

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФОСФАТЫ В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

Н. К. Воскресенская и И. Д. Соколова

Рассмотрены вопросы определения анионного состава расплавов конденсированных фосфатов и применения к ним «теории беспорядочной перестройки конденсированных полимеров» (Флори, Ван Везер). Отмечена роль воды в образовании и разрушении полимерных цепей и колец. Разобраны диаграммы плавкости систем на основе конденсированных фосфатов различного анионного состава, отмечены образующиеся в системах соединения. Рассмотрены физические свойства расплавов фосфатов (в основном поверхностное натяжение, плотность, их температурные коэффициенты) и их зависимость от типа диаграмм плавкости, состава расплава и от обобщенных моментов катионов и анионов. Сделано заключение, что межчастичное взаимодействие полифосфатов в жидкой фазе находит отражение в их объемных и поверхностных свойствах.

Библиография — 157 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1894 |
| II. Анионный состав расплавов | 1895 |
| III. Вода в фосфатных расплавах | 1898 |
| IV. Диаграммы плавкости систем из конденсированных фосфатов | 1899 |
| V. Физические свойства расплавленных фосфатов | 1903 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Расплавы конденсированных фосфатов привлекают внимание не только сами по себе, но и как сравнительно легко доступные исследованию модели неорганических полимеров, особенно силикатных расплавов. Они представляют интерес для различных отраслей знания и техники: ядерной физики, технологии удобрений, металлов, электрометаллургии и т. д. Из расплавов получают кристаллические и стеклообразные вещества с ценными физическими свойствами. За последние годы число работ по расплавам конденсированных фосфатов непрерывно возрастает. Однако в обобщающей монографии Везера¹ и обзорных статьях Тило^{2,3} свойствам расплавов посвящены немногие строки, разбросанные по разным разделам. Представляет интерес систематизировать имеющиеся данные, рассмотрев их с позиций физико-химического анализа.

Конденсированные фосфаты представляют собой соединения в системах фосфорный ангидрид — окислы одного или двух металлов; вместо одного из окислов может содержаться вода. Составы характеризуются соотношением $R = M/P$, где M — число эквивалентов металла, P — число атомов фосфора. В конденсированных фосфатах тетраэдры PO_4 связаны через атомы кислорода с образованием колец, цепей или сеток. Хотя представители этого класса соединений были известны с начала прошлого столетия, изучение конденсированных фосфатов стало систематическим лишь после того, как была установлена основная особенность их строения как полимеров. Нас будет интересовать часть системы (рис. 1), отвечающая составам $R \geq 1$, не содержащим водорода. Эта область системы на рис. 1 изображается трапецией $M^I PO_3 - M^II PO_3 - M_2^{II} O - M_2^I O$. Соединения, отвечающие этой области, получают тер-

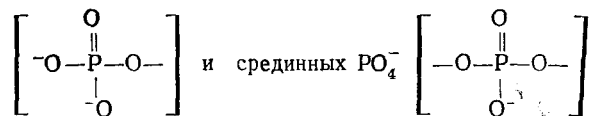
Тождество структурных единиц расплавов и стекол показано рядом авторов¹²⁻¹⁸ путем исследования спектров комбинационного рассеяния и ИК спектров поглощения, что сделано, к сожалению, для немногих составов. Эти данные позволили заключить, что в стеклах имеются цепные и немного кольцевых фосфатов, разветвленные почти отсутствуют. Идентификация анионов сделана на основании сопоставления спектров стекол и расплавов со спектрами кристаллов индивидуальных фосфатов, структура которых была установлена рентгенографически или другими методами.

Хроматографические исследования фосфатных стекол проведены, начиная с 50-х годов, наиболее широким фронтом школами Тило¹⁹⁻²¹, Везером и Уистменом²²⁻³¹, Мидоукрофтом с сотр.³² При плавлении даже определенных кристаллических фосфатов — три- и тетра- (но не ди-) — образуется смесь анионов, причем преобладает анион с длиной цепи, на 1 меньшей, чем средняя длина цепи (\bar{n}), которая, как легко показать, связана с относительным содержанием окислов $R=M/P$ соотношением $\bar{n} = \frac{2}{R-1}$. Изолированный ион PO_4^{3-} был обнаружен только

в расплавах с $n < 2$, т. е. в расплавах смесей дифосфата с ортофосфатом (см.¹, стр. 477).

Исследования анионного состава стекол не дают полного представления о состоянии расплавов, так как в последних, вследствие их малой по сравнению со стеклами вязкости, возможны процессы, связанные с образованием радикалов и реакциями с участием последних. Согласно^{21, 33}, многочисленные превращения в расплавах полифосфатов связаны с образованием промежуточных продуктов — радикалов $NaPO_3$, PO_3 и других.

Руководящую нить в представлениях об анионном составе в расплавах цепных полимеров дало применение к фосфатам «теории беспорядочной перестройки конденсированных полимеров» Флори³⁴, исследовавшего полимеризацию органических жидкостей. Он рассмотрел статистически полимеризацию оксикислот, допустив обмен между молекулами составляющими их «сегментами». Эти понятия и методы были перенесены Везером^{1, 35, 36} на полифосфаты. Фосфатный расплав с определенным n характеризуется содержанием некоторого неизменного количества концевых групп PO_4^{2-} :



аналогичных «сегментам» Флори. В конечном итоге Везер получил функцию распределения — уравнение для определения анионного состава с заданной средней длиной цепи n . Если при этом электролитическая диссоциация в расплаве велика, то анионные цепи, благодаря большой концентрации отрицательных зарядов, ведут себя как «жесткие стержни»; если диссоциация мала, то отрицательные заряды частично нейтрализованы, и анионы проявляют себя как «гибкие цепи». В отсутствие ионов PO_4^{3-} и непрореагировавших окислов функция распределения, характеризующая весовое распределение фосфора по цепям разной длины, при средней длине цепи n для «гибких» цепей имеет вид

$$\omega_{(n)} = \frac{n}{n(n-1)} \left(\frac{n-2}{n-1} \right)^{n-2} \quad (1)$$

где $\omega_{(n)}$ — весовая доля фосфора в цепях, содержащих n атомов Р; $n \geq 2$. Для «жестких стержней» функция распределения принимает более сложный вид. В работах ^{26, 28, 32} сопоставлены для стекол различного состава экспериментальные и теоретические выводы о распределении фосфора по цепям различной длины. Экспериментальные выводы были сделаны путем обработки хроматографических данных, теоретические — на основании уравнений, следующих из теории Флори. Экспериментальные данные лежат между расчетными, получаемыми в предположении «гибких цепей» и «жестких стержней». В последние годы теория получила дальнейшее развитие в работах ^{37, 38}. Однако наиболее значимые выводы до сих пор были сделаны из первоначальной теории Флори.

Мидоукрофт и Ричардсон ³² попытались подойти к термодинамическим свойствам расплавов полифосфатов, используя теорию Флори, уравнениям которой придали вид, удобный для термодинамических оценок. Формула распределения Флори представлена в виде

$$N_n = \left(\frac{\bar{n} - 1}{n} \right)^{n-1} \cdot \frac{1}{n} \quad (2)$$

где N_n — мольная доля n -мера в смеси, \bar{n} — средняя длина цепи. Каждый n -мер находится в равновесии с продуктами распада:

$$2P_n = P_{n-1} + P_{n+1} \quad (3)$$

Приведенная реакция характеризуется константой равновесия (K)

$$\frac{[P_{n-1}] \cdot [P_{n+1}]}{[P_n]^2} = K_n \quad (4)$$

Выражения в скобках означают мольные доли каждого полимера. Полученные $(n-1)$ - и $(n+1)$ -меры также диспропорционируют:

$$2P_{n-1} = P_{n-2} + P_n \quad (4a); \quad 2P_{n+1} = P_n + P_{n+2} \quad (4b)$$

и т. д.

Каждое из уравнений характеризуется определенной константой равновесия. Подставляя в уравнение (4) и остальные для констант равновесия мольные доли полимеров по (2), находим, что все константы равны единице. Оказалось ³², что экспериментальные значения констант, полученные хроматографированием ряда стенок ($n=4,6$; катионы Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+}), не равны единице; это значит, что распределение фосфата по цепям разной длины не вполне беспорядочно. С увеличением n константы возрастают приближаясь к 1 и (в немногих случаях) даже превосходят 1. Отклонения от 1 при одной и той же средней длине цепи \bar{n} уменьшаются при переходе Na—Li—Ca—Zn .

В выражении

$$RT \ln K_n = \Delta G_n = \Delta H_n - T \Delta S_n \quad (5)$$

авторы ³² пренебрегли энтропийным членом, что имеет некоторые основания, так как диспропорционирующий анион весьма похож на образующиеся. По K_n они нашли ΔH_n — тепловой эффект реакции диспропорционирования, который оказался положительным, т. е. этот процесс сопровождается поглощением теплоты. При одном и том же катионе ΔH_n возрастает при уменьшении \bar{n} , т. е. при укорочении цепи. Это понятно, так как чем меньше \bar{n} , тем больше разница между соседними n -мерами. При одном и том же \bar{n} тепловые эффекты диспропорционирования уменьшаются при переходе K(Na)—Li—Ca—Zn . Так как в выражении

$$d \ln K_n / dT = \Delta H_n / RT^2 \quad (6)$$

ΔH_n мало, следует, что температурное изменение анионного состава незначительно; оно, как показал опыт, почти незаметно при существующей в настоящее время точности хроматографического анализа стекол.

III. ВОДА В ФОСФАТНЫХ РАСПЛАВАХ

В становлении и превращениях конденсированных фосфатов большую роль играет вода, поскольку, как отмечено выше, в концевые группы длинноцепочечных фосфатов входят ионы гидроксила. Участие воды наиболее изучено для фосфатов натрия. При обезвоживании дигидрофосфата вблизи 240° наряду с триметафосфатом образуются цепные полифосфаты (кристаллическая роль Мадрелла), которые выше 400° полностью превращаются в кристаллы кольцевого триметафосфата³⁹, причем цепи замыкаются в кольца с выделением воды концевых групп. Она частью улетучивается, частью остается, образуя, может быть, даже клатраты. При плавлении большая часть триметафосфата снова переходит в полифосфаты: вода, задержавшаяся в кристаллах, позволяет кольцам развернуться в длинные цепи с гидроксильными группами на концах. При кристаллизации расплава снова получается триметафосфат с испарением части воды из солевой массы. На этом основан прием обезвоживания расплавов путем попеременной кристаллизации и плавления.

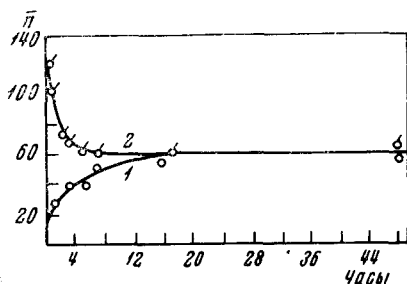


Рис. 2. Зависимость средней длины цепи (\bar{n}) соли Грэма от продолжительности выдерживания при 650° при давлении паров воды 55,3 торр⁴¹: 1 — соль получена из NaH_2PO_4 ; 2 — соль получена из безводного фосфата

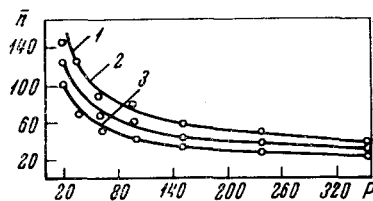


Рис. 3. Зависимость средней длины цепи расплавов полифосфата натрия от температуры и давления паров воды⁴¹: 1 — 850° ; 2 — 750° ; 3 — 650° \bar{n} — средняя длина цепи, P — давление паров воды, торр

Согласно^{40, 41}, давление пара воды над расплавами определяет тип выделяющихся полимеров и длины содержащихся в расплаве анионов. На рис. 2 представлено⁴¹ изменение средних длин цепей в зависимости от времени выдерживания расплавов на воздухе. Расплав обезвоженного триметафосфата поглощает из воздуха воду, цепи укорачиваются. Точки характеризуют изменения расплава, полученного дегидратацией однозамещенного ортофосфата. Расплав на воздухе теряет воду, цепи удлиняются. Через 24 часа оба расплава приходят к одинаковой средней длине цепи, отвечающей парциальному давлению воды в воздухе. Изотермы, приведенные на рис. 3, показывают уменьшение средней длины с увеличением парциального давления паров воды в атмосфере. При постоянном давлении с повышением температуры цепи $(\text{NaPO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ удлиняются, очевидно, вследствие удаления части воды из расплава.

По наблюдениям⁴², длительное истирание кристаллов или стекол конденсированных фосфатов также ведет к изменению длины цепей в сто-

рону их укорочения. В этом процессе, очевидно, тоже принимает участие вода окружающей атмосферы.

Парциальное давление воды влияет даже на относительное содержание в продуктах обезвоживания кристаллических модификаций одного и того же фосфата, что показано на примере триполифосфата натрия⁴³; это связано с образованием в качестве промежуточных соединений фаз полифосфатов, длина цепей которых определяется давлением водяного пара. Способность к поглощению и выделению воды при образовании различных фаз очевидна также и для конденсированных фосфатов других металлов^{44–49}.

Количественное определение воды, содержащейся в полифосфатных расплавах и стеклах, представляет затруднение, и лишь в немногих работах* приводится количественное содержание воды в расплавах.

Везер¹ (см. ¹, стр. 593) отметил, что плавление при 700° NaH_2PO_4 дает препарат NaPO_3 , с n , равным 20–50; выдерживанием расплава при 700–800° в течение месяца n увеличивается до 250–500, что соответствует содержанию воды 0,07–0,03 вес. %.

Вода, содержащаяся в расплавленных метафосфатах, реакционно-способна. Из расплавленного NaPO_3 , выдержанного 2 часа при 800° и затем смешанного с NaCl , выделяется преимущественно HCl . В расплаве смесей $\text{KPO}_3 + \text{NaCl}$ выделение HCl заканчивается практически через 2 часа. Судя по количеству выделившегося HCl , формула исходного препарата была $(\text{KPO}_3)_{114} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Препарат же NaPO_3 содержал воды больше, и за 2 часа реакция не заканчивалась⁴⁸.

IV. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ

1. Системы метафосфат — окисел того же металла

Системы метафосфат — окисел с тем же катионом отвечают боковым сторонам треугольника (рис. 1) вниз от фигуративных точек метафосфатов. Диаграммы плавкости таких систем изучаются в основном методами закалки и термографии; изучены системы с окислами: Li_2O ⁵⁰; Na_2O ^{51, 52}; K_2O ⁵³; MgO ⁵⁴; CaO ^{55, 56}; SrO ⁵⁷; ZnO ⁵⁸; CdO ⁵⁹; PbO ^{60, 61, 62}; NiO , CoO ⁶³; Fe_2O_3 ⁶⁴. Кривые ликвидус всех этих систем имеют ветви метафосфата — цепного или кольцевого, а также ветви ди- и орто-фосфата**.

В системах с Na_2O ^{51, 52} и K_2O ⁵³, кроме ветвей ди- и орто-фосфата, есть ветвь триполифосфата $\text{M}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$; в системе с CaO найдена короткая ветвь фазы переменного состава (тремелита), оказавшегося⁶⁵ гексаполифосфатом с анионом $(\text{P}_6\text{O}_{19})^{8-}$. В системах с SrO ⁵⁷ и PbO ⁶⁶ имеются ветви тетраполифосфатов $\text{M}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$; аналогичное соединение Ва получено из расплавов и исследовано хроматографически⁶⁷. В системах с PbO установлено также соединение, промежуточное между ди- и ортофосфатом: $\text{Pb}_5\text{P}_4\text{O}_{15} = 2\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{PbO}$ ⁶². В системах с CaO , CdO , PbO , Fe_2O_3 , SrO отмечены, кроме ранее указанных, еще соединения, более богатые основными окислами, чем ортофосфаты.

В системах с окислами трехвалентных элементов: B_2O_3 ⁶⁸, Al_2O_3 ⁶⁹, Ga_2O_3 ⁷⁰ обнаружены ортофосфаты; однако в области дифосфатов изучалась только система с Al_2O_3 , в которой найдена эвтектика между

* Например, по данным⁴⁹, на основании анализа препарата NaPO_3 методом окиски цинка, найдено меньше 0,2 вес. % H_2O .

** Система с Fe_2O_3 не изучена в области, близкой к $R=1$. Диаграммы плавкости некоторых систем, например $\text{LiPO}_3\text{—Li}_2\text{O}$ подробно не изучались; соединения получены путем сплавления соответствующих количеств компонентов.

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и Al_2O_3 . Ортофосфаты Fe^{3+} ⁷¹, Al ⁷² и В, согласно ^{73, 74}, по строению сходны с модификациями SiO_2 . Согласно ¹, AlPO_4 и BPO_4 правильнее считать смешанными ангидридами, а не ортофосфатами. Соединение $\text{Bi}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ выделено и хроматографически установлено строение его аниона ⁶⁸. В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$, исследованной другими авторами ⁷⁵ до 12 мол. % P_2O_5 , найдены твердые растворы на основе высокотемпературной модификации Bi_2O_3 . В промежутке между ветвями этой фазы и тетрафосфата должна находиться ветвь ортофосфата BiPO_4 ; дифосфат висмута стабилен лишь в твердой фазе.

В системах с окислами четырехвалентных элементов: SiO_2 ^{76, 77}, TiO_2 ⁷⁸, UO_2 ⁷⁹ имеются ветви соединений, по составу отвечающие дифосфатам: SiP_2O_7 , TiP_2O_7 , UP_2O_9 . В первом из этих соединений различными методами доказано существование дифосфат-иона ^{78, 80, 81, 82}. Ортофосфат не образуется в системе с SiO_2 ; утверждение ⁷⁶ о его образовании другими авторами не подтверждено. Характерно выделение кристаллических соединений, по составу промежуточных между ди- и ортофосфатом: $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9 = \text{SiP}_2\text{O}_7 \cdot \text{SiO}_2$; $\text{U}_2\text{P}_2\text{O}_9 = \text{UP}_2\text{O}_7 \cdot \text{UO}_2$, близких по составу к упоминавшемуся выше $2\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{PbO}$ ⁶². Эти соединения, а также и другие, содержащие больше основного окисла, чем ортофосфат, не отвечают формуле цепных полифосфатов $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$.

В системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$ выделено соединение, соответствующие формулам $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$ (часть Мо имеет низшую валентность) и $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ⁸³. Первое, как показала хроматография, — полифосфат с длинными цепями, второе, по данным химического анализа, — дифосфат. Соединения аналогичных составов, но не изоморфные с соединениями Мо, получены также с WO_3 ⁸³; установить состав их анионов не удалось. По данным ⁸³ можно заключить, что ветвь соединений с формулой дифосфатов граничит с ветвью трехоксидов, т. е., что ортофосфаты ни в той, ни в другой системе не образуются. Но так как диаграммы состояния не изучены, это заключение требует проверки.

2. Системы «метафосфат — окисел другого металла»

Системы, построенные из метафосфата одного и окисла другого металла, соответствуют диагоналям трапеции в нижней части рис. 1 и могут быть представлены как сечения взаимных систем $\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{II}}/\text{PO}_3, \text{O}$. Правильность этого представления подтверждена экспериментальными данными ^{84–86} по системам, в которых $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$ или K , $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$: расплавы, отвечающие точке пересечения диагоналей, оказываются насыщенными одной и той же фазой (смешанным дифосфатом $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$) независимо от исходных компонентов: $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ и окислов щелочных металлов, или ZnO и метафосфатов щелочных металлов. Но, в отличие от известных многочисленных солевых систем, в описываемых системах оба диагональные сечения стабильны, т. е. соответствуют двойным системам, имеющим одну общую ветвь смешанного дифосфата; его фигуративная точка соответствует пересечению диагоналей квадрата, изображающего взаимную систему. Остальные ветви обоих сечений, кроме ветвей компонентов, принадлежат продуктам соединений исходных веществ — смешанным фосфатам, которые различаются в рассматриваемых системах соотношением катионов и даже анионами. В системе $\text{Na}, \text{Zn}/\text{PO}_3, \text{O}$ диагональное сечение $\text{NaPO}_3\text{—ZnO}$ ⁸⁴ имеет ветви $\text{Na}_3\text{ZnP}_3\text{O}_{10}$ и NaZnP_4O_4 (кроме ветви смешанного дифосфата); диагональное сечение $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{O}$ ^{85, 86} — ветви, вероятно, $\text{Na}_2\text{ZnP}_8\text{O}_{25}$ (строение аниона не установлено) и, предположительно, ветвь смешанного ортофосфата.

В системе $K, Zn//PO_3O$ ^{85, 86} на диагональных сечениях $KPO_3 - ZnO$ и $Zn(PO_3)_2 - K_2O$ образуются (кроме смешанных дифосфатов) соединения $K_3ZnP_3O_{10}$, $KZnPO_4$ и, соответственно, $K_4ZnP_3(P_3O_{10})_2$ и, вероятно, $K_4Zn(PO_4)_2$.

В остальных изученных системах « $NaPO_3$ — основной окисел другого металла» ($M^{II} = Mg$ ⁸⁴; Cd, Pb, Mn ⁸⁷; Fe^{3+} ⁸⁸, Al ⁸⁹, Ce, Nd, Sm ⁹⁰) также констатированы смешанные соли: дифосфаты (во всех системах с двухзарядным катионом) типа $Na_2M^{2+}P_2O_7$; дифосфаты с трехзарядным катионом $Na_6Al_2(P_2O_7)_3$ и $Na_6Ce_2(P_2O_7)_3$; трифосфаты $Na_3MgP_3O_{10}$, $Na_3PbP_3O_{10}$, $Na_9Al_2(P_3O_{10})_3$, $Na_9Fe_2(P_3O_{10})_3$; ортофосфаты всех двухвалентных металлов $NaM^{2+}PO_4$; ортофосфаты трехвалентных $Na_3Fe_2(PO_4)_3$, $Na_3Al_2(PO_4)_3$. Характерно, что в системах Ce и Nd смешанный ортофосфат получается с избытком основания $(M^{3+}PO_4)_2 \cdot Na_2O$. Строение соединений с трехзарядными катионами, вероятно, не выражается приведенными формулами, так как трехвалентные металлы могут входить в какой-то мере в анионы, судя по их роли в ортофосфатах Al, V (см. выше).

При растворении WO_3 и MoO_3 в $NaPO_3$ выделяется только одно соединение 1:1, как показывают диаграммы плавкости^{87, 91}. Хроматографическое исследование этих соединений, полученных препаративно не сколько раньше⁹², показало, что эти соединения — смешанные ортофосфаты вольфрамила $(WO_2)^{2+}$ или молибденила $(MoO_2)^{2+}$ и Na .

В описанных системах получающиеся фазы — смешанные соли, содержащие оба катиона. Ни в одной из полученных диаграмм диагональных сечений нет ветвей соединений, образующихся в двойных системах (т. е. изображаемых точками на сторонах квадрата — диаграммы взаимной системы). Характерно образование смешанных трифосфата Na и катионов Mg, Zn, Pb, Al, Fe^{3+} , которые в отсутствие Na трифосфатов не дают. Обращает на себя внимание отсутствие смешанного дифосфата в диагональном сечении $NaPO_3 - Fe_2O_3$.

Реакции соединения, констатируемые диаграммами плавкости систем метафосфат — окисел, отражают характерное свойство полифосфатных цепей присоединять ион кислорода. При этом из одного исходного аниона получаются два более коротких, а две срединные группы превращаются в две концевые. Из имеющихся скудных термохимических данных можно заключить, что эта реакция экзотермична.

Однако не всегда образование нового аниона приводит к стабильности диагональных сечений. Дифосфаты Li и Na ⁹³, Li и K ⁹⁴ образуют простые эвтектические системы. Диагональные сечения взаимных систем $Li, Na(K)//PO_3$, O не могут быть двойными системами, так как при концентрациях окислов, допускающих образование аниона P_2O_7 , вместо смешанных дифосфатов, характерных для стабильных сечений, будут выделяться простые.

Как было показано⁹⁵, распад аниона P_3O_{10} на P_2O_7 и PO_4 приводит к образованию смешанных фосфатов только при растворении в трифосфате натрия окислов двухзарядных катионов с малым радиусом — Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} (а по⁸⁷ также Pb^{2+}). При растворении же SrO и BaO получены⁹⁵ отдельно дифосфат $Sr(Ba)$ и дифосфат Na . Поэтому в системе $Na, Zr(Ba)//PO_3$, O возможны нестабильные диагональные сечения. С другим явлением связана нестабильность диагональных сечений в системе $Na, K//PO_3, P_2O_7$ ⁹⁶: сечения проходят через поле смешанного триполифосфата $Na_5P_3O_{10} \cdot K_5P_3O_{10}$, фигуративная точка которого лежит вне диагональных сечений.

Взаимодействие $NaPO_3$ с основными окислами не исчерпывается реакциями соединения, наблюдаемыми при записи кривых нагревания

отожженных сплавов. При продолжительном выдерживании TiO_2 , Fe_2O_3 , CdO , CuO , PbO , Sb_2O_3 в расплаве NaPO_3 были выделены вещества, которые можно представить как продукты замещения в гипотетическом соединении $\text{Na}_{15}\text{P}_7\text{O}_{25}$ части Na на другой металл; эти вещества являются продуктами обмена⁹⁷. При этом расплав обогащается основными окислами, которые в той или иной форме должны выделиться при дальнейшей кристаллизации расплава⁸⁸.

При высокотемпературной обработке металлов давлением с применением в качестве смазки NaPO_3 также были найдены вещества⁹⁸, которые не могут быть представлены как продукты реакций соединения метафосфата с окисью железа, но имеют другую полимерную структуру.

По наблюдениям^{99, 100}, кремнезем, будучи растворен в расплаве NaPO_3 , выделяется в виде кристобалита. По данным¹⁰¹, вопреки ранним утверждениям, кремнезем не образует соединения и с $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, выделяясь из расплава как кристобалит. Однако в стеклах $\text{NaPO}_3\text{—SiO}_2$ рентгенографически найдены¹⁰² связи P—O—Si , т. е. силикофосфаты. Термодинамическими расчетами и экспериментально показано¹⁰³, что SiO_2 вытесняет P_2O_5 из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Еще более кислотный окисел — жидкая SO_3 , по данным^{104, 105}, уже ниже 100° вытесняет P_2O_5 из мета-, три-, ди- и ортофосфатов с образованием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

3. Системы из двух полифосфатов с общим анионом

Системы из двух фосфатов с общим анионом соответствуют горизонтальным сечениям в треугольнике состава (рис. 1). Общий анион в системах из метафосфатов условен, потому что одна и та же фигуративная точка отвечает и кольцевым фосфатам с разными n , и цепным. Эти системы, как показывает весь опыт их исследования, двойные. К настоящему времени изучены диаграммы состояния систем из метафосфатов*: Li—Na , Li—K , Li—Cs , Na—K ^{106, 107}, Na—Ca ^{108, 109}, K—Ca ^{110, 111}, K—Mg ¹¹¹, K—Cu ¹¹², Na—Zn , K—Zn ¹¹³, Mg—Zn ¹¹⁴, Cd—Zn ¹¹⁵. В перечисленных системах, кроме первой и двух последних, найдено по одному конгруэнтно плавящемуся соединению $2\text{NaPO}_3 \cdot \text{KPO}_3$, $4\text{NaPO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, $2\text{KPO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ и типа 1:1. В системах $\text{LiPO}_3\text{—NaPO}_3$, $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2\text{—Zn}(\text{PO}_3)_2$ и $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\text{—Zn}(\text{PO}_3)_2$ найдены обширные области твердых растворов, вплоть до непрерывного ряда.

Приведенный материал указывает, что образованию смешанных полифосфатов благоприятствует разница обобщенных моментов катионов** ($\mu = Z/r$, где Z — заряд, r — радиус иона), как и в системах из галогенидов, в которых при образовании соединений возникают в той или иной мере комплексные анионы с ковалентными связями. Образование изученных хроматографически $4\text{NaPO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ^{109, 118}, $\text{KPO}_3 \cdot \text{MgPO}_3$ и $\text{KPO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ¹¹¹ сопровождается перестройкой анионов: все три двойные соли — триметафосфаты, тогда как выделяющийся из расплавов или стекол $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ — тетраметафосфат¹⁹, а $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ и KPO_3 имеют цепные анионы. Многочисленные соединения, полученные путем сплавления окислов с однозамещенными фосфатами (например, в работе¹¹⁹), лишь отчасти отраженные диаграммами состояния в указанных ранее работах, не противоречат приведенным наблюдениям о связи образования соединений с соотношениями кристаллохимических характеристик катионов.

* Приводим только наиболее полные исследования.

** Семенченко^{116, 117} впервые показал значение величины μ , характеризующей взаимодействие частиц в ионных жидкостях; мы пользуемся этим термином.

По условиям образования твердых растворов полифосфаты также не отличаются от других солей. Различие в анионах (в LiPO_3 — цепи, в NaPO_3 — кольца), как видно, не имеет значения, вопреки мнению Таммана и Руппеля¹²⁰, которые связывали отсутствие твердых растворов в системе NaPO_3 — KPO_3 с различием анионов: NaPO_3 выделяется из расплавов в виде триметафосфата, т. е. с кольцевым анионом, KPO_3 — в виде соли Куррола, имеющей цепной анион. Образующееся в системе NaPO_3 — KPO_3 соединение сближает ее с системой из сульфатов тех же металлов.

В тройной системе Cd, Mg, Zn//PO_3 , исследованной частично¹¹⁵, преобладают твердые растворы со структурой $\text{Mg(PO}_3)_2$.

В системе из инконгруэнтно плавящихся триполифосфатов Na и K , изученной как сечение взаимной системы $\text{Na, K//PO}_3, \text{P}_2\text{O}_7$ ⁹⁶, образуется соединение $\text{Na}_5\text{P}_3\text{P}_{10} \cdot \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, плавящееся инконгруэнтно с образованием твердых растворов дифосфатов.

В изученных системах из дифосфатов не возникают новые анионы. Эти системы не отличаются от обычных систем с общим анионом (см., например,^{93, 94}).

В. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННЫХ ФОСФАТОВ

1. Индивидуальные фосфаты

Из физических свойств расплавленных фосфатов наиболее изучены поверхностное натяжение σ и плотность ρ . Егер.¹²¹ в 1917 г. впервые применил разработанные им методики измерений σ и ρ при высоких температурах к расплавам NaPO_3 и KPO_3 . Каллис и др.¹²² на основании измерения σ и ρ NaPO_3 и расчетов степени полимеризации 9 и 1 соответственно. Учитывая допущения, принятые в расчете, авторы рассматривают свои результаты как «слабое подтверждение теории беспорядочной перестройки». Величины σ и ρ NaPO_3 , KPO_3 и $\text{Ca(PO}_3)_2$ объяснены¹²³ понижением σ по ряду Ca, Na, K при уменьшении «коэффициента притяжения кислородного аниона», аналогичного обобщенным моментам μ (см. сноску стр. 1902).

Данные^{124–126} по σ метафосфатов $\text{Li, Na, K, Cs, Ca, Sr, Ba, Zn}$ и Mg использованы для построения зависимости метафосфатов от μ катионов (рис. 4); получена такая же плавная кривая, как для галогенидов, нитратов и т. д., но, в отличие от этих солей, без резкого максимума в области Sr и Ba . По кривым зависимости σ солей с общим катионом от обобщенных моментов анионов найдено¹²⁷, что значение μ метафосфатов щелочных металлов приблизительно соответствует обобщенному моменту концевых групп PO_4^{2-} , независимо оцененному по термохимическому радиусу ортофосфат-иона.

Отрицательные значения температурных коэффициентов $d\sigma/dT$ метафосфатов по абсолютной величине в несколько раз меньше, чем у дру-

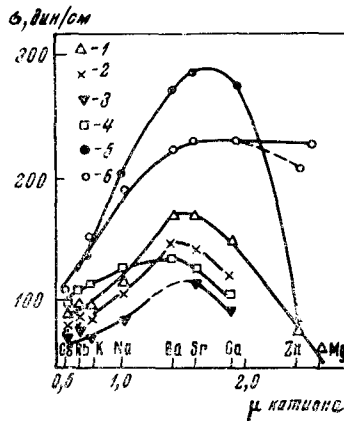


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения метафосфатов от обобщенных моментов катионов¹²²: 1 — хлориды; 2 — бромиды; 3 — иодиды; 4 — нитраты; 5 — бораты; 6 — метафосфаты

гих солей. По величинам температурных коэффициентов $d\sigma/dT$ катионы метафосфатов в порядке уменьшения абсолютных значений этой величины располагаются в ряд: $K > Na > Ca$, и как функции μ катионов дают прямую¹²³. Эта зависимость была распространена¹²⁵ на метафосфаты с с другими катионами. $Zn(PO_3)_2$ имеет¹²⁵ положительный $d\sigma/dT$, аналогично B_2O_3 и некоторым силикатам, отличаясь этим от большинства изученных солей. Согласно⁸⁶, положительные значения $d\sigma/dT$ $Zn(PO_3)_2$ объясняются тем, что в его расплавах цепи в большой мере связаны («сшиты») через атомы Zn, имеющие при этом четверную координацию.

Эти представления следуют из исследований Zn-фосфатных стекол^{128–130}. С повышением температуры убывает концентрация «сшитых» цепей, поверхностно активных по отношению к другим составляющим расплава, что противодействует убыли σ , вызываемой уменьшением межчастичного взаимодействия при повышении температуры. Выход Zn из четверной координации при нагревании отражается и на объемных свойствах $Zn(PO_3)_2$. Как показано⁸⁶, абсолютная величина $d\rho/dT$ $Zn(PO_3)_2$ в пять раз меньше, чем $d\rho/dT$ $NaPO_3$ и в 10 с лишним раз меньше, чем та же величина у неполимеризованных солей. Это объяснено тем, что несшитые цепи, концентрация которых повышается при нагревании, допускают более плотную упаковку, чем «сшитые», что противодействует термическому расширению. Более плотная упаковка цепей сопровождается и большей упорядоченностью, чем может быть объяснено уменьшением энтропии при увеличении поверхности, следующее из положительных температурных коэффициентов $d\sigma/dT = -\Delta S$. Это объяснение представляется в случае $Zn(PO_3)_2$ более обоснованным, чем представление о растяжении^{131, 132}, разглаживании при увеличении поверхности скрученных и смятых цепей поверхностного слоя. Образование поверхности $Zn(PO_3)_2$, благодаря $\Delta S < 0$, должно идти с выделением тепла. Данные¹³³ по σ и ρ метафосфатов Li, Na, Ca, Zn подтверждают связь $d\sigma/dT$ с μ ; $d\sigma/dT$ у $Zn(PO_3)_2$ в согласии с¹²⁵, положителен, у $Ca(PO_3)_2$ найден малый отрицательный температурный коэффициент.

Внутреннее трение η изучалось только для $NaPO_3$; согласно¹³⁴, оно превосходит η $NaCl$ при той же температуре в 200 раз, но в 35 раз меньше, чем у B_2O_3 , нагретого до 1000° . Данные¹³⁵ по η $NaPO_3$ и расчеты по уравнению Бачинского показали, что ячейка вязкого течения содержит не больше 8 групп PO_2 — число, близкое к найденному¹²² для степени полимеризации по уравнению Этвеша. Двигутся ли сегменты цепей по отдельности, или число PO_4 в ячейке соответствует средней длине перестраивающихся цепей, авторы считают неясным. На основании^{49, 136} найдено с помощью уравнения Бачинского, что ячейка вязкого течения содержит 30 групп. Получаемые значения на несколько порядков меньше, чем находили путем исследования растворов и кристаллов^{137–139}.

Давление пара расплавленных фосфатов изучено очень мало. По данным¹⁴⁰, давление пар $Al(PO_3)_3$ при 1450° достигает 115 мм рт. ст. О том, каково давление пара или диссоциации других метафосфатов, имеются лишь сделанные мимоходом замечания, что давление расплавов метафосфатов того или иного металла «незначительно»⁴⁹, что диссоциация незаметна при нагревании расплава в течение 8 часов при 1000° ¹⁴¹; с другой стороны, есть указание, что выше 1000° «за некоторое время» заметно теряется P_2O_5 ¹²³, потеря P_2O_5 метафосфатом Ca также отмечалась⁵⁵. Данные по электропроводности расплавленных метафосфатов имеются в работе¹⁴².

2. Системы «метафосфат — окисел»

Из свойств расплавов систем «метафосфат — окисел того же металла» наибольшее внимание исследователей также привлекли поверхностные и объемные свойства. Изучена¹²² система $\text{NaPO}_3\text{—Na}_2\text{O}$; возрастание σ и ρ (при постоянной температуре) с возрастанием R объяснено укорочением цепей, о котором заключили по титрованию концевых групп водных растворов закаленных стекол. Аналогичные выводы получены¹²³ для систем $\text{NaPO}_3\text{—Na}_2\text{O}$, $\text{KPO}_3\text{—K}_2\text{O}$, изученных до $R=2$, и $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{—CaO}$ до $R=1,66$. Наклон прямых, выражающих зависимость σ от R , увеличивается по мере увеличения μ катиона. Возрастание σ при увеличении R объяснено возрастанием «плотности связи» вблизи поверхности. С увеличением R для каждой системы $d\sigma/dT$ убывает*, т. е. абсолютные значения $d\sigma/dT$ растут.

Возрастание σ при увеличении концентрации окисла было найдено в системе $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{—CaO}$ ¹⁴³. Для системы $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{—ZnO}$ также наблюдали⁸⁶ возрастание σ с увеличением R ; при $R=2$ найден излом, вызванный^{86, 143} появлением при этой концентрации поверхностно инактивных анионов PO_3^- . Увеличение $d\sigma/dT$ при добавлении ZnO объясняется благоприятным действием окисла на распад при повышении температуры поверхностно активных «сшитых» полифосфатных анионов. Лишь по достижении определенной концентрации окисла $R=1,43$, когда остается мало «сшитых» цепей, $d\sigma/dT$ уменьшается с увеличением R , оставаясь в исследованном интервале концентраций ZnO положительным.

Изучены¹³³ σ и молярные объемы v двойных систем из метафосфатов Li , Na , Ca , Zn и окислов с теми же компонентами для составов $R=1; 1,5; 1,66$. Величина σ растет с увеличением R для литиевой, натриевой и кальцевой систем; для цинковой системы σ оказалось практически независимым от R ; $d\sigma/dT$, отрицательные для систем с Li и Na и положительные для систем с Ca и Zn , убывают с возрастанием R . Положительные $d\sigma/dT$ авторы связывают с тенденцией Ca и Zn давать ковалентные связи с кислородным атомом, а также и с тем, что при одних и тех же R в этих системах длина цепи больше, чем в системах, содержащих Li и Na , как было показано хроматографическим методом³¹. Высказаны возражения¹³³ против применения к фосфатам объяснения¹⁴⁴, связывающего $d\sigma/dT$ силикатов с разукрупнением анионов полимеров при нагревании, так как по хроматографическим определениям анионный состав полифосфатов с температурой изменяется мало.

Во всех приведенных работах изотермы изученных свойств не отражают образования трифосфатов щелочных металлов и гексаполифосфата кальция, констатируемых диаграммами плавкости. Образование дифосфатов отмечено только в системе с ZnO . Найденный¹⁴³ излом изотермы $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{—CaO}$ соответствует аниону $(\text{P}_4\text{O}_{13})^{6-}$.

Укорочение цепей при введении в полифосфаты Li , Na , K , Ca окислов с общим катионом было показано¹⁷ путем исследования ИК спектров стекол. Прибавление окислов смещает пики в сторону больших частот. Эти данные подтверждают приведенные выше объяснения зависимости σ от R и μ .

В работах^{85, 86} изучены σ и ρ расплавов диагональных сечений системы Zn , Na/PO_3 , O и аналогичной системы, содержащей K вместо Na . Изотермы σ сечений $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{—K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})$ имеют минимумы, чем отличаются от описанных выше изотерм двойных систем, содержащих один

* В дальнейшем возрастание абсолютных значений отрицательных величин также будем называть убылью функции.

ТАБЛИЦА 1

Изотермы свойства двойных систем из метафосфатов

| №№ | Система | Тип диаграммы, соединение | Изотерма σ | $d\sigma/dT$ | Изотерма ϕ или $\Delta\phi$ |
|----|---------------------------------------|--|--|---------------------------|--|
| 1 | $\text{LiPO}_3\text{—NaPO}_3$ | эвтектика ^{106, 107} | слабо выпукла к оси состава ^{133, 141, 153} | — | прямолинейна ^{133, 141, 153} |
| 2 | $\text{LiPO}_3\text{—KPO}_3$ | $\text{LiPO}_3\cdot\text{KPO}_3$ ^{106, 107} | То же ¹⁵² | — | — |
| 3 | $\text{NaPO}_3\text{—KPO}_3$ | $2\text{NaPO}_3\cdot\text{KPO}_3$ ^{106, 107} | То же ¹⁵³ | — | выпукла от оси состава ^{150, 151} |
| 4 | $\text{NaPO}_3\text{—Ca(PO}_3)_2$ | $4\text{NaPO}_3\cdot\text{Ca(PO}_3)_2$ ^{108, 109} | То же ^{133, 141} | — | То же ^{133, 141} |
| 5 | $\text{NaPO}_3\text{—Zn(PO}_3)_2$ | $\text{NaPO}_3\cdot\text{Zn(PO}_3)_2$ ⁸⁶ | минимум при 50 мол. % NaPO_3 | меняет знак ⁸⁶ | с перегибом ^{88, 133, 151} |
| 6 | $\text{KPO}_3\text{—Ba(PO}_3)_2$ | — | излом при ~ 70 мол. % KPO_3 ¹⁴¹ | — | — |
| 7 | $\text{KPO}_3\text{—Zn(PO}_3)_2$ | $\text{KPO}_3\cdot\text{Zn(PO}_3)_2$ ⁸⁶ | минимум при 70 мол. % KPO_3 ^{86, 151} | меняет знак ⁸⁶ | с перегибом ^{86, 151} |
| 8 | $\text{Ca(PO}_3)_2\text{—Zn(PO}_3)_2$ | — | выпукла от оси состава ¹³³ | — | — |

катион. Отражаемое диаграммами плавкости образование смешанных олигофосфатов, как и в системах метафосфат—окисел того же металла, не определяет вида изотерм σ . При прибавлении к $\text{Zn(PO}_3)_2$ окислов Na или K σ не возрастает, как в системе $\text{Zn(PO}_3)_2\text{—ZnO}$, но уменьшается. По мнению авторов^{85, 86}, уменьшение вызывается поверхностной активностью Na и K по отношению к Zn, а также, возможно, образованием комплексных анионов, природа которых неясна, но которые обусловлены стремлением Zn к образованию ковалентных связей. Параллельно с этим идет обычное при введении в расплав окисла укорочение цепей полимера^{144, 145}. Начиная с некоторой концентрации, влияние последнего процесса на σ преобладает — σ начинает возрастать. Ход температурных коэффициентов $d\sigma/dT$ может быть объяснен также с прибавлением Na_2O и K_2O они уменьшаются, но в некотором интервале концентраций изменяются мало, так как при повышении температуры поверхностно активные комплексные анионы распадаются с образованием инактивных. Присутствие в расплавах новых сложных анионов демонстрируется положительными $\Delta\phi$ смещения, аналогично тому, что наблюдается в солевых системах¹⁴⁶, в которых образование в расплавах комплексных анионов с ковалентными связями ведет к положительным $\Delta\phi$. О глубоких химических взаимодействиях при растворении в расплаве NaPO_3 окислов двух- и трехвалентных металлов свидетельствуют и избыточные изменения химических потенциалов, отмеченные^{147–149} при изучении химических и концентрационных цепей, содержащих растворы окислов Pb, Bi, Ni, Sb в расплавленном NaPO_3 .

3. Системы с общим анионом

В таблице собраны и сопоставлены с данными по плавкости характеристики изотерм σ , $d\sigma/dT$ и $\Delta\phi$ систем из метафосфатов. Системы

1, 2, 3 отнесены авторами¹⁵² к идеальным; в качестве критерия идеальности для σ принято уравнение Жуховицкого¹⁵³ в форме, данной этому уравнению Гуггенгеймом¹⁵⁴. В работах^{141, 155} показано, что в большей части солевых систем с образованием соединения на изотермах σ имеются замечательные точки. Поведение (см. табл.) системы 3 в расплавах может быть поставлено в соответствие с тем, что по данным ИК спектров¹⁵⁰ в ее закаленных сплавах имеются только компоненты, т. е. соединение при плавлении диссоциирует. То же можно предположить и для систем 2. Хроматограммы закаленных сплавов систем 1, 2, 3 указывают на аддитивность анионного состава¹³³. Система 4 представляет собой переход к системам, содержащим в расплавах недиссоциированные соединения; замечательных точек нет, но есть отрицательное отклонение σ от рассчитанного по формуле Гуггенгейма^{133, 141}. Системы 5 и 7, диаграммы плавкости которых отмечают образование соединений⁸⁶, а также система 6, для которой есть основания ожидать образования соединений по аналогии с другими системами, содержащими те же катионы, имеют изотермы σ с минимумами или изломом (рис. 5). Хроматограммы систем 4, 5 указывают¹³³ на увеличение длин цепей при прибавлении метафосфата двухвалентного металла к расплаву NaPO_3 . На этом основании авторы¹³³ считают, что изменение анионного состава при образовании соединений в расплавах полифосфатов сводится к удлинению цепей; постоянство σ в области минимумов они объясняют неизменностью концентрации коротких и длинных цепей.

По данным¹³³, расплавы систем 4, 5, 7 образуются из компонентов с увеличением объема. Это объяснено увеличением концентрации длинных цепей под влиянием двухзарядного катиона. По⁸⁶ ход $\Delta\theta$ в двух последних системах более сложен: при малых содержаниях щелочного металла кривая $\Delta\theta$ вогнута ($\Delta\theta < 0$, смешение жидких компонентов сопровождается сжатием), при больших — выпукла от оси абсцисс ($\Delta\theta > 0$). Ход кривых $\Delta\theta$ и $d\Delta\theta/dT$, а также минимумы на изотермах σ , объяснены^{86, 141, 151} наложением эффектов: первые порции прибавленного к $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ метафосфата щелочного металла уменьшают σ вследствие поверхностной активности $\text{Na}(\text{K})$ и образования поверхностно активных комплексных анионов, на которые σ резко реагирует. Однако объем при этом не увеличивается*, а уменьшается, так как идущая при прибавлении $\text{NaPO}_3(\text{KPO}_3)$ деструкция «сшитых» цепей $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ на θ влияет сильнее, чем появление малого количества комплексных анионов; лишь при большой концентрации метафосфатов щелочных металлов концентрация комплексных анионов достаточна для появления максимума $\Delta\theta$, σ же чувствительно именно к появлению поверхностно активных частиц, менее чувствительно к увеличению концентрации поверхностно инактивных продуктов деструкции. Только при большой концентрации щелочного металла σ возрастает вследствие накопления в расплаве поверхностно инактивных несшитых цепей $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ и приближения состава к чистому $\text{NaPO}_3 \cdot (\text{KPO})_3$.

Таким образом, в системах, состоящих из метафосфата Zn или Ca и метафосфатов Na или K , процесс изменения длин цепей идет параллельно комплексообразованию. Эти представления сближают фосфатные расплавы с расплавами систем $\text{ZnCl}_2\text{—M}^1\text{Cl}$ ^{156, 157}.

σ и θ двойных систем, отвечающих по составу три- и тетраполифосфатам Na и Zn , изучен в работе¹³³. Характер изотерм σ такой же, как у системы из метафосфатов тех же металлов (рис. 6); они имеют мини-

*Для солевых систем, в которых образуется комплексный анион с преобладанием жовалентной связи, типично увеличение объема при смешении¹⁴⁶.

мумы. Изотерма Φ системы из триполифосфатов имеет резко выраженный максимум, системы из тетрафосфатов — положительные отклонения Φ от прямой.

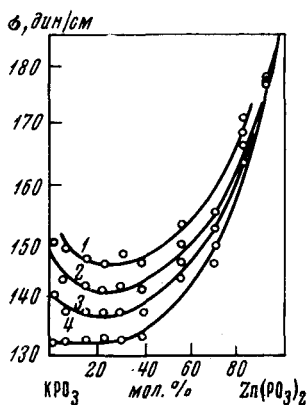


Рис. 5. Поверхностное натяжение системы KPO_3 — $Zn(PO_3)_2$ ⁸⁶: 1—800°; 2—900°; 3—1000°; 4—1110°

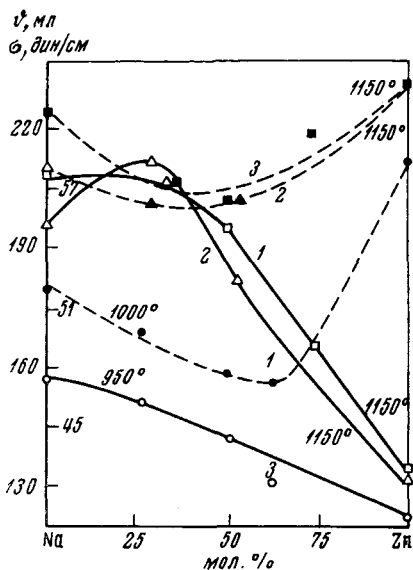


Рис. 6. Мольный объем (сплошная линия) и поверхностное натяжение (пунктир) систем из полифосфатов цинка и натрия¹³³: 1— $R=1$; 2— $R=1,5$; 3— $R=1,66$

Действие Zn и Ca на изменение свойств метафосфатов щелочных металлов, по мнению авторов¹³³, объясняется только изменением длин полимерных цепей. Эта точка зрения основывается на данных хроматографии, в то время как заключения о комплексообразовании^{86, 151} опираются на данные физико-химического анализа. Заметим, что комплексные ионы при растворении стекол для хроматографирования могут распадаться, кроме того, хроматографическое поведение полифосфатных комплексных ионов неизвестно, и отрицать их существование на основе только хроматографических данных преждевременно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962.
2. E. Thilo, J. Pure Appl. Chem., **10**, 527 (1965).
3. E. Thilo, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **4**, 1 (1962).
4. E. Thilo, U. Schuelke, Ztschr. anorg. Chem., **341**, 293 (1965).
5. J. R. Van Wazer, E. R. Karl-Kroupa, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1772 (1956).
6. U. P. Strauss, E. H. Smith, P. L. Wineman, Там же, **75**, 3955 (1953).
7. Е. Тило, ЖПХ, **29**, 1621 (1956).
8. W. Gewald, H. Schmidt, Ztschr. anorg. Chem., **272**, 253 (1953).
9. O. Samuelson, Svensk. Kem. Tid., **56**, 346 (1944).
10. H. Rudy, H. Schlosser, Ber., **73**, 484 (1940).
11. J. P. Ebel, C. r., **234**, 62 (1952).
12. Е. Ф. Гросс, В. А. Колесова, Сб. Памяти С. И. Вавилова, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952, стр. 231.
13. A. Simon, E. Steger, Ztschr. anorg. Chem., **277**, 209 (1954).
14. W. Bues, H. W. Gehrke, Там же, **288**, 291, 307 (1956).
15. W. Bues, Angew. Chem., **68**, 379 (1956).

16. В. А. Колесова, Оптика и спектроск., **2**, 165 (1957).
17. D. I. Williams, B. T. Bradbury, W. R. Maddocks, J. Soc. Glass Technol., **43**, 337T (1959).
18. Я. С. Бобович, Оптика и спектроск., **13**, 492 (1962).
19. H. Grunze, E. Thilo, Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. allgem. Naturwiss., 1953, No. 5.
20. H. Grunze, E. Thilo, Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin, **1**, 510 (1959).
21. H. Grunze, Silikattechnik, **7**, 134 (1956).
22. J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc., **72**, 639 (1950).
23. A. E. R. Westmann, J. Growther, Canad. J. Chem., **32**, 42 (1954); **34**, 969 (1956).
24. A. E. R. Westman, J. Growther, J. Am. Ceram. Soc., **37**, 420 (1954).
25. A. L. Huhti, P. A. Gartaganis, Canad. J. Chem., **34**, 785 (1956).
26. A. E. Westmann, P. A. Cartaganis, J. Am. Ceram. Soc., **40**, 293 (1957).
27. M. J. Smith, Ann. Chem., **31**, 1023 (1959).
28. M. K. Murthy, M. J. Smith, A. E. R. Westman, J. Am. Ceram. Soc., **44**, 97 (1961).
29. A. E. R. Westman, M. K. Murthy, J. Am. Ceram. Soc., **44**, 475 (1961).
30. M. K. Murthy, A. E. R. Westman, Inorg. Chem., **1**, 712 (1962).
31. M. K. Murthy, A. E. R. Westman, J. Am. Ceram. Soc., **45**, 401 (1962).
32. F. R. Meadowcroft, F. D. Richardson, Trans. Faraday Soc., **61**, 54 (1965).
33. E. Thilo, Ztschr. Chem., **3**, 363 (1963).
34. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1877 (1936).
35. J. R. Van Wazer, Там же, **72**, 644 (1950).
36. J. R. Parks, J. R. Van Wazer, Там же, **79**, 4890 (1957).
37. K. H. Jost, F. Wodtcke, Makromol. Chem., **53**, 1 (1962).
38. A. E. R. Westman, R. Beatty, J. Am. Ceram. Soc., **49**, 63 (1966).
39. E. Thilo, H. Grunze, Ztschr. anorg. Chem., **281**, 262 (1955).
40. G. W. Morey, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5794 (1953).
41. A. Winkler, E. Thilo, Ztschr. anorg. Chem., **298**, 302 (1959).
42. J. Motoka, G. Hashizume, M. Kobayashi, J. Chem. Soc. Japan, **87**, 953 (1966).
43. T. Scijama, A. Ichikawa, T. Иноуэ, Там же, **66**, 573 (1963).
44. R. K. Osterheld, L. F. Audreith, J. Phys. Chem., **56**, 38 (1952).
45. E. Thilo, I. Grunze, Ztschr. anorg. Chem., **290**, 209 (1957).
46. I. Born, Angew. Chem., **67**, 409 (1955).
47. E. Liebau, H. P. Williams, Там же, **76**, 303 (1964).
48. И. Б. Маркина, Н. К. Воскресенская, Ж. неорг. химии, **12**, 779 (1967).
49. B. B. Owens, S. W. Mayer, J. Am. Chem. Soc., **47**, 347 (1964).
50. T. V. Tien, F. A. Hummel, Там же, **44**, 206 (1961).
51. G. W. Morey, E. Ingerson, Am. J. Sci., **242**, 1 (1944).
52. E. T. Turkdogan, W. R. Maddocks, J. Iron Steel Inst., **172**, 1 (1952).
53. G. W. Morey, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4724 (1954).
54. J. Berak, Roczniki Chem., **32**, 17 (1958).
55. C. Tromel, Stahl u. Eisen, **63**, 21 (1943).
56. W. L. Hill, G. T. Faust, D. S. Reynolds, Am. J. Sci., **242**, 457, 542 (1944).
57. E. R. Kreidler, F. A. Hummel, Inorg. Chem., **6**, 884 (1967).
58. F. L. Katnack, F. A. Hummel, J. Electrochem. Soc., **105**, 125 (1958).
59. J. J. Borwn, F. A. Hummel, Там же, **111**, 1052 (1964).
60. R. K. Osterheld, R. P. Langguth, J. Phys. Chem., **59**, 76 (1955).
61. H. H. Paetsch, A. Dietzel, Glasstechn. Ber., **29**, 345 (1956).
62. L. Merker, H. Wondratschek, Ztschr. anorg. Chem., **306**, 25 (1960).
63. J. F. Sarver, Trans. Brit. Ceram. Soc., **65**, 191 (1966).
64. H. Wentrup, Archiv Eisenhüttenwiss., **9**, 57 (1935—36).
65. W. Wicker, A. R. Grimmer, E. Thilo, Ztschr. anorg. Chem., **330**, 78 (1964).
66. I. Schulz, Там же, **287**, 106 (1956).
67. R. K. Osterheld, R. P. Langguth, E. Karl-Kroupa, J. Phys. Chem., **60**, 1335 (1956).
68. W. F. Horn, F. A. Hummel, J. Soc. Glass Technol., **39**, 117 (1955).
69. P. E. Stone, E. P. Egan, J. R. Lehr, J. Am. Ceram. Soc., **39**, 89 (1956).
70. A. Perloff, Там же, **39**, 83 (1956).
71. V. G. Caglioti, Atti Acad. Lincei, **22**, 146 (1935).
72. A. Dietzel, H. I. Poegel, Naturwiss., **40**, 604 (1953).
73. G. R. Schulze, Ztschr. phys. Chem., B **24**, 215 (1934).
74. F. Dachill, L. S. Dentglasser, Acta cryst., **12**, 820 (1959).
75. E. M. Levin, R. S. Roth, J. Res. Nat. Bur. Stand., **68A**, 197 (1964).
76. R. Jary, Ann. Chem. [13], **2**, 58 (1957).
77. T. V. Tien, F. A. Hummel, J. Am. Ceram. Soc., **45**, 422 (1962).
78. D. E. Harrison, F. A. Hummel, Там же, **42**, 487 (1959).

79. J. Berak, E. Anczurowski, *Roczniki Chem.*, **36**, 553 (1962).
80. G. R. Levi, G. Peyronel, *Ztschr. Krist.*, **92**, 190 (1935).
81. D. M. McArthur, C. A. Buves, *Acta cryst.*, **10**, 428 (1957).
82. Г. Б. Сейфер, *Ж. неорг. химии*, **7**, 2806 (1962).
83. I. Schulz, *Ztschr. anorg. Chem.*, **281**, 99 (1955).
84. С. И. Беруль, Н. К. Воскресенская, *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **4**, 2129 (1968).
85. Е. Л. Кривовязов, Н. К. Воскресенская, Тезисы докладов на Всес. совещ. по фосфатам, «Наука», М., 1966, стр. 44.
86. Е. Л. Кривовязов, Кандид. диссерт. ИОНХ АН СССР, Москва, 1967 г.
87. F. de Carli, *Atti II Congresso nat. chim. rogo appl.* 1926; цит. по С. А., **22**, 2119, 2120 (1928).
88. С. И. Беруль, Н. К. Воскресенская, *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **3**, 534 (1967).
89. С. И. Беруль, Н. К. Воскресенская, *Ж. неорг. химии*, **13**, 422 (1968).
90. С. И. Беруль, Н. К. Воскресенская, *Там же*, **10**, 1110 (1965).
91. П. И. Федоров, М. В. Мохосоев, И. В. Кривенко, *Там же*, **7**, 76 (1962).
92. J. Schulz, *Ztschr. anorg. Chem.*, **284**, 31 (1956).
93. И. Н. Беляев, Н. П. Сигида, *Ж. неорг. химии*, **3**, 440 (1958).
94. В. П. Горячева, А. Г. Бергман, А. Т. Кислова, *Там же*, **4**, 2744 (1959).
95. R. Klement, *Chem. Ber.*, **93**, 2314 (1961).
96. J. W. Morey, F. R. Boyd, J. L. England, W. T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 500 (1955).
97. Ю. К. Делимарский, В. Н. Андреева, Т. Н. Капцова, *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **1**, 150 (1965).
98. В. П. Кочергин, Р. К. Колосова, *ЖПХ*, **38**, 2832 (1965).
99. G. Peyronel, *Ztschr. Krist.*, **95**, 247 (1936).
100. E. Zintl, W. Marawitz, *Ztschr. anorg. Chem.*, **245**, 12 (1940).
101. R. Schwarz, *Там же*, **176**, 236 (1928).
102. S. Ohashi, F. Oshima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1489 (1963).
103. Р. Г. Азиев, *Сб. Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей*, «Наука», М., 1966, стр. 23.
104. P. Baumgarten, *Chem. Ber.*, **71**, 2536 (1938).
105. С. Н. Кондратьев, С. И. Мельникова, *Ж. неорг. химии*, **11**, 790 (1966).
106. И. В. Мардиросова, Г. А. Бухалова, *Там же*, **11**, 2378 (1966).
107. Г. А. Бухалова, И. В. Мардиросова, *Там же*, **11**, 920 (1966).
108. G. W. Morey, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5783 (1952).
109. E. J. Griffith, *Inorg. Chem.*, **1**, 962 (1962).
110. J. B. Gill, R. M. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5905.
111. R. Andrieu, R. Diamant, *C. r.*, **259**, 4708 (1964).
112. H. Laugt, J. C. Guitel, A. Dury, C. Martin, *C. r.*, **265**, Sect. C. 741 (1967).
113. Е. Л. Кривовязов, К. К. Палкина, Н. К. Воскресенская, *ДАН*, **174**, 610 (1967).
114. J. F. Sarver, F. A. Hummel, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 500 (1959).
115. J. J. Brown, F. A. Hummel, *Там же*, **111**, 660 (1964).
116. В. К. Семенченко, *ЖФХ*, **3**, 285 (1932).
117. В. К. Семенченко, *Поверхностные явления в металлах и сплавах*, Гостехтеоретиздат, М., 1957.
118. J. B. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 830 (1959).
119. R. C. Mehrotra, K. S. Gupta, *Koll. Ztschr.*, **124**, 30 (1931).
120. G. Tammann, A. Ruppelt, *Ztschr. anorg. Chem.*, **197**, 65 (1931).
121. F. M. Jaeger, *Там же*, **101**, 1 (1917).
122. C. F. Callis, J. R. Van Wazer, J. S. Metcalf, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1468 (1959).
123. В. Т. Bradbury, W. R. Maddocks, *J. Soc. Glass Technol.*, **43**, 325T (1959).
124. И. Д. Соколова, Е. Л. Кривовязов, Н. К. Воскресенская, *Ж. неорг. химии*, **8**, 2635 (1963).
125. Е. Л. Кривовязов, И. Д. Соколова, Н. К. Воскресенская, *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **3**, 550 (1967).
126. И. Д. Соколова, Е. Л. Кривовязов, В. В. Костельцев, *ЖФХ*, **43**, 1616 (1969).
127. И. Д. Соколова, *Ж. неорг. химии*, **11**, 933 (1966).
128. E. Z. Kordes, *Ztschr. phys. Chem.*, **B50**, 194 (1941).
129. Т. И. Вейнберг, *Сб. Стеклообразное состояние*, **3**, № 4, 14 (1964).
130. А. В. Гладков, *ЖФХ*, **37**, 272 (1963).
131. R. F. Kruh, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1085 (1956).
132. R. F. Kruh, A. B. Bestul, *Там же*, **27**, 319 (1957).
133. A. J. G. Boyer, D. J. Fray, T. R. Meadowcroft, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1442 (1967).

134. K. Arndt, *Ztschr. Chem. Apparatenkunde*, **3**, 549 (1908).
135. C. F. Callis, J. R. Van Wazer, I. S. Metcalf, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1471 (1955).
136. E. W. Mayer, R. R. Serrins, D. E. McKenzie, *Abstr. Papers 135-th Meeting Am. Chem. Soc.*, 1959, стр. 101.
137. U. P. Strauss, J. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 79 (1959).
138. Н. М. Домбровский, *Высокомол. соед.*, **8**, 38 (1966).
139. F. Liebau, *Fortschr. Miner.*, **42**, 266 (1966).
140. А. В. Сторонкин, В. С. Бобров, *Сб. Физико-химические свойства растворов, ЛГУ*, 1964, стр. 53, 72.
141. И. Д. Соколова, Е. Л. Кривовязов, Н. К. Воскресенская, *Ж. неорг. химии*, **11**, 898 (1966).
142. В. П. Кочергин, З. Н. Шеврина, И. В. Мардиросова, *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **4**, 436 (1968).
143. У Дин-фэнь, А. Ф. Вишкарёв, В. И. Явойский, *Изв. вузов, Черная металлургия*, **3**, 40 (1963).
144. T. B. King, *J. Soc. Glass Technol.*, **35**, 241 (1951).
145. D. J. Williams, B. T. Bradbury, *Research*, **14**, 239 (1961).
146. H. L. Boardman, F. H. Dorman, E. Neumann, *J. Phys. Coll. Chem.*, **53**, 375 (1949).
147. Ю. К. Делимарский, В. Н. Андреева, *Ж. неорг. химии*, **5**, 1800 (1960).
148. В. Н. Андреева, Ю. К. Делимарский, *Там же*, **5**, 2076 (1960).
149. Ю. К. Делимарский, В. Н. Андреева, *Укр. хим. журн.*, **21**, 569 (1955).
150. D. I. Williams, *J. Soc. Glass Technol.*, **43**, 3521 (1959).
151. Е. Л. Кривовязов, Н. К. Воскресенская, И. Д. Соколова, *Сб. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах, Нальчик, Кабардино-Балкарское книжное изд-во*, 1965, стр. 479.
152. R. S. Nijjaht, D. I. Williams, *Nature*, **211**, 407 (1966).
153. А. А. Жуховицкий, *ЖФХ*, **18**, 214 (1944).
154. E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 150 (1945).
155. И. Д. Соколова, Н. К. Воскресенская, *Усп. химии*, **35**, 1186 (1966).
156. Б. Ф. Марков, С. В. Волков, *Укр. хим. журн.*, **29**, 945 (1963).
157. Б. Ф. Марков, С. В. Волков, *Тезисы докладов Всес. совещ. по физической химии и электрохимии расплавленных солей и шлаков, Киев*, 1963, стр. 7.

Институт общей и неорганической
химии АН СССР
им. Н. С. Курнакова, Москва