

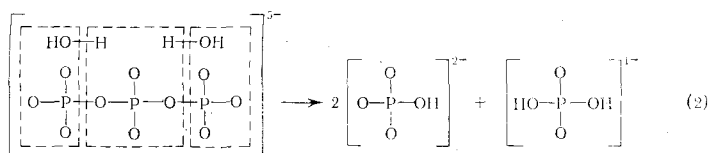
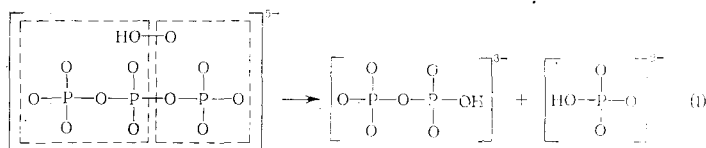
УДК 541.17+546.185

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

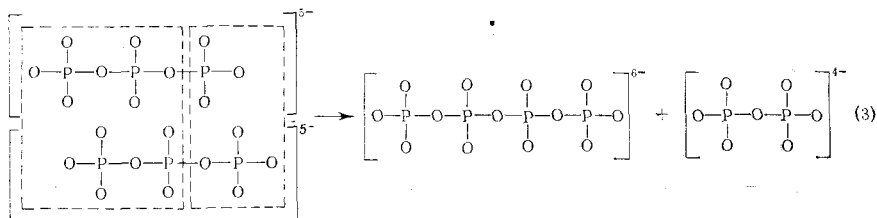
Е. А. ПРОДАН, В. А. СОТНИКОВА-ЮЖИК,
академик АН БССР М. М. ПАВЛЮЧЕНКО

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (I) и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (II)

При гидролитической механодеструкции триполифосфатных цепочек образуются стабильные продукты — смесь орто- и пирофосфата, молярное отношение которых может меняться от 1:1 (схема 1) до 3:1 (схема 2)



Если механодеструкция происходит не по механизму гидролитического разрыва связей $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, то стабилизация образующихся радикалоподобных осколков возможна за счет их взаимодействия между собой



Другие варианты взаимодействия осколков приводят к образованию или тех же продуктов, например, пирофосфата из ортофосфатных осколков одной цепочки, или исходного соединения (образование триполифосфата из орто- и пирофосфатного осколков).

Некоторые следствия, вытекающие из приведенных схем, могут быть проверены экспериментально.

Во-первых, в продуктах негидролитической механодеструкции, в отличие от гидролитической деструкции, имеющей место при измельчении $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (¹), не должно быть ортофосфата. Его появление в качестве примеси возможно при наличии посторонних веществ, стабилизирующих часть ортофосфатных осколков.

Во-вторых, по схеме (3) следует ожидать сравнительно быстрого образования фосфатов более высокой степени конденсации, чем исходный триполифосфат, причем предпочтительными компонентами образца будут пиро-, триполи- и тетраполифосфат. Для гидролитической механодеструкции образование тетраполифосфата не характерно, исключая случаи из-

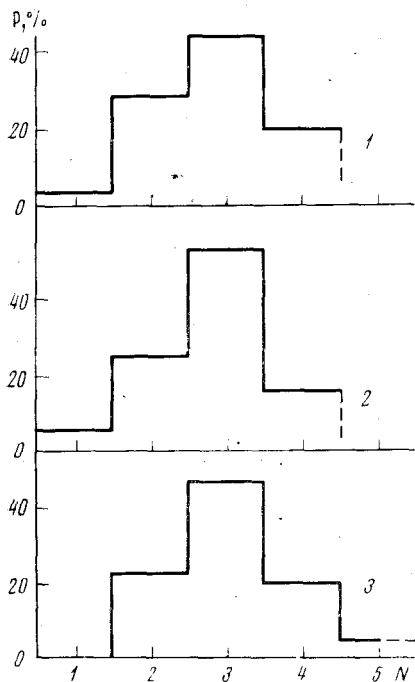


Рис. 1. Распределение фосфатов по длине цепочки: 1 — $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (I) (7 час. измельчения); 2 — $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (II) (5 час. измельчения); 3 — фосфатное стекло состава $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 5 : 3$. N — число атомов фосфора в анионной цепочке

мельчения протонированных триполифосфатов или использование катализаторов, ускоряющих анионную конденсацию. Схему (3) мы проверили на примере механохимических превращений форм I и II безводного пентанатрийтриполифосфата в сухих условиях. Применявшаяся методика работы отличается от описанной (4) тем, что виброизмельчение при комнатной температуре производили в присутствии осушителя — фосфорного ангидрида — в закрытой системе, которая периодически открывалась для отбора проб. Объектами исследования служили рентгенографически чистые образцы $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (I) и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (II), содержащие 93–98% фосфора в виде триполифосфата.

Согласно данным, полученным методом хроматографии на бумаге (табл. 1), измельчение безводных форм триполифосфата натрия в сухих условиях характеризуется высокой скоростью образования тетраполифосфата. Если в случае протонированного триполифосфата $\text{Na}_4\text{HP}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или двойной соли $\text{Na}_3\text{CuP}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, содержащей каталитически действующие ионы меди, первые признаки анионной конденсации обнаруживаются после 6–10 час. измельчения, то в нашем случае они обнаружива-

Таблица 1

Механохимические превращения безводных форм пентанатрийтриполифосфата

Продолжительность измельчения, час	Содержание фосфора, вес. %			
	ортофосфат	пирофосфат	триполифосфат	тетраполифосфат
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (I)				
0	0,5	1,3	98,2	0
1	2,8	6,9	86,4	3,9
2	0,4	9,3	81,8	8,5
5	2,1	17,3	70,8	9,8
7	3,3	29,6	47,5	19,6
10	3,7	33,5	52,6	10,2
13	4,3	45,9	37,7	12,1
17	7,9	45,8	37,4	8,9
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (II)				
0	0,7	6,1	93,2	0
1	0	9,2	83,1	7,7
2	6,9	13,8	71,6	7,7
5	5,7	25,0	53,5	15,8
10	7,8	35,6	46,9	9,7
13	7,6	43,0	42,6	6,8

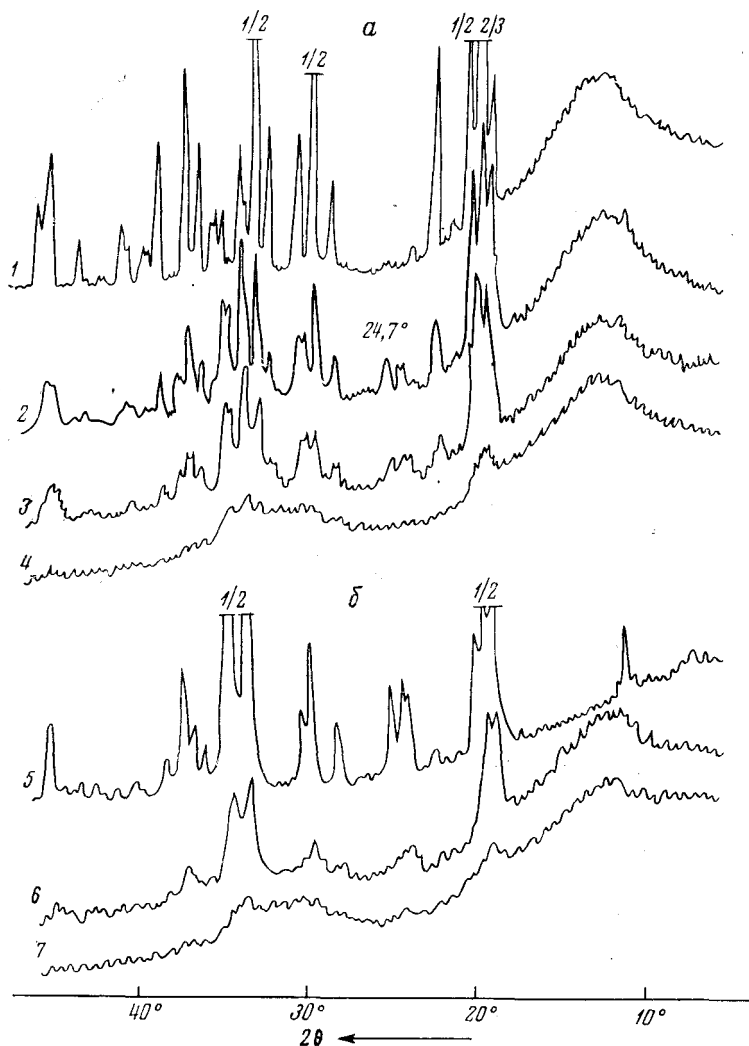


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{I})$ (а) и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{II})$ (б), подвергнутых измельчению: 1 — 0 час.; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 10; 5 — 0; 6 — 2; 7 — 10 час.

ются значительно раньше. В процессе вибропомола $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ следы конденсации не обнаружены, несмотря на увеличение длительности обработки до 200 час.

Образование тетраполифосфата при непродолжительном помоле в соответствии со схемой (3) не сопровождается накоплением ортофосфата. Образцы, измельченные в течение часа, содержат 4–8% фосфора в виде тетраполифосфата, тогда как по количеству ортофосфата они практически не отличаются от исходных веществ. Последующее увеличение содержания ортофосфата с ростом продолжительности помола мы относим за счет эффекта стабилизации части ортофосфатных осколков следами влаги, попадающими в систему при ее периодическом открывании, а также примесями, образующимися в результате натирания материала стенок и шаров вибромельницы.

В результате продолжительного измельчения не удается достигнуть равновесного распределения фосфатов по длине цепочки, что, по-видимо-

му, обусловлено тем же побочным эффектом. В частности, содержание тетраполифосфата в зависимости от времени проходит через максимум. Если в точке максимума наблюдаемое распределение фосфатов в наибольшей степени приближается к равновесному, не связанному с побочными процессами, то можно провести аналогию с функциями равновесного распределения в других фосфатных системах.

Найденные функции распределения фосфатов лучше всего коррелируют с аналогичными функциями натрий-фосфатного стекла $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 5:3$, которое, в согласии с теорией строения фосфатных стекол Ван Везера, не содержит ортофосфата (рис. 1). В том и другом случае основными компонентами образцов являются пиро-, триполи- и тетраполифосфат. На их долю приходится около 90% всего фосфора.

Как известно, форма I при комнатной температуре метастабильна и под действием статического давления переходит в форму II. Такой переход становится заметным при давлении 20 кг/см², а наиболее существенное изменение фазового состава образца происходит вблизи 400 кг/см² (2).

В процессе помола формы I одновременно с химическими превращениями наблюдается ее частичный переход в форму II (рис. 2). На рентгенограммах формы I (излучение CuK_α) появляются дифракционные линии формы II (отмечены стрелками), включая аналитическую линию при 24,7°, интенсивность которых с увеличением времени измельчения сначала возрастает, а потом падает. Форма II, образовавшаяся таким образом, не накапливается в значительных количествах; в момент образования она обладает повышенной реакционной способностью и сравнительно быстро подвергается химическим превращениям. К 10–13 часам измельчения обе формы становятся рентгеноаморфными.

Вследствие уширения дифракционных линий, обусловленного аморфизацией вещества, промежуточное образование формы II при измельчении формы I практически не отражается на спектрах и.к. поглощения. Для них свойственно усиление диффузного характера с увеличением длительности помола и ослабление полосы ν_{as} -срединных групп PO_2 при 1220 см⁻¹.

Таким образом, при виброизмельчении $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (I) и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (II) в сухих условиях происходит негидролитическая механодеструкция триполифосфатных цепочек, которая принципиально отличается от гидролитической механодеструкции, имеющей место при измельчении $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В образцах устанавливается определенное распределение фосфатов по длине цепочки, напоминающее аналогичное распределение в фосфатном стекле с молярным отношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 5:3$. Основными компонентами образующейся смеси являются пиро-, триполи- и тетраполифосфат. Для механохимических превращений $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ эти эффекты не характерны (1), но они могут быть вызваны частичной заменой ионов натрия на ионы водорода или меди.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
27 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Продан, М. М. Павлюченко и др., Докл. АН БССР, т. 14, 526 (1970).
- ² Л. А. Иконова, Автореф. канд. дисс., М., 1971.