

УДК 541.123+546.183

ХИМИЯ

Академик С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, Т. Д. ПОЖАРСКАЯ, Л. В. КУБАСОВА

О МАГНИЙ-ЩЕЛОЧНЫХ ТРИМЕТАФОСФАТАХ

Изучение фазовых равновесий систем из двух полимерных фосфатов с одно- и двухвалентными катионами связано с решением ряда задач технологии удобрений и технических солей.

К настоящему времени изучена система $KPO_3 - Mg(PO_3)_2$ ⁽¹⁾, более полно изучены близкие системы: $NaPO_3 - Ca(PO_3)_2$ ⁽²⁾ и $NaPO_3 - Zn(PO_3)_2$; $KPO_3 - Zn(PO_3)_2$ ⁽³⁾. В настоящей работе приведены результаты исследования систем $Mg(PO_3)_2 - MPO_3$, где $M = Na, K, Rb, Cs$.

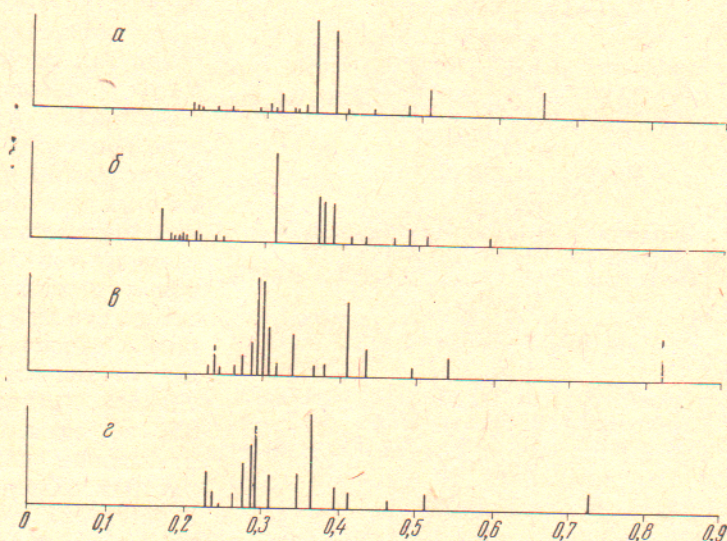


Рис. 1. Схемы рентгенограмм. а — $MgNa(PO_3)_3$, б — $MgK(PO_3)_3$, в — $MgRb(PO_3)_3$, г — $MgCs(PO_3)_3$

Исходные полимерные фосфаты получали термической дегидратацией при 500° перекристаллизованных однозамещенных ортофосфатов магния, натрия, калия, рубидия и цезия (марки х. ч.), поскольку температуры дегидратации каждой из указанных выше солей находятся в области ниже 500° . При дегидратации однозамещенного ортофосфата натрия соблюдали условия, способствующие получению триметафосфата, учитывая его большую практическую значимость и стабильность. Соответствие структуры полученных нами полимерных фосфатов литературным данным было установлено термографическим и рентгенофазовым анализами, а также методом и.-к. спектроскопии. Для полифосфатов линейного строения была определена средняя степень полимеризации методом потенциометрического титрования ⁽⁴⁾, равная для $(KPO_3)_n$ 100 атомов фосфора в цепи, для $(RbPO_3)_n$ — 80 и для $(CsPO_3)_n$ — 73*.

* С целью упрощения обозначений в тексте все формулы полимерных фосфатов будут записаны в виде мономеров.

Равновесные сплавы готовили сплавлением полученных полимерных фосфатов с последующим отжигом до полной кристаллизации. Системы $Mg(PO_3)_2 - MPO_3$, где $M = Na, K, Rb, Cs$ изучали в интервале концентраций от 0 до 80 мол. % $Mg(PO_3)_2$. Исследование сплавов с большим содержанием метафосфата магния не представилось возможным, поскольку для достижения гомогенности расплавов требовались более высокие температуры, при которых по данным ⁽⁵⁾ не исключена диссоциация

Т а б л и ц а 1

Нонвариантные точки двухкомпонентных систем

MPO_3 , мол. %	Т-ра, °C	Характер точек	Твердые фазы
$Mg(PO_3)_2 - NaPO_3$			
100	628		$NaPO_3$
88	585	Эвтектика	$NaPO_3; NaPO_3 \cdot Mg(PO_3)_2; X$
50	932	Дистектика	$NaPO_3 \cdot Mg(PO_3)_2$
35	900	Эвтектика	$Mg(PO_3)_2; NaPO_3 \cdot Mg(PO_3)_2$
0	1163		$Mg(PO_3)_2$
$Mg(PO_3)_2 - KPO_3$			
100	807		KPO_3
87	713	Эвтектика	$KPO_3; Mg(PO_3)_2 \cdot KPO_3; X$
50	893	Дистектика	$Mg(PO_3)_2 \cdot KPO_3$
66	885	Эвтектика	$Mg(PO_3)_2; Mg(PO_3)_2 \cdot KPO_3$
0	1163		$Mg(PO_3)_2$
$Mg(PO_3)_2 - RbPO_3$			
100	800		$RbPO_3$
86	685	Эвтектика	$RbPO_3; Mg(PO_3)_2 \cdot RbPO_3$
50	855	Дистектика	$Mg(PO_3)_2 \cdot RbPO_3$
65	795	Эвтектика	$Mg(PO_3)_2; Mg(PO_3)_2 \cdot RbPO_3$
0	1163		$Mg(PO_3)_2$
$Mg(PO_3)_2 - CsPO_3$			
100	740		$CsPO_3$
85	665	Эвтектика	$CsPO_3; Mg(PO_3)_2 \cdot CsPO_3$
50	815	Дистектика	$Mg(PO_3)_2 \cdot CsPO_3$
63	798	Эвтектика	$Mg(PO_3)_2; Mg(PO_3)_2 \cdot CsPO_3$
0	1163		$Mg(PO_3)_2$

метафосфата магния с выделением фосфорного ангидрида.

Для построения диаграмм состояния применяли дифференциально-термический анализ с записью на НТР-64 с Pt — Pt(Rd) термопарой и программным регулятором температуры ПРТ-1000 при скоростях нагрева 3,5 и 5 град/мин. Для уточнения линии солидуса использовали метод одновременной регистрации изменения электропроводности ⁽⁶⁾. Термограммы равновесных сплавов эквимольных количеств исходных компонентов имели по одному эндозффекту, соответствующему плавлению образцов. Кривые нагревания всех прочих сплавов регистрировали эффекты, соответствовавшие как температурам плавления, так и эвтектическим темпе-

ратурам. Анализ индивидуальных фаз и общего фазового состава образцов проводили рентгенографическим методом с использованием дифрактометра общего назначения ДРОН-1 с медным излучением и никелевым фильтром, со скоростью 2 град/мин. Данные рентгеновского анализа показали для всех исследованных систем наличие одного соединения в равновесных сплавах при мольных соотношениях 1 : 1 (рис. 1), а при всех прочих соотношениях — присутствие двух фаз (образующегося соединения и одного из исходных компонентов). Однако на рентгенограммах равновесных сплавов, находящихся в области, близлежащей к эвтектике (88—80 % $NaPO_3$ и 87—80 % KPO_3), проявляются полосы, которые можно отнести к появлению третьей фазы — X. На основании этого можно было предположить перитектическую реакцию с большим содержанием $NaPO_3$ и KPO_3 , что и было сделано в работе ⁽¹⁾. С другой стороны, согласно теоретическим представлениям, развитым Воскресенской с сотрудниками ⁽⁷⁾, образованию двойных фосфатных соединений из расплава благоприятствует разница обобщенных моментов катионов. Из рассмотренных таким образом нами систем следует, что вероятность образования соединений в системах $Mg(PO_3)_2 - RbPO_3$ и $Mg(PO_3)_2 - CsPO_3$ больше, чем в системах $Mg(PO_3)_2 - NaPO_3$ и $Mg(PO_3)_2 - KPO_3$, поскольку обобщенный момент (μ) уменьшается в ряду $Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$. Однако в системах

$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{RbPO}_3$ и $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{CsPO}_3$ перетектическая реакция ни термодграфически, ни рентгенографически не была обнаружена; в эвтектической точке найдены лишь две фазы — соединения $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{MPO}_3$ и одного из компонентов. Это обстоятельство и тот факт, что ни одна из термограмм равновесных сплавов в системах $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{NaPO}_3$ и $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$ не отразили эффектов, соответствующих протеканию перетектической реакции и образования третьей фазы X, дает основание считать, что независимо от радиуса щелочного металла в системах $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{MPO}_3$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) образуется по одному конгруэнтно плавящемуся соединению эквимолекулярного состава типа $\text{MgM}^1(\text{PO}_3)_3$. Нонвариантные точки для всех изученных систем приведены в табл. 1. Для иллюстрации даны диаграммы плавкости $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{RbPO}_3$ и $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{CsPO}_3$ (рис. 2).

Для установления строения фосфат-анионов выделенных соединений использовали метод хроматографии на бумаге и метод потенциометрического титрования с предварительным ионным обменом для перевода труд-

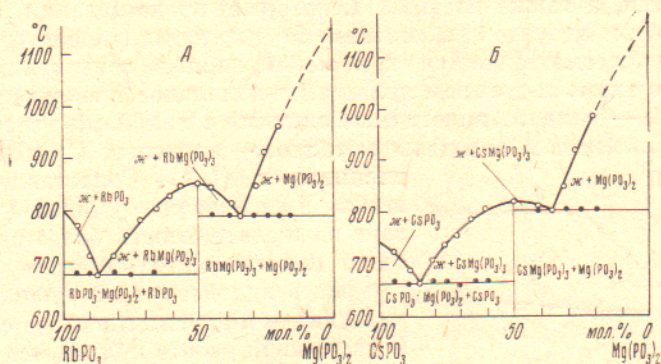


Рис. 2. Диаграммы плавкости систем $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{RbPO}_3$ (А) и $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{CsPO}_3$ (Б)

норастворимых фосфатов в соответствующие им поликислоты на смоле Дауэкс-50⁽⁸⁾. Во избежание гидролиза ионный обмен проводили при охлаждении с последующей нейтрализацией фильтрата слабым раствором аммиака. На хроматограммах выделенных соединений проявлялось по одному пятну, значение R_f которого соответствовало триметафосфату. Наличие только сильноокислых (ОН)-групп, соответствующих кольцевым метафосфатанионам, было подтверждено по данным потенциометрического титрования растворов после ионного обмена.

Таким образом, установлено, что при взаимодействии полиметафосфата магния с полифосфатами щелочных металлов образуются триметафосфаты $\text{MgNa}(\text{PO}_3)_3$ (т. пл. 932°), $\text{MgK}(\text{PO}_3)_3$ (т. пл. 893°), $\text{MgRb}(\text{PO}_3)_3$ (т. пл. 855°), $\text{MgCs}(\text{PO}_3)_3$ (т. пл. 815°).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Andreu, R. Diament, C. R., 259, 4708 (1964).
- ² C. W. Morey, J. Am. Chem. Soc., 74, 5783 (1952).
- ³ Е. Л. Кривовязов, К. К. Палкина, Н. К. Воскресенская, ДАН, 174, 610 (1967).
- ⁴ Л. В. Кубасов, Г. Г. Александрова, ЖНХ, 16, 471 (1971).
- ⁵ В. А. Урих, А. Б. Бектуров, Неорганические материалы, 6, 2076 (1970).
- ⁶ Л. Г. Берг, Н. П. Бурмистрова и др., Практическое руководство по термографии, Казань, 1967, стр. 145.
- ⁷ Н. К. Воскресенская, И. Д. Соколова, Усп. хим., 38, 1894 (1969).
- ⁸ В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман, Тез. докл. на VI Всесоюз. конф. по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, Тбилиси, 1968, стр. 5.