

М. И. КУЗЬМЕНКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, С. В. ПЛЫШЕВСКИЙ

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ СТЕКЛОВИДНЫХ ПОЛИФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

При исследовании фосфатных стекол было установлено, что физико-химические свойства их существенно зависят от многих технологических факторов. Это обуславливает трудность воспроизведения стекол с заданными свойствами, получаемых в промышленных условиях. Одним из таких факторов, в значительной мере влияющих на физико-химические свойства стекловидных полифосфатов, является температура расплава.

В задачу настоящего исследования входило установление взаимосвязи между свойствами метафосфатных стекол щелочноземельных металлов и их анионным составом при различной температуре получения расплава.

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования были взяты стекловидные полифосфаты магния, кальция, стронция и бария. Образцы стекол получали термической дегидратацией синтезированных по методике [1]  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $Sr(H_2PO_4)_2$  и  $Ba(H_2PO_4)_2$  с последующим плавлением в силитовой печи в платиновом тигле при температуре 1000—1400 °С.

При заданных температурах расплав выдерживали в течение 1 час, а затем быстро выливали на холодную чугунную плиту.

Химический состав полученных стекол приведен в табл. 1.

Анионный состав и степень полимеризации полученных стекол исследовали методами восходящей бумажной хроматографии и потенциометрического титрования. Образцы стекол переводили в раствор с помощью ионного обмена со смолой «Дауэкс 50×12» [2] при температуре не выше 15 °С. Продолжительность перемешивания была выбрана минимальной — 15—30 мин, а получаемые поликислоты немедленно нейтрализовали раствором аммиака по фенолфталеину. Хроматографирование проводили в кислой и щелочной среде на немецкой бумаге FN 11 по методике [3]. Потенциометрическое титрование осуществляли на автоматическом титрографе Т-360 с автоматической бюреткой ТБ-360 и рН-метром ЛПИМ-60М. Полифосфорные кислоты титровали 0,01 н. раствором NaOH. Среднюю степень полимеризации линейных стекловидных полифосфатов определяли по методу титрования концевых групп.

Плотность образцов стекол определяли методом гидростатического взвешивания [4].

Химическую устойчивость стекловидных полифосфатов устанавливали по потере веса порошка с размером зерен 0,25—0,50 мм после выдерживания в течение 17 час в 2-процентных растворах NaOH, HCl и  $H_3PO_4$ .

## Химический состав стекол

Компонент стекла	Состав стекла, вес. % при температуре синтеза, °С					Состав	
	1000	1100	1200	1300	1400	расчетный	теоретический
MgO	Продукты дегидратации не плавятся		22,30	22,60	22,92	22,65	22,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			77,56	77,28	76,88	77,35	77,89
Сумма			99,86	99,88	99,80	100,00	100,00
CaO	27,95	28,12	28,70	28,91	29,23	27,37	28,29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	71,98	71,78	71,35	71,05	70,70	72,63	71,71
Сумма	99,93	99,90	100,05	99,96	99,93	100,00	100,00
SrO	Продукты дегидратации не плавятся		44,25	44,70	44,91	43,97	42,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			55,71	55,32	55,05	56,03	57,81
Сумма			99,96	100,02	99,96	100,00	100,00
BaO	51,53	51,77	52,37	52,57	53,05	51,57	51,91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	48,46	48,18	47,56	47,34	46,82	48,43	48,09
Сумма	99,99	99,95	99,93	99,91	99,87	100,00	100,00

**Результаты и их обсуждение.** Данные хроматографии на бумаге, проведенной в кислом растворителе, стекловидных полифосфатов, полученных при различных температурах, показывают, что в состав их наряду с высокомолекулярными фосфатами входят олигофосфаты с  $n$  4—7 (рис. 1). Кроме того, во всех образцах обнаружены небольшие количества низкомолекулярных фосфатов с  $n$  1—3.

Хроматографирование, проведенное в щелочном растворителе, показало, что в образцах стекловидных полифосфатов магния, кальция, стронция и бария присутствуют также кольцевые тетраметафосфатные анионы.

Потенциометрическим титрованием установлено, что в составе стекловидных полифосфатов магния и кальция в основном содержатся линейные полифосфаты, а в составе полифосфатов стронция и бария, наоборот,— в основном кольцевые фосфаты. Об этом особенно наглядно свидетельствует вид кривых потенциометрического титрования указанных образцов. Так, если потенциометрическая кривая титрования полифосфорных кислот после растворения  $[Mg(PO_3)_2]_n$  и  $[Ca(PO_3)_2]_n$  имеет два характерных перегиба, указывающих на оттитровывание срединных и концевых  $H^+$ -ионов, то на потенциометрической кривой титрования образцов стекловидных полифосфатов стронция и бария наблюдается только один перегиб в области рН, где оттитровываются срединные группы, и наклон в области рН, где оттитровываются концевые группы, что характерно для циклических фосфорных кислот.

Для стекловидных полифосфатов магния и кальция, обладающих линейной структурой, была определена средняя степень полимеризации  $n$ , которая уменьшается с повышением температуры получения расплава от 9,66 до 7,30 для полифосфатов магния и от 14,42 до 12,30 для полифосфатов кальция. Такое изменение значения  $n$  связано, по-видимому, с потерей  $P_2O_5$  из расплава при термической диссоциации полифосфатов (табл. 1). При этом происходит разрыв цепей P—O—P, что приводит к возрастанию числа анионов с короткими цепочками. Причем потеря  $P_2O_5$  из расплава наблюдается также и у полифосфатов строн-

ция и бария, на что указывают результаты химического анализа (табл. 1). При этом не исключена возможность разрыва колец в процессе улетучивания  $P_2O_5$ .

Хотя анионный состав стекловидных полифосфатов с повышением температуры получения расплава, по данным бумажной хроматографии, не изменяется, можно предположить, что в расплаве происходит количественное изменение соотношения анионного состава вследствие процесса деполимеризации. Именно этим объясняется существенное

изменение физико-химических свойств исследуемых стекловидных полифосфатов (рис. 2, 3).

Из рис. 2 видно, что плотность, являющаяся чувствительным показателем структурных изменений в стекле, возрастает у всех исследованных образцов по мере повышения температуры получения расплава. Это объясняется уменьшением количества длинноцепочечных анионов в стеклах и возрастанием за

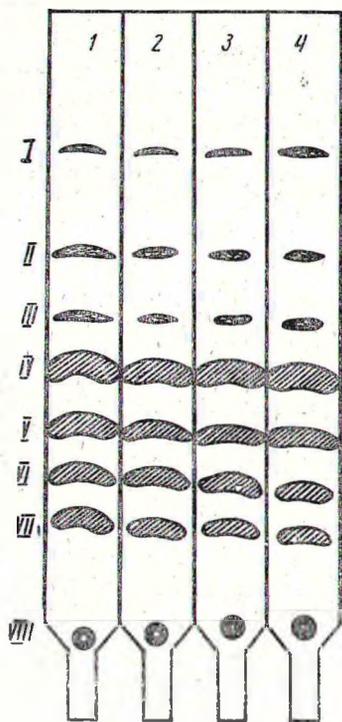
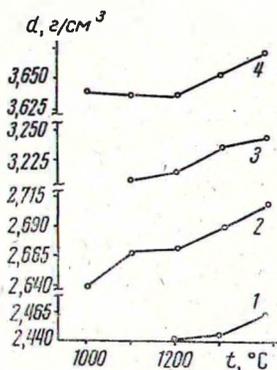


Рис. 1. Хроматограммы стекловидных полифосфатов магния (1), кальция (2), стронция (3), бария (4), синтезированных при температуре 1200 °С: I—VII — ортополифосфат... гептаполифосфат соответственно, VIII — высокомолекулярные фосфаты

Рис. 2. Плотность образцов стекловидных полифосфатов в зависимости от температуры получения расплава. Обозначения см. на рис. 1



счет этого короткоцепочечных, что приводит к более плотной их упаковке в стекле.

Химическая устойчивость стекловидных полифосфатов (рис. 3) также изменяется с повышением температуры получения расплава. Она уменьшается в  $HCl$  и  $H_3PO_4$  и увеличивается в  $NaOH$ . Это связано с тем, что с ростом концентрации короткоцепочечных анионов в образцах возрастает содержание концевых  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ -ионов и, следовательно, повышается содержание окисла щелочноземельного металла в стеклах, т. е. повышается их основность. Причем по отношению к  $NaOH$  химическая устойчивость стекол с преобладающей кольцевой структурой выше, чем с преобладающей линейной структурой, и она закономерно увеличивается от полифосфата магния к полифосфату бария.

Химическая устойчивость образцов стекол в  $\text{HCl}$  ниже, чем в щелочи, и также уменьшается с ростом температуры получения расплава. При этом установлено, что полифосфат бария имеет гораздо более высокую химическую устойчивость по сравнению с остальными образцами.

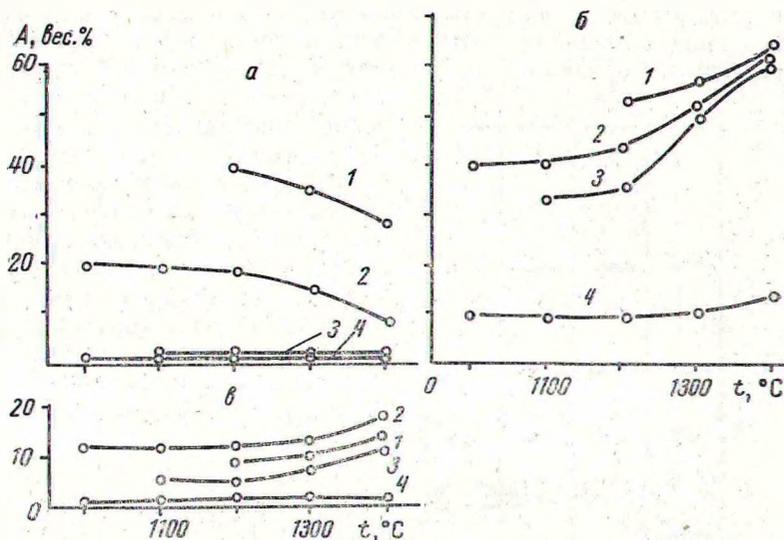


Рис. 3. Потери веса  $A$  стекловидных полифосфатов в 2-процентном растворе:  $a$  —  $\text{NaOH}$ ,  $б$  —  $\text{HCl}$ ,  $в$  —  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Обозначения см. на рис. 1

Таблица 2

Изменение  $R = \frac{\text{MeO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$  в зависимости от температуры расплава

Стекловидные полифосфаты	Температура расплава, °C	Расчетная величина $R$	
		для расплава при температуре плавления исходных монофосфатов	по данным химического анализа образцов стекол
Магний	1200	1,032	1,0128
	1300		1,0302
	1400		1,0502
Кальций	1000	0,955	0,9842
	1100		0,9930
	1200		1,0196
	1300		1,0314
	1400		1,0479
Стронций	1100	1,075	1,0883
	1200		1,1072
	1300		1,1178
	1400		1,1405
Барий	1000	0,986	0,9852
	1100		0,9952
	1200		1,0198
	1300		1,0287
	1400		1,0497

Более высокую химическую устойчивость исследованные образцы имеют в фосфорной кислоте, и в особенности стекловидный полифосфат бария.

Интересно отметить также, что в интервале температур 1000—1200 °С наблюдается некоторый аномальный ход кривой потерь веса при определении химической устойчивости и плотности образцов полифосфатов кальция и бария (рис. 2, 3). Очевидно, это связано с тем, что состав стекловидных полифосфатов при температуре 1000—1100 °С содержит избыточное по отношению к метафосфатному составу количество  $P_2O_5$  (табл. 1). В температурном интервале 1100—1200 °С вследствие улетучивания  $P_2O_5$  истинный состав образцов начинает отвечать метафосфатному составу с соотношением  $R = \frac{MeO}{P_2O_5} = 1$ . В дальнейшем с повышением температуры до 1400 °С продолжается улетучивание  $P_2O_5$ , что приводит к возрастанию величины  $R$ .

### Выводы

1. Методом бумажной хроматографии установлено, что в составе стекловидных полифосфатов магния, кальция, стронция, бария наряду с высокомолекулярными фосфатами присутствуют олигофосфаты с  $n$  4—7, а также кольцевые фосфаты.

2. Потенциометрическим титрованием и методом бумажной хроматографии установлено, что стекловидные полифосфаты магния и кальция содержат в основном линейные фосфаты, а стронция и бария — кольцевые фосфаты.

3. С повышением температуры получения расплава в результате потери  $P_2O_5$  в нем идет процесс деполимеризации, вызывающий изменение физико-химических свойств фосфатных стекол.

4. Химическая устойчивость полифосфатов стронция и бария, имеющих преимущественно циклическое строение, выше по сравнению с полифосфатами магния и кальция, обладающими в основном линейной структурой.

### Литература

1. Д ж о л л и У. Синтезы неорганических соединений. М., 1967.
2. Ш у л ь м а н А. С. Автореф. канд. дисс. М., 1969.
3. К а г л К г о и р а Е. *Analyt. Chem.*, 28, 1091, 1956.
4. Справочник по производству стекла, т. I. М., 1963.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию  
1.VIII 1971