

УДК 541.123.2

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

СИСТЕМА $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$

Методами ДТА, рентгенофазовым, визуально-политермическим, ИК спектроскопическим и хроматографии на бумаге изучена система $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и построена диаграмма состояния. Она относится к диаграммам состояния систем, кристаллизующихся по эвтектической схеме. Эвтектика имеет состав 11,5 мол. % $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и 88,5 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ при 830° С.

Бинарные системы из метафосфатов алюминия, щелочных и щелочно-земельных металлов до настоящего времени не изучены. С метафосфатом бария изучены следующие двойные системы: $\text{Me}'\text{PO}_3 - \text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, где $\text{Me}' - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$; $\text{Me}''(\text{PO}_3)_2 - \text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, где $\text{Me}'' - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$ [1], и $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ [2]. В указанных работах установлено, что для всех этих систем характерно комплексобразование. А именно, с метафосфатами щелочных металлов $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ образует двойные триметафосфаты, с метафосфатами щелочноземельных металлов — двойные полифосфаты, с пирофосфатом бария — тетраполифосфат.

Исследование системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ проводили с помощью ряда физико-химических методов. Термограммы образцов получали на приборе НТР-64. Градуировки термопар проводили на стандартных веществах, рекомендованных международной конфедерацией по термическому анализу [3]. Рентгенограммы снимали на дифрактометре УРС-50 ИМ на медном излучении. Колебательные спектры поглощения записывали на спектрофотометре UR-20 в области 400—2000 см^{-1} .

Для идентификации фосфатных анионов в исследуемых образцах применяли восходящую одномерную хроматографию на бумаге [4]. Использовали бумагу «Филтрак» типа F № 11. Растворение образцов для хроматографирования проводили в растворе NaF или с помощью смолы КРС 2 n в Na^+ -форме.

Образцы метафосфата алюминия и бария получали термической дегидратацией и последующим плавлением смесей соответствующих однозамещенных ортофосфатов, синтезированных из карбонатов и H_3PO_4 квалификации «ч.д.а.» по методике [5]. Расплавы получали в печи с силиковыми нагревателями в корундовых тиглях при температуре 1100—1450° С с выдержкой 30 мин. и последующей отливкой на холодную чугунную плиту. Образцы затем отжигали до равновесного состояния в течение суток при температуре на 30° С ниже линии солидуса.

В метафосфате бария, кроме $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ цепочечного строения, рентгенографически обнаружен тетраметафосфат бария, присутствие которого подтверждается хроматографически. Это согласуется с ранее сделанным нами выводом относительно наличия $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$ в продуктах высокотемпературной обработки $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [6].

Исходный метафосфат алюминия идентифицирован с помощью рентгенофазового анализа как метафосфат $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ кубической сингонии с содержанием 16 $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]$ в единичной ячейке и параметрами решетки

$a=b=c=3,1648 \text{ \AA}$ (7). Методом ИК спектроскопии установлено, что он является тетраметафосфатом алюминия $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ [8].

Диаграмма плавкости системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ представлена на рис. 1. Она относится к диаграммам состояния систем, кристаллизующихся по эвтектической схеме. Положение эвтектики на диаграмме определено графически по методу Таммана [9]. Эвтектика, образуемая $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, содержит 11,5 мол. % $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ или 10,4 масс. %.

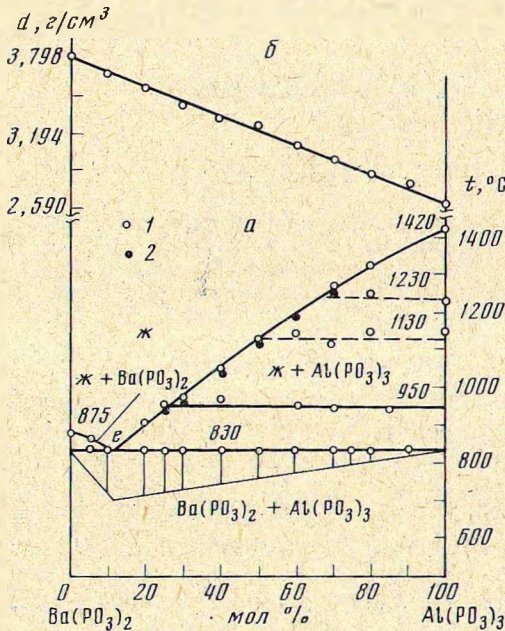


Рис. 1. Система $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$:
а — диаграмма состояния; б — график зависимости плотности образцов от их состава. 1 — данные ДТА; 2 — данные визуальных наблюдений

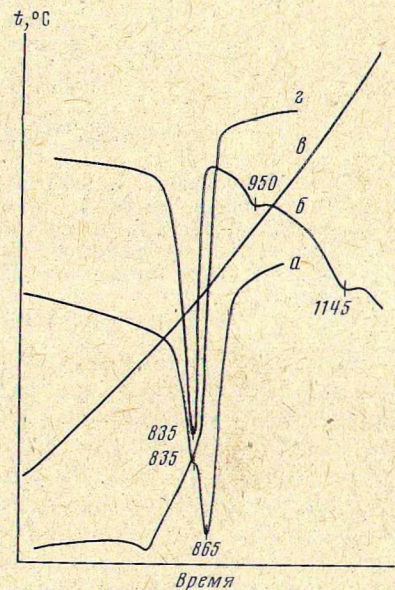


Рис. 2. Термограммы образцов состава:

а — 95 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 + 5$ мол. % $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$; б — 40 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 + 60$ мол. % $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$; з — простая запись температуры; 2 — кривая электропроводности

В заэвтектической области диаграммы (участок эвтектика — $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$) на кривых ДТА получали в зависимости от составов два — пять эндоэффектов, относящихся соответственно к плавлению эвтектики, полиморфным превращениям $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и растворению его в расплаве (рис. 2). Тепловые эффекты полиморфных превращений $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ имеют слабо выраженный характер и обнаруживаются: первый — в области $945-965^\circ\text{C}$, второй — в области $1100-1150^\circ\text{C}$ и третий — в области $1200-1250^\circ\text{C}$. Выявить полиморфные превращения с помощью рентгенофазового анализа не удалось. Эндоэффекты, отвечающие окончательному растворению кристаллов $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, очень слабые и наблюдаются не у всех составов системы. Поэтому температуру исчезновения кристаллов $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ в этой области системы уточняли визуально-политермическим методом.

Рентгенофазовым анализом и методом ИК спектроскопии установлено, что все закристаллизованные сплавы изученной системы содержат $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$ и $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, количество которых изменяется в зависимости от состава.

Таким образом, изученная система $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ является простой эвтектической, в которой не образуется новых химических соединений, что подтверждается диаграммой «состав — свойство» (рис. 1). Как видно из рис. 1, с изменением состава закристаллизованных образцов пикнометрическая плотность их изменяется аддитивно.

Анализ диаграммы, проведенный с помощью уравнения Кордеса, показал удовлетворительную сходимость экспериментальных и расчетных значений растворимости метафосфатов.

По данным изученной диаграммы состояния $Ba(PO_3)_2-Al(PO_3)_3$ используя уравнение Шредера — Ле-Шателье, определены мольные теплоты плавления $Al(PO_3)_3$ и метафосфата бария, которые соответственно равны 19,7 и 7,7 ккал/моль.

Литература

1. И. А. Токман. Канд. дисс., Фрунзе, 1971.
2. D. E. Harrison. *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 217 (1960).
3. H. G. McAdie. *J. Therm. Anal.*, № 3, 79 (1971).
4. E. Karl-Kroupa. *Analyt. Chem.*, **28**, 1091 (1956).
5. У. Джолли. Синтезы неорганических соединений. М., «Мир», 1967, т. 2.
6. М. И. Кузьменков, В. В. Печковский, С. В. Плышевский. *Ж. неорган. химии*, **17**, 1898 (1972).
7. Э. В. Полетаев. *Изв. АН КазССР, сер. хим.*, № 1, 42 (1968).
8. S. B. Hendicks, R. W. G. Wyckoff. *J. Amer. Sci.*, **213**, 491 (1927).
9. В. Я. Аносов, С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
5 января 1973 г.