

сией и определяющую термодинамические функции солей с погрешностью порядка  $2 \div 5$  ккал/моль. Простейшим способом задания такой функции  $\alpha$  ( $A_1$ ) катиона  $A_1$  соли  $A_1XO_n$  является рассмотрение  $\alpha$  ( $A_1$ ) как коэффициента линейной регрессии, выражающей статистическую связь между  $\alpha$  ( $A_1$ ) и теплотой образования солей одного ряда  $A_1XO_n$  с общим анионом  $XO_n$ :

$$-\Delta H^0_{\text{ок},298}(A_1XO_n) = a + b \cdot \alpha(A_1) \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  — константы,  $\Delta H^0_{\text{ок},298}(A_1XO_n)$  — стандартная энтальпия образования кристаллической соли  $A_1XO_n$  из кристаллических окислов или кристаллического окисла металла и газообразного ангидрида кислоты. Условиями нормировки функции кислотности катионов  $\alpha$  являются значения  $\alpha(H^+) = 1$  и  $\alpha(Cs^+) = 0$ , что позволяет именовать функцию  $\alpha$  «долевой термодинамической твердофазной кислотностью катиона».

На ЭВМ Минск-22 нами обработаны литературные данные, относящиеся к солям  $\sim 40$  катионов и  $\sim 20$  анионов кислородных кислот, на основании чего предложено разместить катионы в ряд ( $\alpha$ -ряд), в котором закономерно растет их кислотность.

Обнаружено, что  $H^+$  и другие сильно поляризующие катионы в некоторых рядах солей дают положительные отклонения от зависимости (1), что обусловлено ковалентной стабилизацией многоцентровых связей  $A_1-O-X$ . Иногда наблюдается также отрицательные отклонения наблюдаемой величины  $-\Delta H^0_{\text{ок},298}(A_1XO_n)$  от вычисленной согласно (1) для крупных катионов, что вероятно обусловлено стерическими факторами. Последнее позволяет объяснить изъятия из  $\alpha$ -ряда некоторых рядов солей.

Применение  $\alpha$ -ряда в химической технологии иллюстрируется примерами выбора сорбентов для селективной сорбции кислых газов при их совместном присутствии. Высказано предположение о возможности применения  $\alpha$ -ряда для подбора кислотно-основных катализаторов.

*М. И. КУЗЬМЕНКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. Я. ПОЗДНЯКОВА,  
Т. И. ТИМОХОВА*

### ПОЛУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ МЕТАФОСФАТОВ

Известно, что наиболее перспективным сырьем в производстве оптических фосфатных стекол являются двойные (смешанные) метафосфаты, так как при этом сокращается время варки стекол, а также улучшаются их термооптические характеристики. В настоящее время промышленность химреактивов двойных метафосфатов не выпускает, хотя потребность в них велика.

Одной из перспективных метафосфатных систем является система  $\text{NaPO}_3\text{—M}(\text{PO}_3)_2$ , где  $\text{M}=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ . Установлено, что синтез указанных двойных метафосфатов можно осуществить тремя способами: кристаллизацией из расплава, совместной термообработкой однозамещенных фосфатов и осаждением в водном растворе. Последний способ является более предпочтительным, так как позволяет получать мелкокристаллический продукт более высокой чистоты.

Двойные метафосфаты в системе  $\text{NaPO}_3\text{—M}(\text{PO}_3)_2$  получали обменной реакцией в водном растворе между триметафосфатом натрия, полученным из  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  прокалкой при  $520\text{—}540^\circ\text{C}$  в течение 12 часов, и растворимыми солями щелочно-земельных металлов (хлоридами).

В системе  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9\text{—BaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$  происходит образование и выпадение в осадок  $\text{BaNa}(\text{PO}_3)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в диапазоне концентраций  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9\text{—}2\div 20\%$ ,  $\text{BaCl}_2\text{—}3\div 25\%$ .

При проведении обменных реакций между  $\text{NaP}_3\text{O}_9$  и хлоридами магния, кальция, стронция образования осадка не происходит, видимо, вследствие больших значений произведения растворимости. Выпадения осадков добивались высаливанием ацетонатом. Физико-химический анализ полученных осадков позволил установить, что они представляют собой соединения  $\text{MgNa}(\text{PO}_3)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaNa}(\text{PO}_3)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrNa}(\text{PO}_3)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  соответственно. Методами ДТА, рентгенофазового, химического анализов, ИК-спектроскопии и бумажной хроматографии исследован механизм дегидратации  $\text{BaNa}(\text{PO}_3)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что при обезвоживании триметафосфатное кольцо сохраняется. Только в интервале температур  $190\text{—}420^\circ\text{C}$  в составе исследуемого образца присутствуют в небольших количествах орто-, пиро- и полиформы, что объясняется частичным взаимодействием двойного триметафосфата с оставшейся кристаллизационной водой. В температурном интервале  $420\text{—}500^\circ\text{C}$  основным является триметафосфат-ион, орто- и пироформы отсутствуют. При дальнейшем повышении температуры растет содержание полиформ, происходит образование линейного двойного полифосфата бария-натрия.