сравнительных данных со спектром $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ (*) приведено в табл. 2. По данным работы (*), в области $650\text{--}400\text{ см}^{-1}$ лежат частоты деформационных колебаний концевых и срединных групп триполифосфатного аниона, в области 1650 см^{-1} расположены валентные колебания срединных групп —P—O—P— и, наконец, в области $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ находятся наиболее сильные полосы асимметричных валентных колебаний концевых групп PO_3 .

По результатам рентгенографического, термографического и и.к. спектроскопического анализов можно судить об образовании твердых растворов на основе соединения $\text{Na}_2\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ в области с высоким содержанием триполифосфата калия и непрерывного ряда твердых растворов от $\text{Na}_2\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ в области с высоким содержанием триполифосфата натрия. Оба ряда твердых растворов относятся к типу III с минимумом температуры плавления (рис. 1). Изменение состава твердых растворов сопровождается довольно заметным изменением положений дифракционных максимумов. На рис. 2 показано смещение положений нескольких дифракцион-

ных максимумов при изменении состава образцов. Величина сдвига является монотонной функцией состава и свидетельствует об увеличении размера ячейки от триполифосфата натрия к триполифосфату калия. Из кристаллических структур соединений данной системы в литературе имеются сведения только по структуре триполифосфата натрия (⁸, ¹⁰).

Триполифосфатные анионы в $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ упакованы в параллельные слои, связанные друг с другом катионами натрия. Вероятно, подобная слоистая структура сохраняется и в структуре твердых растворов, о чем свидетельствуют кривые на рис. 2. Таким образом, проведенная работа позволила установить существование в системе $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ соединения состава $\text{Na}_x\text{K}_y\text{P}_3\text{O}_{10}$, образующего широкие области твердых растворов с обоими исходными компонентами. Его структура существенно отличается от структур $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$. Зависимости межплоскостных расстояний от состава твердого раствора свидетельствуют о сильно анизотропной структуре образующегося соединения.

Авторы глубоко благодарны В. Н. Носову, Л. М. Соловьевой, А. Н. Тавровской, Р. А. Элентух, Л. Я. Куликовой за участие в эксперименте и в обсуждении результатов.

Научно-исследовательский институт
по удобрениям и инсектофунгицидам
им. Я. В. Самойлова
Москва

Поступило
9 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко, Триполифосфаты и их применение, Минск, 1969.
- ² G. W. Morey, F. R. Boyd et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 19, 5003 (1955).
- ³ E. J. Griffith, R. L. Buxton, J. Chem. Eng. Data, 13, 2, 145 (1968).
- ⁴ A. N. Baumann, U.S. Pat. 2 948 588, 1960.
- ⁵ A. Mutschin, K. Maennchen, Zs. anal. Chem., 160, 81 (1958).
- ⁶ Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошеревич, Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений, М., 1963.
- ⁷ L. E. Neierton, D. N. Bernhart, Anal. Chem., 27, 5, 860 (1955).
- ⁸ W. Bues, H. W. Gehrke, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 288, 291 (1956).
- ⁹ D. W. J. Cruick Shank, Acta crystallogr., 17, 674 (1964).
- ¹⁰ D. R. Davies, D. E. Corbridge, Acta crystallogr., 13, 263 (1960).