

УДК 546.185

Сергеева Н. М., Кузьменков М. И., Гернега И. Б.,
Печковский В. В., Плышевский С. В.ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ МЕТАФОСФАТОВ
ОТ СТРОЕНИЯ АНИОНА

Строение фосфатного аниона — один из главных факторов, определяющих многие свойства материалов на основе метафосфатов различных металлов. Строение аниона надежно определяется методами структурного анализа. Результаты других методов, например хроматографии на бумаге и ядерного магнитного резонанса высокого разрешения на ядрах ^{31}P , для малорастворимых фосфатов зависят от условий растворения. Для суждения о конфигурации метафосфатных анионов по данным инфракрасной спектроскопии сохраняет значение полуэмпирический подход, использующий лишь соображения симметрии и допущение о характеристичности

частот валентных колебаний $\text{P} \begin{matrix} \text{O}^- \\ / \\ \text{O}^- \end{matrix}$ и PO_4 [1]. Выявление признаков

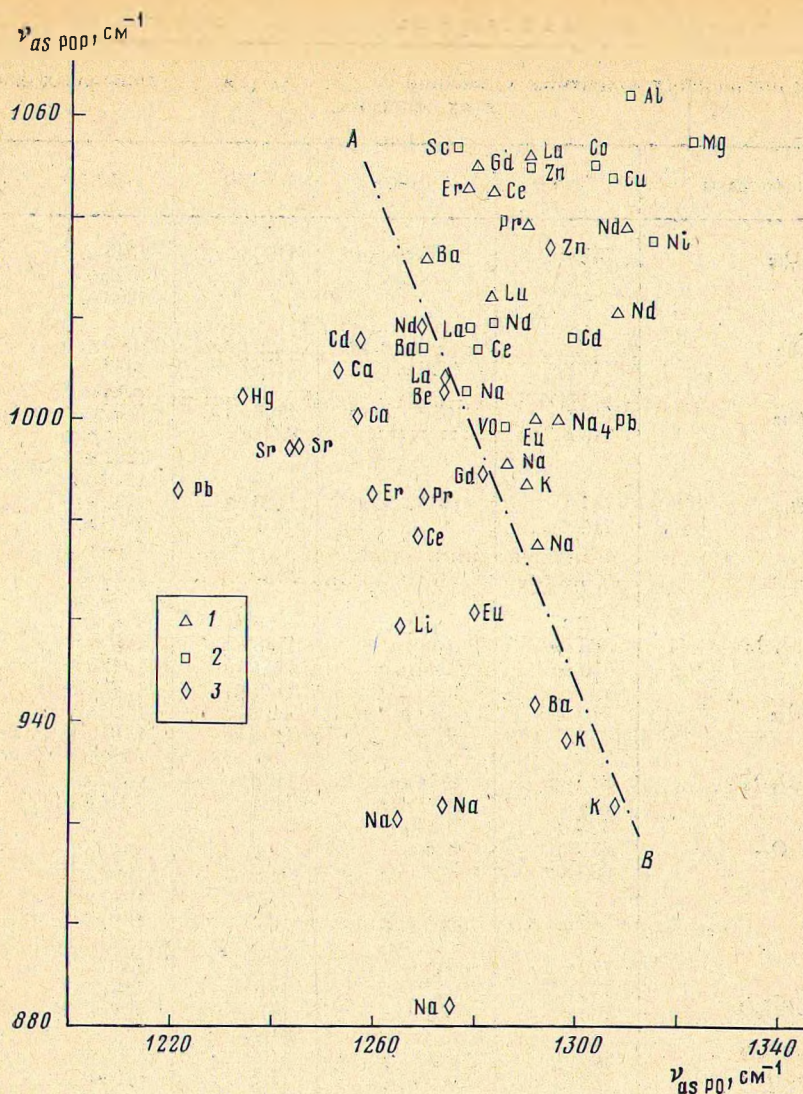
метафосфатов, отвечающих изменению строения аниона, и установление корреляций между ними и конфигурацией аниона позволит упростить выяснение вида аниона неизученных метафосфатов.

Для решения этой задачи использовали ряд свойств метафосфатов, зависящих от структуры соединений: молекулярную массу (1); плотность (2); температуру плавления (3); тепловой эффект образования (4); стандартную энтропию (5); содержание пентоксида фосфора (6); параметры кристаллической решетки — a (7), b (8), c (9); частоты валентных колебаний в инфракрасных спектрах $\nu_s \text{PO}_4$ (10), $\nu_{as} \text{PO}_4$ (11), $\nu_s \text{PO}$ (12), $\nu_{as} \text{PO}$ (13). Значения указанных параметров для 51 соединения взяты из литературных источников [3–15] и дополнены собственными данными. Для валентных колебаний ν_{PO_4} , ν_{PO} ИК-спектров приведены средние значения частот. Информативный набор параметров, по которым может быть оценено строение аниона метафосфата, выделяли с использованием ЭВМ ЕС-1022 при помощи метода случайного поиска с адаптацией, позволяющего за конечное число шагов выделить набор параметров с оптимальным значением критерия качества [2]. В настоящей работе оптимальным принято считать набор параметров, дающий минимальную ошибку распознавания при линейном разделении классов объектов. Значения всех параметров предварительно нормировали, приводя к безразмерному виду по формуле

$$y_{ij} = (x_{ij} - \mu_i) / \sigma_i \quad (i = \overline{1, N}, j = \overline{1, K})$$

где $x_{ij}(y_{ij})$ — исходное (нормированное) значение i -го параметра j -го вещества; μ_i, σ_i — оценки среднего значения и среднеквадратичного отклонения каждого из N параметров, найденные по обучающей последовательности по формулам

$$\mu_i = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k x_{ij}, \sigma_i = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{j=1}^k (x_{ij} - \mu_i)^2} \quad (i = \overline{1, N}).$$



Расположение циклических и цепочечных фосфатов в плоскости $\{\nu_{asPOP} - \nu_{asPO}\}$ (1 — циклотрифосфаты 2 — циклотетрафосфаты, 3 — длинноцепочечные фосфаты)

Поиск проводили среди наборов с числом признаков от 1 до 7. Исходные данные для алгоритма: $N=13$; $1 \leq \alpha \leq 7$; $P_{min}=0,005$; $T \leq 30$; $h=0,01$; $R=10$. В результате получено безошибочное распознавание в каждом из следующих наборов признаков: $\{8, 9, 11, 13\}$, $\{8, 10, 11, 13\}$, $\{8, 11, 13\}$, $\{11, 13\}$; вероятности выбора признаков информативных наборов соответственно равны $P_{11}=0,36$; $P_{13}=0,32$; $P_8=0,144$; $P_9=0,049$; $P_{10}=0,03$.

В другом варианте признаки 11 и 13 исключались, т. е. $P_{11}=P_{13}=0$, в результате получены наборы признаков по обучающей выборке с минимальной ошибкой, равной единице: $\{1, 4, 5, 6, 7, 8, 9\}$, $\{1, 4, 5, 6, 7, 8\}$, $\{1, 5, 6, 8, 9\}$, $\{1, 5, 6, 8, 9\}$, $\{1, 5, 6, 7, 8\}$, $\{1, 4, 6, 7, 8\}$, $\{1, 5, 6, 8, 9\}$, $\{1, 6, 8, 9\}$, $\{1, 6, 8\}$. Причем пары признаков, входящие в последний набор, дают ошибки: $\{6, 8\} - \alpha=2$; $\{1, 8\} - \alpha=6$; $\{1, 6\} - \alpha=3$.

Аналогично проведен поиск наборов параметров, не чувствительных к строению аниона метафосфата. Отличие в работе алгоритма заключалось в том, что на каждом шаге при коррекции вероятностей выбора признаков наказывались (или поощрялись) признаки с минимальным (или

Частоты поглощения валентных колебаний ν_{P-O} и ν_{POP} (см^{-1}) в кольцевых фосфатах и их отнесение

Циклофосфаты	ν_{sPOP}	ν_{asPOP}	ν_{sPO}	ν_{asPO}	Литература
$Mg_2P_4O_{12}$	747 с 722 с	1055 о. с. III	1190 о. с. II 1110 с	1345 о. с 1322 о. с 1298 о. с	[4, 5, 7]
$Ni_2P_4O_{12}$	742 с 717 с	1050 о. с. III 1020 о. с	1190 с II 1118 с II	1330 о. с 1318 п 1292 о. с	[4, 5]
$Zn_2P_4O_{12}$	740 с 716 с	1050 о. с. III	1190 с II 1100 с II	1330 о. с. III 1305 о. с 1282 о. с 1240 с II	[4, 5]
$Co_2P_4O_{12}$	747 с 715 с	1050 о. с. III	1120 с II	1332 о. с 1300 о. с 1283 о. с	[4, 5]
$Cd_2P_4O_{12}$	820 о. с. II 723 п 712 с	1045 о. с. III 980 п	1160 п 1112 с 1098 п	1320 п 1305 о. с. III 1265 с	[4, 5]
$Al_4(P_4O_{12})_3$	806 ср 735 с 724 с	1088 с II 1067 о. с 1035 о. с	1188 с II 1147 ср 1130 п	1330 п 1312 о. с 1287 с II	[3-7]
$Cu_2P_4O_{12}$	710 о. с	1043 о. с 1033 с	1130 с. 1103 п	1330 о. с. III 1310 1280 о. с	[4-7]
$Sc_4(P_4O_{12})_3$	813 ср 734 с 724 п	1076 ср 1057 о. с 1029 о. с	1163 с 1121 с	1295 п 1261 о. с	[12]
$(VO)_2P_4O_{12}$	835 ср 680 с II	988 с	1188 с II 1145 п 1130 с	1340 п 1290 о. с 1270 п	
$K_3P_3O_9$	845 о. с II	989 о. с	1090 с 1170 ср 1127 о. с	1210 с II 1302 о. с 1280 с	[4], *
$LaP_3O_9 \cdot 3H_2O$	774 о. с 766 с	910 п 1052 о. с	1110 о. с 1171 с II 1106 о. с	1224 с II 1290 о. с	*
$CeP_3O_9 \cdot 3H_2O$	766 с	1045 о. с	1109 о. с	1283 о. с	*
$PrP_3O_9 \cdot 3H_2O$	766 с	1038 о. с	1108 о. с	1290 о. с	*
$NdP_3O_9 \cdot 3H_2O-I$	765 с	1038 о. с	1170 о. с II 1108 о. с	1310 о. с	*
$NdP_3O_9 \cdot 3H_2O-II$	829 о. с II 777 п 747 ср 722 п	1059 о. с 1012 о. с 902 с II	1180 о. с II 1120 о. с 1104 о. с	1341 ср 1300 о. с 1265 о. с	*
$GdP_3O_9 \cdot 4H_2O$	793 с	1124 п 1091 с 984 о. с	1165 о. с	1292 о. с 1268 о. с	
$EuP_3O_9 \cdot 4H_2O$	782 с	1020 о. с 977 п 868 п	1177 ср 1116 о. с 1103 п	1322 с 1280 п 1255 о. с	*
$ErP_3O_9 \cdot 4H_2O$	792 с	1115 п 1083 с 980 о. с	1160 о. с	1291 о. с 1265 о. с	*
$LuP_3O_9 \cdot 4H_2O$	798 с 726 ср	1091 о. с 987 о. с	1162 о. с	1296 о. с 1270 о. с	*
$La_4(P_4O_{12})_3 \cdot 14H_2O$	802 ср 759 п 732 с	1075 п 1025 о. с 1005 о. с	1170 ср 1125 о. с	1323 с 1273 п 1258 о. с	*
$Ce_4(P_4O_{12})_3 \cdot 13H_2O$	817 ср 762 п 734 с	1075 ср 1022 о. с 1001 о. с	1170 с 1135 о. с	1320 с 1278 п 1254 о. с	*
$Nd_4(P_4O_{12})_3 \cdot 13H_2O$	818 ср 747 п 738 с	1080 п 1025 о. с 1005 о. с	1171 с 1130 о. с	1324 с 1278 п 1263 о. с	*
		907 п			

Циклофосфаты	$\nu_{\text{сРОР}}$	$\nu_{\text{асРОР}}$	$\nu_{\text{сРО}}$	$\nu_{\text{асРО}}$	Литература
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	770 с 753 с 686 с	996 о. с 987 о. с	1169 ср 1163 ср 1120 с 1110 с	1316 с 1297 с 1243 ср	*
$\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	748 ср 697 ср	1007 о. с 890 о. сл	1120 о. с 1111 о. с	1290 о. с 1266 о. с	*
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	776 с 756 с 698 ср	975 о. с. ш	1159 ср 1100 с	1342 ср 1294 о. с 1270 с	[3, 9]
$\text{Ba}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	757 о. с. ш 685 ср	1085 о. с 1012 о. с 983 о. с	1153 ср 1113 с 1097 о. с	1298 о. с 1265 о. с 1245 о. с	[3]
$\text{Ba}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	885 о. сл 798 с 788 с	1073 с 1030 о. с 1000 о. с	1154 сл 1120 о. с 1108 о. с	1281 о. с 1258 о. с 1240 о. с	[3]
$\text{Na}_4\text{Pb}(\text{P}_3\text{O}_9)_2$	706 ср 778 с 755 с 680 ср	987 о. с 1000 о. с. ш	1150 ср 1095 о. с	1300 о. с 1260 п	[15]

* Данные настоящей работы.

максимальным) значением ошибки распознавания. При этом получены следующие наборы признаков: $\alpha=9 - \{10, 12\}, \{9, 10, 12\}$.

Таким образом, в ряду свойств метафосфатов, использованных для расчета, изменение конфигурации аниона наиболее ярко отражается в значениях частот антисимметричных валентных колебаний $\text{P} \begin{matrix} \diagup \text{O}^- \\ \diagdown \text{O}^- \end{matrix}$ и РОР .

Для иллюстрации зависимости значений частот антисимметричных колебаний группировок РО различного вида от строения аниона метафосфата приведено расположение циклотрифосфатов, циклотетрафосфатов и длинноцепочечных фосфатов в плоскости $\{\nu_{\text{ас РОР}} - \nu_{\text{ас РО}}\}$ (рисунок); значения частот в ИК-спектрах и их отношение к типам колебаний для 51 метафосфата представлены в табл. 1, 2. Как видно из рисунка, циклические и цепочечные фосфаты отчетливо группируются в плоскости $\{\nu_{\text{ас РОР}} - \nu_{\text{ас РО}}\}$ в двух полях: секущая AB является условной границей между полями; в области, лежащей выше секущей, группируются циклофосфаты; в области, лежащей ниже секущей, — длинноцепочечные фосфаты. Представленная зависимость распространяется на циклические фосфаты с числом атомов фосфора в цикле $n=3$ и 4 и длинноцепочечные фосфаты и может быть использована для предсказания строения аниона неизученных метафосфатов по данным инфракрасной спектроскопии.

ВЫВОДЫ

На основании анализа данных по кристаллической структуре, физическим и химическим свойствам метафосфатов с привлечением ЭВМ показана возможность прогнозирования строения метафосфатного аниона. Наиболее информативными признаками, зависящими от строения аниона, являются частоты антисимметричных валентных колебаний группировок РО различного типа. Существуют две неперекрывающиеся области группирования фосфатов в плоскости $\{\nu_{\text{ас РОР}} - \nu_{\text{ас РО}}\}$ для циклофосфатов с числом атомов фосфора в цикле $n=3$ и 4 и длинноцепочечных фосфатов.

Частоты поглощения валентных колебаний ν_{PO} и ν_{PO_2} (cm^{-1}) в линейных фосфатах и их отнесение

Полифосфаты	ν_{sPO_2}	ν_{asPO_2}	ν_{sPO}	ν_{asPO}	Литература
Ba(PO ₃) ₂	775 с	1025 с	1158 ср	1308 с	[4, 8]
	685 с	870 о. с. Ш	1095 п	1298 п	
α -Sr(PO ₃) ₂	800 сл	1075 о. с	1088 о. с	1260 о. с	[4, 8]
	765 ср	1012 ср	1180 о. сл	1270 п	
	706 ср	965 п	1110 о. сл	1245 о. с	
β -Sr(PO ₃) ₂	670 сл	950 о. с		1220 п	[4, 8]
	785 ср	1068 о. с	1162 ср	1307 ср	
	745 ср	1052 п	1130 с	1252 о. с	
	713 ср	932 о. с. Ш	1100 с	1242 о. с	
Be(PO ₃) ₂	672 сл			1208 ср	[4, 8]
	825 п	1050 с	1182 ср	1340 ср	
	785 с	1030 с	1150 п	1270 о. с	
	745 с	992 с	1130 с	1210 п	
β -Ca(PO ₃) ₂	722 с	940 о. с	1098 о. с		[4, 8]
	680 сл				
	792 ср	1070 о. с. Ш	1160 сл	1310 ср	
	742 сл	942 о. с. Ш	1122 о. с. Ш	1260 о. с	
γ -Ca(PO ₃) ₂	712 сл			1240 п	[4, 8]
	680 сл			1210 сл	
	810 с	1065 сл	1170 сл	1297 о. с	
	760 ср	1012 о. с	1122 с	1272 ср	
Zn(PO ₃) ₂	742 ср	1000 п	1107 с	1242 ср. Ш	[4, 8]
	715 сл	905 о. с	1075 п	1212 с	
	785 с	1090 о. с	1230 ср	1330 с	
	770 ср	1060 с	1180 ср	1290 о. с	
NaPO ₃ соль Курроля	745 ср	1030 с. Ш	1140 с	1265 с	[4, 8]
	715 п	920 с. Ш			
	716 ср	980 с	1140 ср	1280 о. с	
	685 ср	860 ср	1108 с	1270 о. с	
Cd(PO ₃) ₂	755 с	1095 сл	1160 п	1303 с	[4, 8]
	690 сл	1047 о. с	1130 ср	1250 о. с	
		992 ср		1227 о. с	
		913 о. с			
Pb(PO ₃) ₂	783 сл	1080 ср	1145 ср	1275 сл	[8]
	770 п	1042 о. с. Ш		1232 п	
	733 ср	987 сл	1110 сл	1212 о. с. Ш	
	710 сл	930 п		1183 ср	
	670 сл	918 о. с. Ш			
Hg(PO ₃) ₂	655 п				[8]
	747 с	1050 ср	1130 ср. Ш	1290 с	
	685 сл	1030 о. с	1100 п	1230 о. с. Ш	
		980 ср		1190 о. с	
KPO ₃ , $\overline{E1b}$ соль Курроля		910 о. с			[10]
	767 ср	1026 ср	1200 п	1370 сл	
	682 о. с	939 о. с	1155 с	1323 ср	
		899 о. с	1104 ср	1295 с	
KPO ₃ , $\overline{E1b}$ соль Курроля		865 о. с	1079 ср	1278 ср	[10]
	769 ср	1023	1205 п	1325 о. с	
	682 о. с	899 ср	1150 с	1300 о. с	
		868 ср	1110 п	1270 о. с	
La(PO ₃) ₃			1089 с		*
	803 ср	1050 о. с	1150 о. с	1350 п	
	766 с	1030 о. с	1122 с	1300 п	
	746 п	1008 о. с		1274 о. с. Ш	
Ce(PO ₃) ₃		990 п			*
	804 ср	948 о. с	1152 о. с	1267 о. с	
	770 с	1026 п	1123 с		
	680 сл	1004 о. с	1095 сл		
Pr(PO ₃) ₃		947 о. с			*
	810 ср	1056 с	1155 о. с	1270 о. с	
	774 с	1028 п	1127 с		
	683 сл	1012 о. с			
	956 о. с				
	1062 с				

Полифосфаты	ν_{sPO_3}	ν_{asPO_3}	ν_{sPO}	ν_{asPO}	Литература
Nd(PO ₃) ₃	812 ср	1064 с	1153 о. с	1274 о. с	*
	776 с	1037 п	1120 о. с	1253 п	
	684 ср	1009 о. с			
Gd(PO ₃) ₃	816 ср	1017 о. с	1160 о. с	1346 п	*
	776 с	961 о. с	1130 о. с	1294 п	
	710 п		1075 с	1280 о. с	
	684 ср			1262 п	
Er(PO ₃) ₃	772 сл	1022 с	1178 сл	1274 п	*
	748 ср	948 с	1168 сл	1252 о. с	
	712 ср		1094 о. с		
	685 сл				
Eu(PO ₃) ₃	815 ср	1020 о. с	1160 о. с	1340 п	*
	776 с	962 о. с	1130 о. с	1296 п	
	685 ср	890 п	1083 ср	1277 о. с	
LiPO ₃ , n=92, стекло	780 с	1030 ср	1100 о. с	1265 о. с	[13]
	730 ср	890 с			
NaPO ₃ , n=102 стекло	770 с	1010 сл	1090 о. с	1275 о. с	[13]
	730 с	860 с			
NaPO ₃ , соль Грэма	730 ср	990 п	1150 п	1265 о. с	[13]
		860 с	1087 с		

* Данные настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатьев И. С. Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука, 1975.
2. Лбов Г. С. Выбор эффективной системы зависимых признаков.— В сб.: Вычислительные системы. Вып. 19. Новосибирск: Наука, 1964.
3. Corbridge D. E. C., Lowe E. J. The Infra-red spectra of some inorganic Phosphorus Compounds.— J. Chem. Soc., 1954, № 2, p. 493.
4. Полегаев Э. В., Кушников Ю. А., Шаламов А. Е. Колебательные спектры и строение метафосфатов двухвалентных металлов.— Тр. ин-та химических наук АН КазССР «Минеральные удобрения и природные соли Казахстана». Алма-Ата, 1967, вып. 16, с. 99.
5. Полегаев Э. В. Колебательные спектры и строение анионов кристаллических метафосфатов.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1968, № 1, с. 42.
6. Steger E., Simon A. Spektroskopische Untersuchungen an kondensierten Phosphaten und Phosphorsäuren. III. Die Raman-Spektren kristallisierter Tetrametaphosphate.— Z. anorg. und allg. Chem., 1958, B 294, H. 1-2, S. 1-9.
7. Steger E. Spektroskopische Untersuchungen an kondensierten Phosphaten und Phosphorsäuren. IV. Die Ultrarotspektren einiger Tetrametaphosphate.— Z. anorg. und allg. Chem., 1958, B. 294, H. 3-4, S. 146.
8. Полегаев Э. В. Колебательные спектры и строение анионов кристаллических метафосфатов.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1968, № 5, с. 13.
9. Griffith W. P. Vibrational Spectra of Metaphosphates, Metaarsenates, and Metavanadates.— J. Chem. Soc. A, 1967, № 6, p. 905.
10. Stahlberg U., Steger E. Spektroskopische Untersuchungen an kondensierten Phosphaten und Phosphorsäuren. IX. Infrarotdichroitische Messungen an Kalium Polyphosphat (Kurrolschem Kaliumsalz).— Z. anorg. und allg. Chem., 1967, B. 349, H. 1-2, S. 50.
11. Bues W., Gehrke H.-W. Schwingungsspektren geschmolzener, glasiger und kristallisierter hochpolymerer Phosphat.— Z. anorg. und allg. Chem., 1956, B. 238, H. 5-6, S. 307.
12. Смолин Ю. И., Тепелев Ю. Ф., Доманский А. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура метафосфата скандия Sc(PO₃)₃.— Кристаллография, 1978, т. 23, № 1 с. 187.
13. Черчес Г. Е. Получение и исследование стеклообразных полифосфатов щелочных металлов с различной степенью полимеризации: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Минск: Белорусск. технологический ин-т, 1977.
14. Егоров Н. П. Синтез, строение и свойства кристаллических фосфатов и арсенатов элементов V группы: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1979.
15. Мардиросова И. В., Полегаев Э. В., Шпакова В. М., Бухалова Г. А. Физико-химическое исследование двойной системы из метафосфатов натрия и свинца.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1974, т. 10, № 8, с. 667.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 11.XI.1980