

К. У. ДЖАМАНСАРИЕВА

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНОВ $s^2$ -ЭЛЕМЕНТОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЦИКЛОТЕТРАФОСФАТ-АНИОНА

Изучена кинетика растворения циклотетрафосфатов, образуемых  $s^2$ -элементами. Определены константы скорости растворения и рассмотрена их зависимости от природы катионов, входящих в состав полимеров

В настоящее время наиболее широко используют полимерные фосфаты щелочных и щелочноземельных металлов. Они являются пищевыми добавками, входят в состав синтетических моющих средств, а также применяются в качестве высококонцентрированных удобрений. Циклические фосфаты кальция могут быть использованы при основном внесении, как на кислых, так и на нейтральных и карбонатных почвах. За счет гидролиза в почве они становятся усвояемыми для растений. Степень гидролиза обусловлена влажностью, температурой и кислотностью почвы. Полимерные фосфаты, как соединения, обладающие хелатными свойствами, могут улучшать поступление в растение также и катионов металлов, в частности микроэлементов.

Настоящая работа является продолжением систематического исследования устойчивости конденсированных фосфатов, образуемых  $s$ ,  $p$ ,  $d$ -элементами периодической системы. В частности проведены исследования по изучению устойчивости циклотетрафосфат-аниона в зависимости от природы катионов  $s^2$ -элементов.

Для качественного прогнозирования устойчивости рассматриваемых полимеров нами проведены расчеты термодинамических функций образования ( $\Delta_f G^0$ ,  $\Delta_f \bar{G}_{at}^0$ ), согласно методикам расчета, предусмотренным в [1, 2].

В соответствии с результатами термодинамических расчетов, представленными в табл. 1,

Таблица 1. Термодинамические функции образования циклотетрафосфатов  $s^2$ -элементов при 298 К и ряды их устойчивости

Циклотетрафосфаты	$Mg_2P_4O_{12}$	$Ca_2P_4O_{12}$	$Sr_2P_4O_{12}$	$Ba_2P_4O_{12}$
$-\Delta_f G^0$ , кДж/моль	4473	4662	4684	4650
$-\Delta_f \bar{G}_{at}^0$ , кДж/моль·ат	249	259	260	258
$Sr_2P_4O_{12} > Ca_2P_4O_{12} > Ba_2P_4O_{12} > Mg_2P_4O_{12}$				

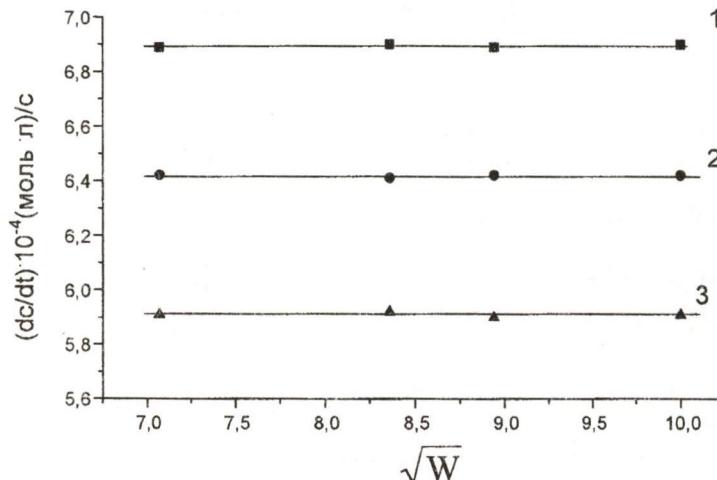
устойчивость циклотетрафосфатов должна возрастать от магния к стронцию.

Исследуемые фосфаты были синтезированы по известным методикам [3, 4]. Все исходные вещества для синтеза взяты марки «ч.д.а». Содержание  $CaO$  и  $MgO$  определяли комплексонометрическим методом, содержание  $SrO$  методом пламенной фотометрии. Для определения содержания  $P_2O_5$  применялась известная методика, принятая при анализе удобрений.

Основной задачей экспериментального изучения кинетики является определение устойчивости циклотетрафосфатов в зависимости от природы катионов, входящих в состав рассматриваемых соединений. Для выявления природы лимитирующей стадии в опытах изучена зависимость степени расщепления исследуемого

твердого вещества (циклотетрафосфата) от ее продолжительности при различных скоростях перемешивания. Определены начальные скорости

растворения и построена зависимость  $\frac{dc}{dt}$  от квадратного корня из числа оборотов мешалки



Зависимость начальной скорости расщепления циклотетрафосфатов в воде от вращения мешалки:  
1 – Ca<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>; 2 – Sr<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>; 3 – Ba<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

Особенность полимерных фосфатов по отношению к воде заключается в том, что наряду с процессами растворения полифосфатов происходит их гидролитическое расщепление. Наиболее медленной стадией является реакция гидролитического расщепления, происходящая параллельно с процессом растворения. Кинетический анализ данных проводился с применением уравнения I-го порядка:

$$K = \frac{2,3}{\tau} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - x},$$

где  $\tau$  – время контакта твердой фазы с водой;  $c_0$  – начальная концентрация циклотетрафосфата при  $\tau = 0$ , моль/л;  $c_0 - x$  – конечная концентрация при  $\tau$ , моль/л.

Порядок реакции определялся графически по тангенсу угла наклона прямой в координатах  $\lg(\text{ut}^{-1}) - \lg c_0$ .

Сопоставление значений констант скорости растворения циклотетрафосфатов, образуемых  $s^2$ -элементами показывает, что константа скорости растворения уменьшается от циклотетрафосфата кальция к циклотетрафосфату бария.

Ca <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Sr <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Ba <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
- lg K	8,08	8,41	8,68

$\sqrt{W}$ . Из рисунка видно, что скорость этого взаимодействия не зависит от интенсивности перемешивания. Полученная зависимость свидетельствует о том, что процесс расщепления циклотетрафосфатов  $s^2$ -элементов происходит в кинетической области.



Полученную закономерность можно объяснить с учетом действия следующих факторов. Во-первых, из-за большого размера аниона энергия решетки в каждой конкретной соли остается приблизительно постоянной. Во-вторых, поскольку энергия решетки постоянна и энергия гидратации аниона тоже остается постоянной в пределах конкретной соли, различия в растворимости определяются только энергией гидратации катиона. Энергия гидратации катиона уменьшается по мере возрастания катионного радиуса. Поэтому константа скорости растворения циклотетрафосфатов уменьшается при перемещении к нижней части группы от кальция к барнию.

Таблица 2. Физические константы катионов  $s^2$ -элементов

Катион	Ионный радиус, нм	-ΔH <sub>гидр</sub> , кДж/моль	Вторые потенциалы ионизации, эВ
Mg <sup>2+</sup>	0,065	1920	15,03
Ca <sup>2+</sup>	0,099	1650	11,87
Sr <sup>2+</sup>	0,113	1480	11,03
Ba <sup>2+</sup>	0,135	1380	10,00

Закономерное изменение константы скорости растворения в ряду циклотетрафосфатов от Ca<sup>2+</sup> к Ba<sup>2+</sup> также объясняется слабым поляризующим действием катионов, уменьшением ионизационного потенциала (табл. 2), приводящее к усилению основных свойств сверху вниз по группе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое – жидкость и перспективы ее использования. Алматы, 2004. 133 с.
2. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашикян А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. Алматы: Рауан, 1994. 256 с.
3. Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Малашонок И.Е. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. М.: 1985. 240 с.
4. Корбридж Д. Фосфор. М.: Мир, 1982. 680 с.

## Резюме

$s^2$ -элементтер түзетін циклотетрафосфаттардың тұрақтылығы және еру кинетикасы зерттелген. Еру жыл-

дамдығының константасы анықталып, олардың полимерлер құрамына кіретін катиондар табиғатына тәуелділігі карастырылған.

## Summary

There was learned the kinetic of dissolve of cyclotetraphosphates are formed with  $s^2$ -elements. The constants of speed dissolve are determined and their dependence on nature of cat ions input to the structure of polymers is examined.

Казахский национальный  
технический университет  
им. К. Сатпаева

Поступила 25.05.07г.