



Очевидно, вхождение SiO_2 в стекло зависит от типа стекла, например, в состав кальциевого стекла входит значительное количество SiO_2 , а вхождение SiO_2 в щелочное стекло затруднено. Это объясняется тем, что при комплексообразовании иона кальция разрыв связи P-O-P происходит сравнительно легко под действием кремния, а степень комплексообразования ионов калия и натрия низкая. То есть происходит интенсивное комплексообразование одних ионов, тогда как другие ионы способствуют разрыву P-O-P-связи.

В случае с натрием процесс комплексообразования в цепи P-O-P почти не происходит, и она сохраняет исходную форму, распространение электронного облака внутри атома кислорода однородно и уравновешено. При внедрении иона кальция электронное облако движется в направлении к кальцию, поэтому снижается концентрация электронного облака и ослабляется сила связи, связывающая фосфор, вследствие чего происходит разрыв цепи под действием кремния.

В работах [95-99] указывается, что в присутствии кремнекислоты снижается степень полимеризации конденсированных фосфатов и значительно уменьшается потеря P_2O_5 . Благодаря увеличению содержания диоксида кремния в стекле повышается как точка плавления, так и вязкость препаратов, а также увеличивается растворимость стекол в воде.

Повышение растворимости стекла при добавлении кремнезема является результатом того, что добавление кремния в стекло способствует уменьшению длины цепи полифосфата, т.е. при растворении происходит разрыв связи Si-O-P. А при высоком содержании кремния в стекле, ионы силиката накапливаются и конденсируются после растворения, образуя нерастворимый осадок в виде гелеобразного SiO_2 .

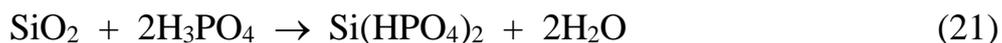
Из известных силикополифосфатов наименее изученной является система $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$. Некоторыми авторами отрицается стеклообразование в этой системе. Однако, это справедливо только для области составов $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. В области $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ можно получить стекла, особенно если употреблять в шихту предварительно приготовленный силикофосфат $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, который получается при взаимодействии фосфорной кислоты и аморфного кремнезема [100].

Несмотря на значительное количество исследований [101-103], посвященных изучению взаимодействия в системах кремнезем-фосфорная

кислота, данные относительно условий образования отдельных фаз и их свойства довольно противоречивы.

Согласно данным [104] в системе $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ стекла могут быть получены во всей области составов. При температурах 850-950°C заканчивается образование новых структурных единиц с образованием Si-O-P – связей.

Авторами [105,106] изучены химические превращения, происходящие в системе кремнезем-фосфорная кислота в интервале температур 0-1000°C и показано, что взаимодействие компонентов начинается со 180°C с образованием силикофосфорной кислоты по реакции:



Повышение температуры приводит к образованию силикофосфатов различного состава, исследованных авторами методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и химического анализов.

Несмотря на некоторую противоречивость в интерпретации спектров, авторы [107-112] приходят к заключению о существовании в сетках стекол химических связей Si-O-P, образующихся между тетраэдрами SiO_4 и PO_4 . О существовании тетраэдров SiO_4 , слабо связанных с тетраэдрами PO_4 в сетках силикофосфатных стекол упоминается и в работах рижской школы [113-116], в которых исследуются главным образом их физико-химические свойства.

Спектроскопическое исследование структурной роли P_2O_5 в силикатных расплавах разных составов и в закаленных стеклах привело авторов работ [117,118] к противоречивым заключениям. Так, в работе [117] утверждается, что атомы фосфора замещают атомы кремния, в результате чего формируется единая сетка, образованная тетраэдрами SiO_4 и PO_4 , причем последние характеризуются наличием двойной связи P=O и только три угла каждого тетраэдра PO_4 участвуют в образовании мостиковых связей Si-O-P. В работе [118] авторы пишут, что введение P_2O_5 в силикатный расплав способствует его расслоению на силикатную и фосфатную составляющие, и обсуждают вопрос о распределении катионов между этими составляющими и о образовании в них не мостиковых связей Si-O.

Таким образом, авторы этих работ приходят к выводу, что в силикофосфатных расплавах и стеклах кремний располагается по тетраэдрическим позициям.

Противоположная точка зрения высказана в работе [119], где приведены результаты исследования некоторых свойств и ИКС поглощения двухкомпонентных силикофосфатных и германофосфатных стекол: авторы утверждают, что с ростом содержания в стеклах P_2O_5 в их спектрах растет по интенсивности полоса 670 см^{-1} , которую они считают признаком образования в стекле октаэдрических групп.

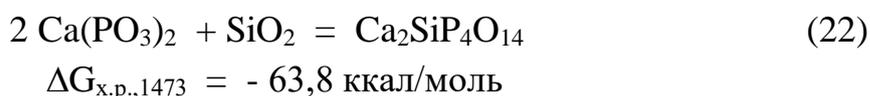
Авторами [21,95] наблюдалось образование стеклообразных фосфатосиликатов в системах $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{NaPO}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{NaPO}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$.

Силикатофосфаты кальция с молярным отношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 \leq 1$ были изучены ду Плессисом в работе [97]. При этом было установлено, что растворимость SiO_2 в фосфатах кальция с $R < 1$ выше, чем в таких соединениях с $R > 1$. Было также показано, что с увеличением содержания SiO_2 в стекле средняя степень полимеризации фосфатного аниона снижается, а растворимость стекла растет.

Исследования эстонских ученых под руководством академика АН ЭССР М.А.Вейдерма процесса термической дегидратации однозамещенных фосфатов кальция и магния в присутствии различных добавок в плане получения новых концентрированных удобрений [120,121] подтвердили влияние кремниевой кислоты на полифосфатный состав и растворимость продуктов дегидратации.

Аналогичные результаты были получены учеными школы академика АН КазССР А.Б.Бектурова - профессором Д.З.Серазетдиновым с сотрудниками [15,16,20,22,23,122]. Так, при исследовании взаимного влияния фосфатов и силикатов на растворимость продуктов синтезированных в системе $\text{KPO}_3 - \text{SiO}_2$, было установлено, что процесс растворения подчиняется уравнению первого порядка. Переход в жидкую фазу компонентов стекла протекает синхронно независимо от выбранных соотношений Т:Ж и отвечает соотношениям $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 = 1:1:0,08$ или $2\text{KPO}_3 : \text{SiO}_2 = 100:8$, что хорошо согласуется с количеством введенного кремнезема. При растворении, в отличие от бескремниевых фосфатов, было отмечено повышение кислотности раствора. Исходя из концентрации водородных ионов было вычислено вероятное содержание кремнекислоты в растворе близкое к аналитически определенному. При исследовании растворимости образцов, синтезированных в системах $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{SiO}_2$, $\text{KPO}_3 - \text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{SiO}_2$, наличие Si-O-P – связей также было подтверждено проявлением кислых свойств их растворов, понижением средней степени полимеризации исходных полифосфатов с увеличением содержания в них кремнезема, переходом в раствор фосфатной составляющей стекол и кремнекислоты в соответствующих соотношениях.

Под руководством члена-корреспондента АН КазССР профессора Б.А.Беремжанова были проведены исследования растворимости и гидrolитической деструкции продуктов совместного термолиза кислых фосфатов кальция и магния с аморфным диоксидом кремния [123-128], подтвердившие факт синхронного перехода фосфатной и силикатной составляющих в раствор в атомном соотношении $\text{P}/\text{Si} = 4$. Термодинамические расчеты по системе $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ показали возможность протекания следующей реакции:



При этом значение атомного соотношения $P/Si = 4$ образующегося соединения согласуется с результатами исследования процесса гидролитического расщепления фосфатосиликатных систем, а также с результатами квантово-химических расчетов, показавших, что структурный элемент – атом кремния, окруженный четырьмя фосфорнокислородными тетраэдрами, представляет собой единое целое, то есть подтвердивших образование Si-O-P -связи [123].

Однако во всех вышеприведенных исследованиях образование Si-O-P – связей подтверждалось лишь косвенными методами, путем анализа продуктов отжига стекол и сравнением химического состава стекла с составом его водного раствора.

Прямые доказательства встраивания диоксида кремния в фосфатную цепь получены в работах [129-132], содержащих исследования силикофосфатных стекол в системах $Zn(PO_3)_2-SiO_2$, $NaPO_3-SiO_2$ и $Mn(PO_3)_2-SiO_2$. Образование силикополифосфатов подтверждено спектрами комбинационного рассеяния света, в которых помимо характеристичных полос соответствующих фосфатных фрагментов обнаружена полоса в области $640-643\text{ см}^{-1}$, отнесенная авторами к колебаниям Si-O-P-связей, так как при отжиге стекол (650°C , 18 часов), приводящем к разрушению силикополифосфатной структуры, фосфатная и силикатная составляющие кристаллизуются в виде отдельных фаз и полоса $640-643\text{ см}^{-1}$ исчезает. При растворении стекол происходит гидролитическое расщепление связей Si-O-P с образованием полифосфатных анионов и кремнекислоты.