

УДК 546.185

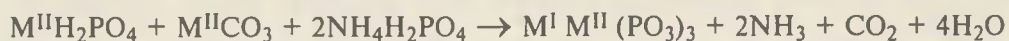
И. Е. МАЛАШОНОК, Т. И. БАРАННИКОВА, Д. А. РУДАКОВ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ МЕТАФОСФАТОВ

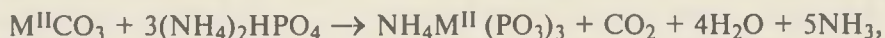
Основными способами получения двойных конденсированных фосфатов одно- и двухвалентных металлов являются: а) спекание соответствующих полифосфатов; б) нагревание дигидрофосфатов, требующие более низких температур; в) высокотемпературное взаимодействие солей летучих кислот или оксидов двухвалентных металлов с дигидрофосфатами или карбонатами одновалентных металлов и фосфорной кислотой [1–7].

В качестве реактивов нами использовались  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (анализ реактива указал на его частичное обезвоживание),  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$ , а также  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CuO}$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ .

Предварительно взвешенную реакционную смесь тщательно перемешивали и нагревали в муфельной печи сначала при 250–350 °С, потом при 500–600 °С. Реакционные смеси готовили исходя из стехиометрии реакции, например:



или



где  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ .

Твердофазный синтез представляет собой термическую поликонденсацию со многими фазовыми и фазово-химическими превращениями. Визуально наблюдали вспучивание смеси с выделением продуктов дегидратации и разложения. При нагревании реакционной смеси начинает разлагаться кислая аммонийная соль с образованием фосфорной кислоты, которая является нелетучей вплоть до 400 °С. Фосфорная кислота реагирует с карбонатом, выделяя  $\text{CO}_2$ , частично образуется также в результате внутримолекулярного гидролиза  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , усиливающегося при нагревании [8]. Термолиз дигидрофосфатов может осуществляться по следующим механизмам [9, 10]:



Фосфорная кислота при повышенных температурах превращается в конденсированные фосфорные кислоты. Химизм сложного процесса термолиза и состав получаемых в результате продуктов зависит от многих факторов: скорость нагревания, температурный режим, природа катиона. Полученные продукты имеют общую формулу  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_3$ . Такой состав отображает и циклическое строение  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$  и цепочечное полимерное строение  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_3$ . При одинаковом составе структуры соединений отличаются весьма существенно. Методы химического анализа в данном случае неэффективны, рентгеноструктурный анализ является весьма трудоемким. Наиболее простым и надежным способом идентификации структурного типа получаемого фосфата является метод инфракрасной спектроскопии. Для регистрации ИК спектров использовали спектрофотометр «Specord–75IR». Образцы для записи спектров таблетировались с бромидом калия в качестве матрицы. ИК спектры записаны в интервале частот 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ .

Нами получены циклические двойные фосфаты  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$ , где  $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ . На рис. 1, а приведены ИК-спектры гексагональных циклотрифосфатов  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$ . ИК спектры  $\text{KMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{NH}_4\text{MgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{NH}_4\text{CaP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{KMnP}_3\text{O}_9$ ,

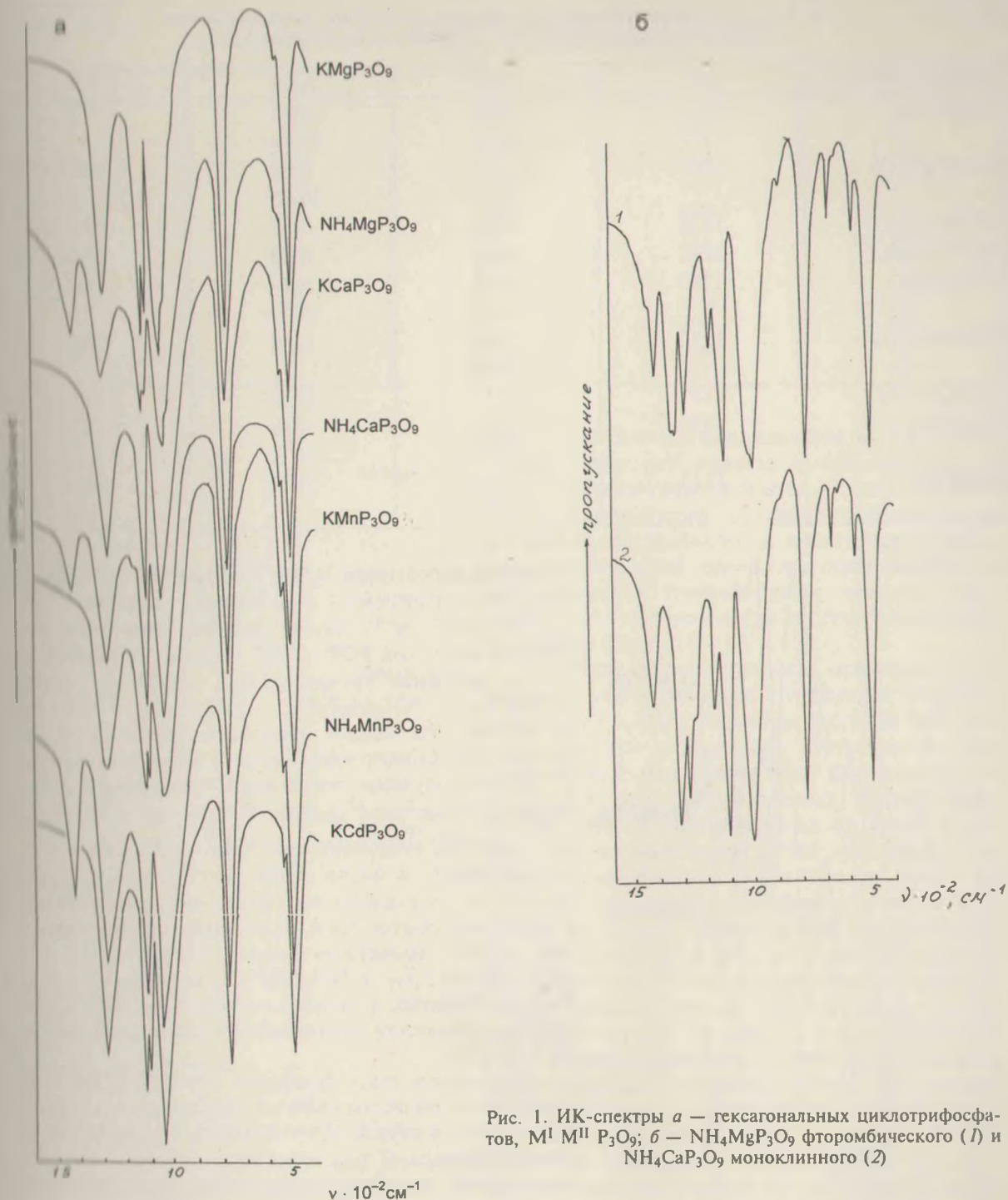


Рис. 1. ИК-спектры *a* — гексагональных циклотрифосфатов,  $M^I M^{II} P_3O_9$ ; *b* —  $NH_4MgP_3O_9$  фторомбиического (1) и  $NH_4CaP_3O_9$  моноклинного (2)

$NH_4MnP_3O_9$ ,  $NH_4CoP_3O_9$ ,  $KZnP_3O_9$ ,  $KCdP_3O_9$  демонстрируют большое сходство, волновые числа максимумов полос поглощения имеют близкие значения (табл. 1), что является следствием изоструктурности соединений. Циклические  $M^I M^{II} P_3O_9$  кристаллизуются преимущественно в гексагональной сингонии и изоструктурны бенитоиту  $BaTiSi_3O_9$ . Циклотрифосфатное кольцо имеет симметрию  $D_{3h}$ . Все атомы фосфора и мостиковые атомы кислорода располагаются в одной плоскости. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Следствием высокой симметрии аниона для гексагональных циклотрифосфатов является небольшое число полос поглощения в ИК спектрах (рис. 1, *a*). В области частот валентных колебаний аниона  $P_3O_9^{3-}$  в случае  $KCaP_3O_9$  наблюдается по одной полосе, отвечающей антисимметричным валентным колебаниям  $PO_2$  группировок  $\nu_{as}PO_2$  ( $1276 \text{ см}^{-1}$ ), симметричным ва-



Таблица 1. Волновые числа и отнесение максимумов полос поглощения циклотрифосфатов  $M^I M^{II} P_3 O_9$  (гексагональная сингония)

Соединение	Отнесение	$\nu_{as} PO_2$	$\nu_s PO_2$	$\nu_{as} POP$	$\nu_s POP$
$KMgP_3O_9$		1294	1125 1115	1052 1036п	772
$NH_4MgP_3O_9$		1293	1128 1112	1041 1024п	767
$KCaP_3O_9$		1276	1110	1054	772
$NH_4CaP_3O_9$		1282	1108	1042	770
$KMnP_3O_9$		1280	1110 1100	1047 1027п	768
$NH_4MnP_3O_9$		1280	1109 1100п	1035	766
$NH_4CoP_3O_9$		1285	1108	1032	765
$KZnP_3O_9$		1290	1115 1102	1046 1027п	770
$KCdP_3O_9$		1273	1100 1090	1040	767

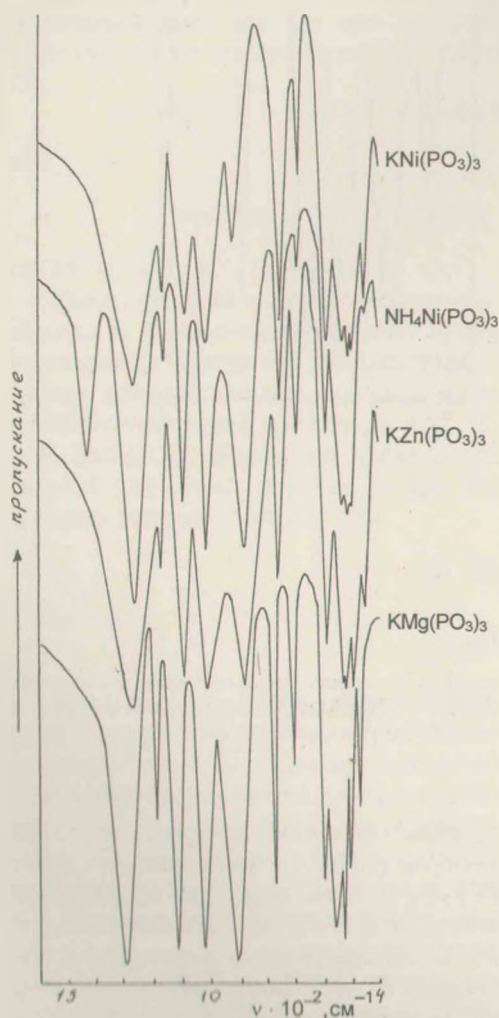


Рис. 2. ИК-спектры ромбоэдрических полифосфатов  $M^I M^{II} (PO_3)_3$

колебания  $\nu_{as} POP$  проявляются в виде двух полос в диапазоне частот 880—1020  $cm^{-1}$ , тогда как для циклических фосфатов эти колебания проявляются при более высоких частотах (1020—

лентным колебаниям  $\nu_s PO_2$  (1110  $cm^{-1}$ ), антисимметричным валентным колебаниям мостиков POP  $\nu_{as} POP$  (1054  $cm^{-1}$ ), симметричным валентным колебаниям мостиков POP  $\nu_s POP$  (772  $cm^{-1}$ ). Наблюдается расщепление полос  $\nu_s PO_2$ ,  $\nu_{as} POP$  в спектрах  $KMgP_3O_9$ ,  $NH_4MgP_3O_9$ ,  $KMnP_3O_9$ ,  $KZnP_3O_9$ ,  $KCdP_3O_9$ , что можно объяснить искажением симметрии  $D_{3h}$  циклотрифосфатного аниона (рис. 1, а).

Нами получены также циклотрифосфаты с более низкой симметрией аниона  $P_3O_9^{3-}$ : орторомбический  $NH_4MgP_3O_9$ , моноклинный  $NH_4CaP_3O_9$ . Их спектры имеют большее число полос  $\nu_{as} PO_2$ ,  $\nu_s PO_2$ ,  $\nu_{as} POP$ ,  $\nu_s POP$  по сравнению со спектрами гексагональных циклотрифосфатов (рис. 1, б), что соответствует более низкой симметрии аниона. Сходство ИК спектров  $NH_4CaP_3O_9$  и  $NH_4MgP_3O_9$  указывает на подобие их структур, у моноклинного  $NH_4CaP_3O_9$  очень слабое искажение орторомбической структуры ( $\gamma = 90,11^\circ$ ) [11].

Для цепочечных фосфатов состава  $M^I M^{II} (PO_3)_3$  наиболее устойчивым является ромбоэдрический структурный тип в случае  $M^I = K^+$ ,  $NH_4^+$  (рис. 2, табл. 2). Ромбоэдрический тип структуры является низкотемпературной модификацией двойных конденсированных фосфатов  $M^I M^{II} (PO_3)_3$ , за исключением  $NH_4 Ni(PO_3)_3$ . При более высоких температурах наблюдается переход ромбоэдрической структуры в гексагональную  $M^I M^{II} P_3 O_9$ .

Следует отметить также большое сходство ИК спектров ромбоэдрических полифосфатов [1] (на рис. 2 они представлены частично). Такое сходство спектров можно использовать для идентификации полифосфатов  $M^I M^{II} (PO_3)_3$ , кристаллизующихся в ромбоэдрической сингонии. Как видно из рис. 2, колебания  $\nu_{as} POP$  проявляются в виде двух полос в диапазоне частот 880—1020  $cm^{-1}$ , тогда как для циклических фосфатов эти колебания проявляются при более высоких частотах (1020—

Таблица 2. Волновые числа и отнесение максимумов полос поглощения полифосфатов  $M^I M^{II}(PO_3)_3$  (ромбоэдрическая сингония)

Соединение	Отнесение	$\nu_{as}PO_2$	$\nu_sPO_2$	$\nu_{as}POP$	$\nu_sPOP$
$KMg(PO_3)_3$		1290	1175	1016	768
			1108	895	701
$NH_4Mg(PO_3)_3$		1285	1172	1015	760
			1106	886	695
$KCo(PO_3)_3$		1265	1160	1020	760
			1095	880	692
$KNi(PO_3)_3$		1265	1164	1010	763
			1092	882	695
$NH_4Ni(PO_3)_3$		1267	1170	1014	754
			1100	890	692
$KZn(PO_3)_3$		1270	1170	1016	763
			1092	890	693

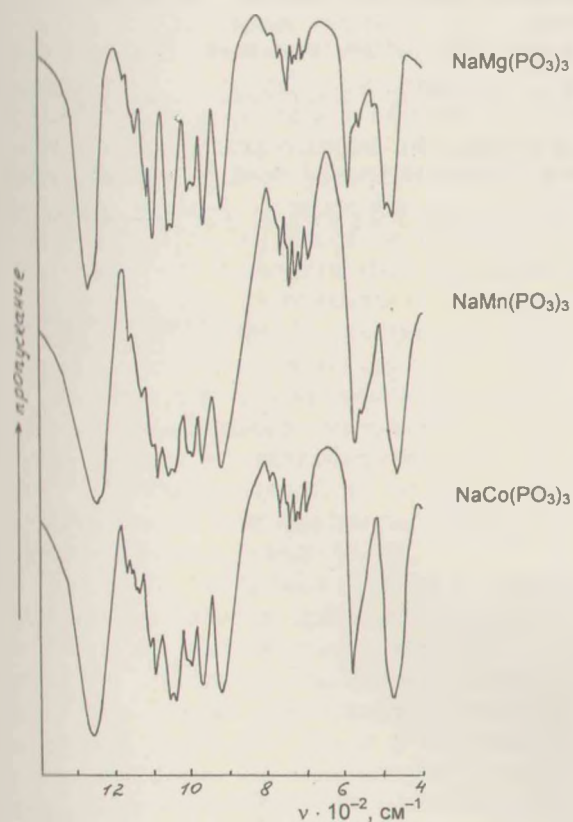


Рис. 3. ИК-спектры полифосфатов  $NaM^{II}(PO_3)_3$

Анализ ИК спектров двойных конденсированных фосфатов состава  $M^I M^{II}(PO_3)_3$  позволил также выявить влияние катионов на образование определенного структурного типа фосфата. Полученные полифосфаты  $M^I M^{II}(PO_3)_3$ , где  $M^I = Na^+$ , имеют иную структуру, что проявляется в их ИК спектрах (рис. 3). Двойные натриевые полифосфаты, содержащие двухвалентные  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , имеют особенные, достаточно сложные спектры, что объясняется строением полифосфатных анионов. Структурные исследования, проведенные для  $NaMg(PO_3)_3$ , показывают, что в периоде идентичности цепи 16 тетраэдров, шесть из которых неэквивалентны [13]. Большое сходство ИК-спектров  $NaMn(PO_3)_3$ ,  $NaCo(PO_3)_3$  со спектром  $NaMg(PO_3)_3$  позволяет предположить их изоструктурность. Отличие ИК спектров  $NaM^{II}(PO_3)_3$  можно объяснить более сильным искажением аниона под действием  $Na^+$  с меньшим радиусом и большей плотностью заряда по сравнению с  $K^+$ ,  $NH_4^+$  [14].

Двойные конденсированные фосфаты  $NaM^{III}P_3O_9$  циклического строения не получены, способность к циклизации более выражена для катионов с большим радиусом ( $K^+$ ,  $NH_4^+$  ...).

$1062\text{ см}^{-1}$ ). Колебаниям анионов  $\nu_{as}PO_2$ ,  $\nu_sPO_2$ ,  $\nu_{as}POP$  отвечают полосы в ИК спектрах с близкими значениями частот. Таким образом, спектроскопический критерий распознавания фосфатов циклического и цепочечного строения, выявленный ранее для трифосфатов и тетрафосфатов трехвалентных металлов [12], может быть применен для двойных конденсированных фосфатов.

С другой стороны, полосы, отвечающие валентным симметричным колебаниям мостиковых связей  $\nu_sPOP$ , являются наиболее чувствительными при определении структурного типа циклического или цепочечного фосфата (рис. 1, а, 2). Так, для гексагональных циклотрифосфатов одно- и двухвалентных металлов в области частот колебаний  $\nu_sPOP$  проявляется одна интенсивная полоса около  $770\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, а). Ромбоэдрические полифосфаты состава  $M^I M^{II}(PO_3)_3$  в области частот  $\nu_sPOP$  содержат две полосы около  $760$  и  $695\text{ см}^{-1}$  (рис. 2) с весьма характерным распределением интенсивностей. Такое характерное проявление полос  $\nu_sPOP$  облегчает в ряде случаев задачу идентификации веществ, поскольку при существовании разнообразных структурных форм при одинаковом составе эта задача не всегда легко разрешается с помощью других методов.

## Summary

The double condensed phosphates with the general formula  $M^I M^{II}(PO_3)_3$  have been investigated. The infrared spectra were used for identification of the phosphates structure type. Peculiarities of phosphate structure formation in dependence on the synthesis temperature and cation nature were determined.

## Литература

1. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные конденсированные фосфаты / Н. И. Воробьев, И. Е. Малишенок, В. А. Люцко, Р. Я. Мельникова. Фонд фундаментальных исследований РБ. 1993.
2. Констант З. А., Диндуне А. П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: Зинатне, 1987.
3. Andrieu R., Diamant R. // *C. r. Acad. sci.* 1964. Vol. 259, N 25. P. 4708—4711.
4. Znamierowska-Kubiczka T. // *Rocz. chem.* 1977. Vol. 51, N 11. P. 2089—2098.
5. Durif A., Grenier J. C., Pouchot M.-T., Tranqui D. // *Bull. Soc. Fr. miner et cristallogr.* 1996. Vol. 89, N 2. P. 273—274.
6. Tordjman I., Tranqui D., Lauqt M. // *Bull. Soc. Fr. miner. et cristallogr.* 1970. Vol. 93, N 2. P. 160—165.
7. Lauqt M., Tordjman I., Bassi G., Guitel J.-C. // *Acta crystallogr. B.* 1974. Vol. 30, N 4. P. 1100—1104.
8. Продан Е. А., Самускевич В. В. Стабильность и реакционная способность фосфорных солей. Мн., 1994. С. 76.
9. Дзюба Е. Д., Печковский В. В., Салонец Г. И. и др. // *Журн. неорг. химии.* 1982. Т. 27, № 8. С. 1939—1944.
10. Печковский В. В., Дзюба Е. Д., Мельникова Р. Я. // *Журн. неорг. химии.* 1982. Т. 27, № 9. С. 2194—2198.
11. Grenier J.-C., Masse R. // *Bull. Soc. Fr. miner. et cristallogr.* 1968. Vol. 91, N 5. P. 428—439.
12. Чудинова Н. Н. Химия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов: Автореф. дис.... д-ра хим. наук. М., 1979.
13. Шепелев Ю. Ф., Смолин Ю. И., Доманский А. И., Лавров А. В. // *Докл. АН СССР.* 1983. Т. 272, № 3. С. 610—614.
14. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев. 1987. С. 11.

*Белорусский государственный  
технологический университет*

*Поступила в редакцию  
15.02.2002*