

AGNIESZKA MAKARA, ZYGMUNT KOWALSKI, MARCIN BANACH*

CHARAKTERYSTYKA METAFOSFORANÓW SODU

CHARACTERISTICS OF SODIUM METAPHOSPHATES

Streszczenie

Metafosforany sodu są wielkocząsteczkowymi nieorganicznymi solami należącymi do grupy fosforanów skondensowanych. Związki te można podzielić na liniowe i cykliczne. Metafosforany ze względu na korzystne właściwości fizykochemiczne znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu.

Słowa kluczowe: polifosforany, metafosforany sodu, fosforany liniowe i cykliczne

Abstract

Sodium metaphosphates are high molecular inorganic salts, which belong to the group of condensed phosphates. These compounds are divided as linear and cyclic. Because of favourable properties of metaphosphates they have an application in different fields of industry.

Keywords: polyphosphates, sodium metaphosphates, linear and cyclic phosphates

* Mgr inż. Agnieszka Makara, prof. dr hab. inż. Zygmunt Kowalski, dr inż. Marcin Banach, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Metafosforany są związkami należącymi do nieorganicznych polifosforanów. Głównymi przedstawicielami tej klasy związków są trzy sole wielkocząsteczkowe znane jako: NaPO_3 II (wysokotemperaturowa sól Maddrella), NaPO_3 III (niskotemperaturowa odmiana soli Maddrella) i NaPO_3 IV (sól Kurrola). Istnieją także szkliste polifosforany sodu oraz sól Grahama, która nie jest czystym związkiem, lecz mieszaniną polifosforanów posiadających szeroki zakres masy cząsteczkowej. Duży zakres wartości masy cząsteczkowej spowodowany jest tym, że w zwykłych połączeniach metafosforanów każda cząsteczka zawiera dwie końcowe grupy. Jednakże łączenie się nieskończonej liczby cząsteczek powoduje, że całkowity układ związków jest zamknięty i można go wyrazić jako $(\text{NaPO}_3)_n$ (n przyjmuje bardzo duże wartości). Typowe metafosforany posiadają ogólny wzór $(\text{NaPO}_3)_n$. Pierwszym charakterystycznym związkiem cyklicznym był trimetafosforan sodu $(\text{NaPO}_3)_3$, który znany jest jako NaPO_3 I lub sól Knorra [1, 2].

Metafosforany ze względu na korzystne właściwości znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu (np. spożywczym, mięsny, wydobywczym). Sposób otrzymywania metafosforanów sodu oraz parametry syntezy wpływają znacząco na ich strukturę krystaliczną oraz właściwości fizykochemiczne.

2. Struktura i otrzymywanie metafosforanów sodu

Łańcuchy polifosforanowe o różnej długości i różnej strukturze występują w produktach stapiania wodorofosforanów sodu zwanych solą Grahama, solą Kurrola i solą Maddrella. Skład wszystkich tych substancji wyraża się wzorem ogólnym $(\text{NaPO}_3)_n$. W metafosforanach sodu każda grupa PO_4 dzieli z innymi dwa atomy tlenu, tworząc pierścienie lub łańcuchy o składzie $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ [1–5]. W zależności od surowca oraz stosowanych warunków ogrzewania i chłodzenia można otrzymać metafosforany sodu o bardzo zróżnicowanej budowie oraz innych właściwościach fizykochemicznych. Sposób otrzymywania podstawowych metafosforanów sodu i zachodzące pomiędzy nimi, w określonych warunkach temperaturowych, przemiany przedstawiono na rys. 1.

Ortofosforan sodu (NaH_2PO_4) jest stabilny do temperatury 160°C natomiast dalsze ogrzewanie soli prowadzi do otrzymania pirofosforanu sodu ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Powyżej temperatury 240°C $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ kondensuje do stabilnej formy trimetafosforanu sodu i wysokocząsteczkowej odmiany soli Maddrella (NaPO_3 III – forma niskotemperaturowa), przy czym jej zawartość w produkcie wzrasta stopniowo aż do temperatury 300°C . Gwałtowne ogrzewanie NaH_2PO_4 w 250°C , w wyniku którego substancja rozpuszcza się we własnej wodzie konstytucyjnej, powoduje, że produktem nie jest mieszanina faz trimetafosforanu i soli Maddrella, lecz z uwagi na hydrolizę składa się wyłącznie z $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Powyżej 300°C niskotemperaturowa odmiana soli Maddrella przekształca się w odmianę wysokotemperaturową (NaPO_3 II). W temperaturze około 400°C NaPO_3 II przekształca się w sposób nieodwracalny w trimetafosforan sodu ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ I) [1, 4, 6].

W temperaturze 625°C następuje stopienie $(\text{NaPO}_3)_x$ z utworzeniem stopu, którego dowolne ochładzanie prowadzi do otrzymania stabilnego trimetafosforanu ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ I) oraz niestabilnych form ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ II i III). Podczas szybkiego ochładzania stopu $(\text{NaPO}_3)_x$ tworzy się szklista forma (sól Grahama), która w temperaturze poniżej 600°C przekształca się

w stabilny trimetafosforan, a w obecności zarodków krystalicznych w sól łańcuchową zwaną solą Kurrola (NaPO_3)_x (A). W wyniku działania wilgoci i mechanicznej obróbki forma (A) soli Kurrola może przekształcić się w formę (B), która w zakresie temperatur 380–450°C przekształca się w trimetafosforan. Obie formy soli Kurrola mogą być również otrzymane ze stopu metafosforanu (NaPO_3)_x. W wyniku ochładzania formy (A) soli Kurrola następuje przemiana do wysokotemperaturowej odmiany soli Maddrella (NaPO_3 II) [1, 4, 6–8].

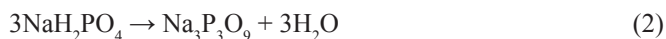
Szklisty metafosforan sodu zwany solą Grahama po raz pierwszy został opisany w 1833 roku przez Thomasa Grahama. Może być otrzymywany w wyniku ogrzewania NaH_2PO_4 do temperatury topienia tj. około 620°C i następnie szybkie schłodzenie (1). Inny proces otrzymywania wymaga bezpośredniej reakcji strumienia rozpylonego wodnego wodorotlenku sodu z parą pochodzącą ze spalania fosforu elementarnego. Otrzymany stopiony polifosforan sodu jest szybko chłodzony na powierzchni metalu. Produkt zestalony w silnie higroskopijne szkliwo w 90% jest mieszaniną wysoko cząsteczkowych polimerów, a pozostałe 10% stanowią różne cykliczne metafosforany sodu. Szkliste metafosforany sodu często znane są jako heksametafosforany. Termin heksametafosforany został wprowadzony po raz pierwszy przez Fleitmana w 1849 roku. Badał on sześciostopniową polimeryzację metafosforanów szklistych [1, 2].



Najbardziej znanym handlowym, szklistym metafosforanem, o zastrzeżonym znaku towarowym, był „Calgon”. W swoim składzie zawierał około 67,8% P_2O_5 (stosunek $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ wynosił 1,1:1). Jego ciężar cząsteczkowy mieścił się w zakresie 1500 do 2000, a jego stopień polimeryzacji wynosił 15 do 20 [1].

Wyżarzone szkliste metafosforany w zależności od stopnia przemiany są mieszaniną krystalicznej soli Grahama, Kurrola (łańcuchy spiralne wykazujące symetrie w stosunku do czterokrotnej śrubowej osi symetrii) lub cyklicznych metafosforanów sodu. Podczas reakcji następuje rozszczepienie części grup PO_3^- i przegrupowanie prowadzące do utworzenia nowych łańcuchów lub cyklicznych pierścieni. Obecność kationów metali ma znaczący wpływ na układ krystaliczny końcowego produktu. Wyżarzanie szklistych metafosforanów dwuwartościowych metali takich jak: Cu, Mg, Ni, Co, Fe i Mn przekształca je ostatecznie do cyklicznych tetrametafosforanów. Kationy metali dwuwartościowych tworzą mocniejsze wiązania z anionami polifosforanowymi niż kationy jednowartościowe [1].

Trimetafosforan sodu występuje w trzech formach polimerycznych: jako Forma I, II, III. Stabilną formą jest (NaPO_3)₃-I (Forma I) znana jako sól Knorra. Wszystkie trzy formy mogą być otrzymane ze stopionych polifosforanów sodu przy zachowaniu odpowiednich warunków temperaturowych. Wysokiej jakości produkt, niezanieczyszczony solą Maddrella, można otrzymać w wyniku kondensacji NaH_2PO_4 (2) w obecności małej ilości azotanu amonu.



Anion trimetafosforanu zawiera 6-członowy pierścień składający się z naprzemiennie ułożonych atomów fosforu i tlenu. Trimetafosforan sodu jest rozpuszczalny w wodzie, jednak nie posiada zdolności sekwestracji jonów wapnia. Podczas ogrzewania w temperaturze 100°C jest szybko przekształcany do sześciowodnego tripolifosforanu sodu ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) w obecności nadmiaru wodorotlenku sodu.

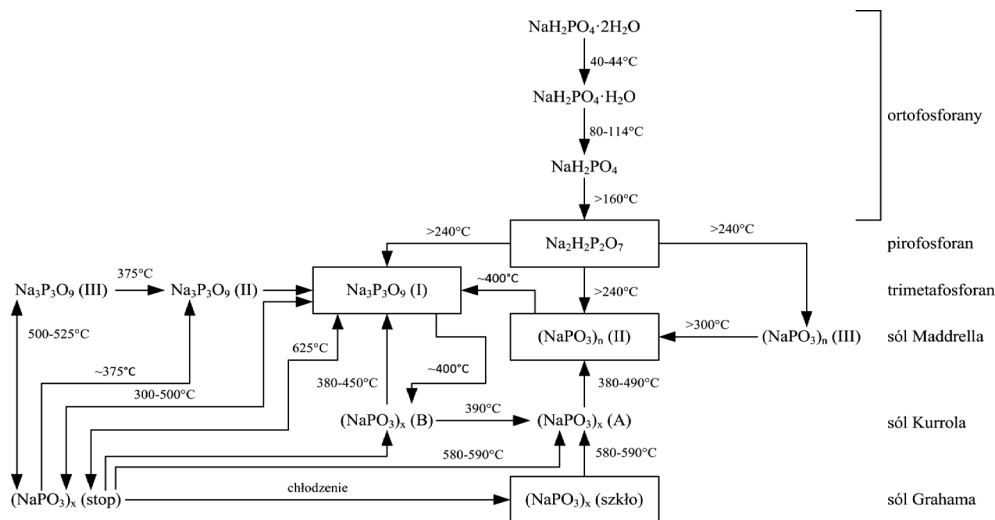
Trimetafosforany obejmują cykliczne jony $P_3O_9^{3-}$ o konformacji krzeselkowej. Niezwyčajną cechą $Na_3P_3O_9 \cdot H_2O$ jest jego struktura niemal identyczna ze strukturą soli bezwodnej. Struktura soli bezwodnej może w sobie pomieścić cząsteczkę H_2O , wystarczy ją tylko nieco rozciągnąć [1, 2, 4, 6].

Tetrametafosforan sodu może być otrzymany w wyniku reakcji tetrametafosforanu miedzi lub cynku z Na_2S w wodnym roztworze. Bardziej konwencjonalną metodą jest selektywne rozszczepienie tetraedru P_4O_{10} przez kontrolowaną hydrolizę heksagonalnej formy P_4O_{10} w temperaturze $15^\circ C$. Otrzymany roztwór jest neutralizowany do pH 7 przy użyciu 30% NaOH i dodatku NaCl. Podczas studzenia w temperaturze poniżej $25^\circ C$ krystalizuje do $(NaPO_3)_4 \cdot 10H_2O$. Tetrametafosforan sodu występuje w dwóch polimorficznych formach. Niskotemperaturowa forma jest stabilna poniżej temperatury $54^\circ C$. Wysokotemperaturowa modyfikacja w temperaturze powyżej $54^\circ C$ nie przekształca się do formy niskotemperaturowej podczas ochładzania. W temperaturze $100^\circ C$ następuje utrata wody i tworzy się bezwodny tetrametafosforan sodu. Jon tetrametafosforanu sodu ma 8 członową strukturę pierścieniową. Dwie krystaliczne odmiany tetrametafosforanu sodu posiadają dwie różne konfiguracje pierścienia: łódkową i krzeselkową. Tremicznie $(NaPO_3)_4$ jest mniej stabilny niż $(NaPO_3)_3$. Ogrzewanie w $400\text{--}500^\circ C$ powoduje przekształcenie do słabych związków pierścieniowych. $(NaPO_3)_4$ hydrolizuje całkowicie w temperaturze $100^\circ C$ w czasie 4 godzin w 1% NaOH. Produktami hydrolizy otrzymanymi z liniowego tetrapolifosforanu będącego produktem przejściowym są tripolifosforan i ortofosforan. Liniowy tetrapolifosforan może być otrzymany w wyniku kontrolowanej hydrolizy $(NaPO_3)_4$ w temperaturze $40^\circ C$ w wodnym NaOH. Stopień rozszczepienia wiązań P–O–P w tetrapolifosforanie zwiększa się około trzykrotnie dla każdego 10 stopniowego wzrostu temperatury. W konsekwencji reakcje degradacji tetrapolifosforanu sodu i otwarcia pierścienia są konkurencyjne.

Metafosforany sodu występują w postaci penta-, heksa-, hepta- i oktametafosforanowych soli. Sole pentametafosforanu i heksametafosforanu Na, Ag i Ba zawierają wodę krystalizacyjną i mogą być otrzymane w ilościach gramowych w wyniku frakcjonowanej destylacji części cyklicznych metafosforanów z soli Grahama, otrzymanych przy stosunku molowym $Na:P \leq 1,25:1$. Heksametafosforan sodu $Na_6P_6O_{18} \cdot 6H_2O$ występuje w postaci jednoskośnych igieł i przechodzi w związek bezwodny podczas ogrzewania do temperatury około $120^\circ C$, z jednoczesnym rozerwaniem pierścienia. Pierścień anionu składa się z sześciu tetraedrów PO_4 połączonych w narożach. Oktametafosforan sodu o wzorze $Na_8(P_8O_{24}) \cdot 6H_2O$ jest otrzymany z soli ołowiu przez traktowanie $Na_2S \cdot 9H_2O$ w wodzie. Strącenie w wodnym roztworze w postaci igieł następuje w wyniku dodatku etanolu. Obecność siedmio i ośmioczłonowych jonów pierścieniowych wykazano za pomocą chromatografii bibułowej [1, 2].

Ciało stałe o składzie empirycznym $NaPO_3$ otrzymane przez ogrzewanie $NaNH_4HPO_4$ lub NaH_2PO_4 nie jest homogeniczne i częściowo rozpuszcza się w wodzie, a częściowo pozostaje nierozpuszczalne. W kontrolowanych warunkach można jednak otrzymać liczne dobrze zdefiniowane sole krystaliczne. Ponadto, przez raptowne ochłodzenie stopionego $NaPO_3$ poniżej $200^\circ C$, otrzymuje się kruchą i przezroczystą szklistą odmianę zwaną solą Grahama. Szklisty $NaPO_3$ w znacznej części składa się z długich łańcuchów PO_4 stykających się z dwoma narożami i połączonych wiązaniami O–Na–O. Takie szkła fosforanowe zawierają również niewielkie ilości cyklicznych metafosforanów [1].

Dwa najprostsze, rozpuszczalne w wodzie metafosforany sodu (cykliczne), które są ważnymi środkami stosowanymi do zmiękczenia wody to: $Na_3P_3O_9$ otrzymywany przez ogrzanie NaH_2PO_4 do temperatury $550\text{--}600^\circ C$ oraz $Na_4P_4O_{12}$ sporządzany przez potraktowanie rozpuszczalnej odmiany P_2O_5 zimną zawiesiną $NaHCO_3$ [1, 9].



Rys. 1. Zależności pomiędzy metafosforanami [1, 4]

Fig. 1. Interrelationships between metaphosphates [1, 4]

Pierścień czterometafosforanowy jest elastyczny i przybiera konformację pasującą do swego otoczenia. $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ występuje w szybko ochładzanych stopach fosforanów o odpowiednio dobranym składzie. Tworzy się on także podczas działania alkaliów na cykliczny metafosforan sodu w nieco podwyższonej temperaturze (3). Soli tej nie udaje się otrzymać w czystym stanie krystalicznym, ale obecność jej anionów w szklistych stopach i w roztworach nie ulega wątpliwości [1].



3. Właściwości metafosforanów sodu

Metafosforany sodu ze względu na zróżnicowane warunki otrzymywania oraz chłodzenia wykazują odmienne właściwości fizykochemiczne. Pod względem rozpuszczalności dzielą się na rozpuszczalne i nierozpuszczalne (tabela 1). Polifosforany sodu rozpuszczalne otrzymuje się przez stopienie i następnie schłodzenie ortofosforanów sodu. Związki te składają się z kilku amorficznych, rozpuszczalnych w wodzie polifosforanów składających się z łańcuchów liniowych jednostek metafosforanu. Nierozpuszczalne metafosforany zawierają nieskończone jony łańcuchowe o średnich kątach pomiędzy wiązaniami [1, 3, 10]. Właściwości fizykochemiczne szklistych metafosforanów zestawiono w tabeli 2 [11].

Polifosforany sodu są stabilne w temperaturze pokojowej przy obojętnym pH. Ich hydroliza zachodzi szybciej w roztworze kwasu w wysokiej temperaturze i jest bezpośrednio przeprowadzana do monofosforanu począwszy od końcowych łańcuchów. Spośród wyższych jonów cyklicznych pierścieni sześcioczłonowy jest najbardziej odporny na hydrolizę. Degradacja łańcuchów polifosforanowych jest katalizowana przez obecność jonów metali [1, 2, 12, 13].

Właściwości polifosforanów rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych

Rozpuszczalny polifosforan	
Synonimy	Heksametrafosforan sodu Tetrapolifosforan sodu Sól Grahama Polifosforany sodu szkliste Polimetrafosforan sodu Metafosforan sodu
Postać	Bezbarwne lub białe, przezroczyste płytki, granulki lub proszek
Masa cząsteczkowa	$(102)_n$
Rozpuszczalność	Bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie
pH 1% roztworu	3,0–9,0
Oznaczenie analityczne P_2O_5	$P_2O_5 > 60\%$ i $P_2O_5 < 70\%$ (w postaci spalonej)
Nierozpuszczalny polifosforan	
Synonimy	Nierozpuszczalny metafosforan sodu Sól Maddrella Nierozpuszczalny polifosforan sodu, IMP
Postać	Biały krystaliczny proszek
Masa cząsteczkowa	$(102)_n$
Rozpuszczalność	Nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w kwasach mineralnych i roztworach potasu i chlorku amonu
pH 1% roztworu	Ok. 6,5
Oznaczenie analityczne P_2O_5	$P_2O_5 > 68,7\%$ i $P_2O_5 < 70\%$

Tabela 2

Właściwości szklistych metafosforanów [11]

Właściwość	Parametr/jednostka
Ciężar właściwy	2,48 g/m ³
Temperatura topnienia	627,8°C
Ciepło przemiany	288,7 kcal/g·mol
Pojemność cieplna	0,22 kcal/kg·°C
Ciepło topnienia	4,96 kcal/g·mol
Zawartość P_2O_5	67%
pH wodnego roztworu	6,8

Formy soli Madrella mają inny wzór, ale fizyczne i chemiczne właściwości są bardzo zbliżone. Praktycznie są nierozpuszczalne w wodzie. Handlowy nierozpuszczalny metafosforan sodu (IMP) zawiera mieszaninę dwóch form soli Madrella i około 2–3% $Na_2H_2P_2O_7$. Sól sodowa Kurrola jest włóknistym krystalicznym związkiem. Dodatek wody powoduje spęcznienie soli Kurrola i przejście w postać gumy. Podczas gotowania w wodzie można

otrzymać lepki roztwór. Anion sodowej soli Kurrola posiada strukturę łańcucha spiralnego. Niektóre metafosforany są gumowatymi lub rogowatymi masami, a niektóre są mieszaninami różnych metafosforanów [1, 2].

4. Zastosowanie metafosforanów sodu

Fosforany sodu są związkami pełniącymi ważną rolę w różnych dziedzinach przemysłu. W wielu branżach stosuje się je jako dodatki, które w znaczny sposób przyczyniają się do ułatwienia zachodzących procesów technologicznych oraz do uzyskania produktów o odpowiednich cechach jakościowych. Spośród związków fosforu duże znaczenie posiadają metafosforany sodu.

Metafosforany sodu w postaci soli Grahama są doskonałymi środkami zmiękczającymi wodę. Działanie ich różni się od działania innych środków stosowanych w tym celu. W tym przypadku nie powstaje trwałe osad wapniowy czy magnezowy, a metafosforan powoduje skuteczne zmięczenie wody bez szkodliwego zwiększenia lub bez ogólnego zwiększenia alkaliczności wody. Przypuszczalnie metafosforan sodu zmiękcza wodę, usuwając wolne jony wapnia i magnezu przez przeprowadzenie ich w rozpuszczalne słabo zjonizowane związki lub rodniki [14, 15]. Dodatki tych soli przeciwdziałają również bardzo skutecznie wydzielaniu się z gotującej wody źródlanej lub wodociągowej węglanu wapnia w postaci kamienia kotłowego [8].

Heksametrafosforan sodu jest szeroko stosowany w przemyśle jako czynnik zapobiegający flokulacji. Jego działanie deflokulacyjne jest wykorzystywane w procesie rozpuszczania kaolinitu i kaolinu stanowiących surowiec w przemyśle wyrobów ceramicznych. Heksametrafosforan w wyniku tworzenia kompleksu z kationem flokulanta powoduje zwiększenie ujemnego ładunku w micelli iłu i zastąpienie kationów w warstwie podwójnej [16].

Sól Grahama jest stosowana także jako sekwestrant i stabilizator w produkcji soków owocowych, ryb w puszkach i tłuszczu piekarskiego [17].

Jednym z ważniejszych przykładów zastosowania fosforanów w technologii żywienia jest przetwórstwo mięsa. Stosuje się tu głównie trzy typy fosforanów, wśród nich znajduje się metafosforan sodu. O przydatności metafosforanu dla potrzeb przemysłu mięsnego decydują takie cechy jak: zdolność wiązania wody, emulgacja i sekwestracja jonów metali. Dodatek fosforanów do żywności powoduje wyeliminowanie wycieków podczas obróbki termicznej, stabilizację kształtu produktu, polepszenie soczystości, kruchości, koloru oraz czystości mikrobiologicznej [18].

Jednym ze sposobów zapobiegania lub zmniejszania powstawania kamienia nazębnego u udomowionych psów i kotów jest dodatek do dostępnej w handlu karmy dla zwierząt, gotowanej lub zapiekanej, rozpuszczalnych pirofosforanów oraz heksametafosforanu sodu [19].

Heksametrafosforan sodu i inne fosforany, w technologii serów topionych pełnią funkcję topników, które są niezbędne w celu wytworzenia homogenicznej emulsji. W praktyce, do topienia stosuje się nie pojedyncze sole, lecz gotowe handlowe preparaty wieloskładnikowe. Stosowane preparaty są mieszaniną różnych „soli emulgujących” dzięki którym można otrzymać ser o określonych właściwościach. Dodatek topników powoduje że otrzymane sery wykazują dużą zdolność do kompleksowania wapnia z układu białkowego, posiadają stabilną strukturę oraz wysoką twardość i małą podatność na topienie. Stosuje się polifosforany o najkrótszej długości łańcucha (dwufosforany) aż do długości łańcucha soli Grahama (hek-

sametafosforan). Wzrost stopnia kondensacji fosforanu wywiera większy wpływ na zwiększenie ilości sera [20].

5. Podsumowanie

Metafosforany sodu są nieorganicznymi fosforanami skondensowanymi. Można je podzielić na związki rozpuszczalne i nierozpuszczalne oraz liniowe i cykliczne. Do najważniejszych wielkocząsteczkowych soli sodowych zawierających aniony kwasów fosforowych należą: sól Maddrella (NaPO_3 II – wysokotemperaturowa i NaPO_3 III – niskotemperaturowa), sól Kurrola (NaPO_3 IV) oraz szkliste polifosforany sodu występujące pod nazwą soli Grahama. Właściwości fosforanów sodu związane ze zdolnością sekwestracji, emulgacji, deflokulacji oraz wiązania wody powodują, że są one stosowane w różnych dziedzinach przemysłu.

Literatura

- [1] Toy A.D.E., *The Chemistry of Phosphorus*, Vol. 3, Stauffer Chemical Company, New York 1973.
- [2] Van Wazer J.R., *Phosphorus and Its Compounds*, Vol. 1, Interscience Publishers, New York 1958.
- [3] Wells A.F., *Strukturalna chemia nieorganiczna*, WNT, Warszawa 2003.
- [4] Позин М.Е.И др., *Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот)*, ч. II, изд. 4-е, Ленинградское отделение, Изд-во Химия 1974.
- [5] Rosset R., Hui F., Xie J., Kolodziejczyk H. et Bayri B., *Les méthodes chromatographiques et électrophorétiques récentes d'analyse des phosphates inorganiques*, Analisis, EDP Sciences, Wiley-VCH, 26, 1998, 53-60.
- [6] Grzmil B., *Niskoodpadowy proces kompleksowego wytwarzania produktów nawozowych o regulowanej rozpuszczalności*, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, Instytut Technologii Nieorganicznej, Szczecin 1998.
- [7] Banach M., Wzorek Z., Gorazda K., *Skondensowane fosforany sodu*, Czasopismo Techniczne, z. 1-Ch/2008, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków, 3-12.
- [8] Bielański A., *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, t. 2, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [9] Durif A., *The development of cyclophosphate crystal chemistry*, Solid State Sciences 7, 2005, 760-766.
- [10] Dyrektywa Komisji 2002/82/WE z dnia 15 października 2002 r.
- [11] *Химия и технология конденсированных фосфатов*, Изд-во Наука Казахской ССР, АЛМА-АТА 1970.
- [12] Crowther J. and Westman A.E.R., *The Hydrolysis of the condensed phosphates. III. Sodium tetrametaphosphate and sodium tetrphosphate*, Canadian Journal of Chemistry, Vol. 34, 1956, 969-981.
- [13] Crowther J. and Westman A.E.R., *The Hydrolysis of the condensed phosphates. I. Sodium pyrophosphate and sodium triphosphate*, Canadian Journal of Chemistry, Vol. 32, 1953, 42-48.

- [14] Pat. PL 21976 (1935).
- [15] Shen C.Y., *Properties of Detergent Phosphates and Their Effects on detergent Processing*, Inorganic Chemical Division, Monsanto Company, St. Louis, Missouri 63166, Vol. 45, 1968.
- [16] Andreaola F., Castellini E., Manfredini T., Romagnoli M., *The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of caolinite and kaolin*, Journal of the European Ceramic Society 24, 2004, 2113-2124.
- [17] *World Health Organization Technical Report*, Series No. 281, Geneva 1964.
- [18] Cichy B., Folek S., Mak a ła H., *Potassium multiposphates for food processing*, Polish Journal of Chemical Technology 9, 3, 2007, 86-90.
- [19] Pat. PL 192258 B1 (2006).
- [20] K y c i a K., *Czynniki kształtujące teksturę serów topionych*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość 3, 58, 2008, 5-17.