

КУЗЬМЕНКОВ М. И., ПЕЧКОВСКИЙ В. В., СЕРГЕЕВА Н. М.,
МАНК В. В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРАТОВ ТРИМЕТАФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Реакции дегидратации занимают важное место в химии конденсированных фосфатов. Многообразие взаимных превращений конденсированных фосфатов при нагревании, с одной стороны, и практическое значение процессов обезвоживания фосфатов — с другой, определяют вызываемый ими интерес. Тем не менее сведения о поведении фосфатов при нагревании часто носят противоречивый характер. Так в литературе нет единого мнения о протекании дегидратации гидратов триметафосфатов р.з.э.: этот процесс сопровождается образованием ортофосфатов, по мнению [1, 2], полифосфатов — [3], тетраметафосфатов лантаноидов — [4]. В то же время авторы [1—4] сходятся на том, что дегидратация гидратов триметафосфатов р.з.э. сопровождается разрушением триметафосфатного аниона. Поэтому представлялось интересным проследить развитие процесса дегидратации гидратов триметафосфатов лантаноидов, контролируя изменение анионного состава образцов.

Были синтезированы гидраты триметафосфатов La, Ce, Pr, Nd, Eu по методике, описанной в [5]. Индивидуальность полученных соединений устанавливали при помощи ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, хроматографии на бумаге и химического анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы термографический (ДТА), описанный в [6], дифференциальный термобарометрический (ДТБ) и термогравиметрический (ТГА) методы анализа. Все образцы фосфатов р.з.э. анализировали химически и методом количественной хроматографии на бумаге, а в продуктах дегидратации определяли среднюю степень полимеризации методом потенциометрического титрования.

Для термического анализа использовали дериватограф системы Паулик; нагревание проводили в открытых тиглях со скоростью 5—10 град/мин. Навеска образца составляла 150—200 мг, эталон сравнения Al_2O_3 .

Кривые ДТБ, фиксирующие изменение давления в объеме и позволяющие судить о стадийности и скорости удаления воды, записаны на потенциометре ПДС-021. Скорость нагревания составляла 5—7 град/мин, навеска образца — 15—20 мг.

Термогравиметрические кривые получены на установке со спиральными кварцевыми весами, измерения проводили при атмосферном давлении и в вакууме. Скорость нагревания — 5—10 град/мин, масса образца — 100—200 мг.

Образцы анализировали на содержание воды — по потере веса, P_2O_5 — фотокolorиметрически, лантаноида — весовым методом. Для определения содержания Se^{3+} использовали методику, описанную в [7]. Анализ образ-

цов методом количественной хроматографии на бумаге, описанным в [8], осуществляли при полном растворении навесок в растворах комплексов II и III. В ряде случаев образцы переводили в раствор реакцией обмена между Na_2S и фосфатом лантаноида. Полученные растворы анализировали также методом потенциометрического титрования для определения средней степени полимеризации фосфатов [9].

Результаты хроматографирования фосфатов контролировали методом ЯМР высокого разрешения на ядрах фосфора P^{31} . Спектры ЯМР P^{31} записывали на спектрометре JNM-4H-100 с рабочей частотой 40 Мгц. Для оцен-

ки состояния воды в полученных соединениях использовали метод протонного магнитного резонанса. Спектры ПМР широких линий записывали на спектрометре BS-486 с рабочей частотой 80 Мгц.

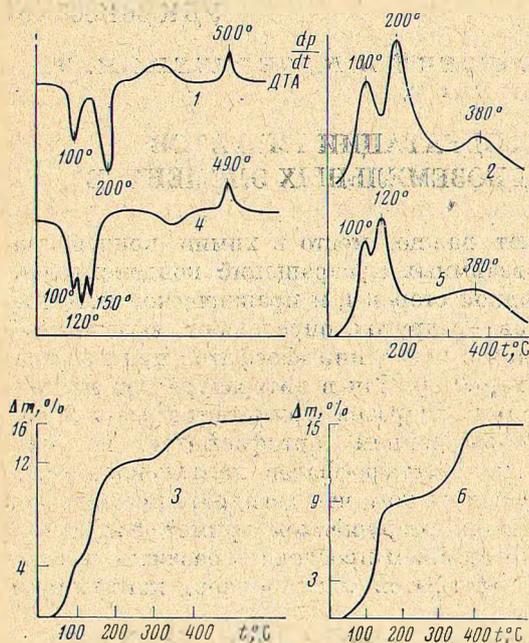


Рис. 1. Кривые ДТА, ДТВ, ТГА $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1-3) и $\text{NdP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4, 6)

На кривой ДТА $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) хорошо различимы два эндотермических эффекта с минимумами при 100 и 200°С и экзотермический эффект при 500°С; на кривой ДТВ максимумы эффектов газовыделений соответствуют температурам 100, 200 и 380°С. Кривая ТГА имеет три ясно выраженные ступени потери массы: 1-3% при 100°С, 8,5% при 200°С, что соответствует 2 молям воды, и 4,2% при 380°С, что отвечает удалению еще 1 моля воды.

В спектре ПМР $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) отчетливо проявляются три типа сигналов: широкая полоса ($\Delta H=12,0$ э) и две - более узкие ($\Delta H=4,6$ э и $\Delta H=0,2$ э). Последние относятся к протонам адсорбированной воды ($\Delta H=0,2$ э) и к гидроксильным группам кислых фосфатов ($\Delta H=4,6$ э). Понижение давления от атмосферного до 10^{-3} мм рт. ст. приводит к уменьшению интенсивности наиболее узкой полосы, в то время как полоса с $\Delta H=4,6$ э остается без изменения. Охлаждение образцов до -150°C приводит к уширению центральной узкой линии до характерной для льда, тогда как полоса протонов кислых фосфатов лантана уширяется незначительно. Относительная доля протонов кислых фосфатов в общем количестве воды, по оценке интегральных интенсивностей соответствующих полос, составляет менее 4%. Адсорбированная вода полностью удаляется при нагревании образцов до 100°С (рис. 2). Нагревание образцов при более высоких температурах (>100°С) приводит к удалению кристаллизационной воды и частичному разрушению кислых фосфатов. При температуре

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидратированные триметафосфаты различных р.з.э. проявляют определенное сходство при нагревании, однако для каждой соли процесс обезвоживания обладает некоторыми особенностями, что позволило условно разделить изученные соединения на две группы: лантана, включающую фосфаты La и Ce, и неодима, объединяющую фосфаты Nd, Pr и Eu.

Результаты исследования процесса термического разложения гидратов триметафосфатов La и Nd представлены на рис. 1 и 2.

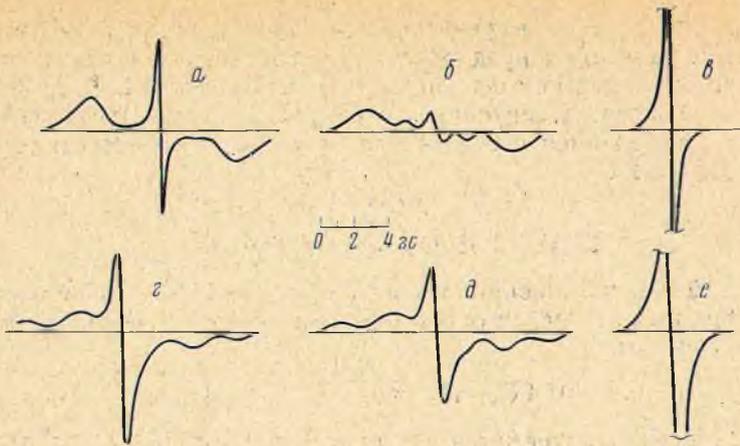


Рис. 2. Спектры ПМР $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а-е) и $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (z-е)
а, z — 25, б, д — 100, e, e — 200° С

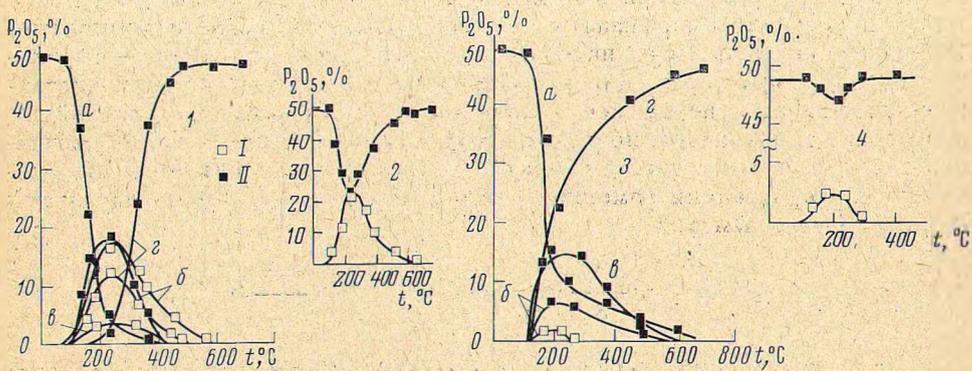


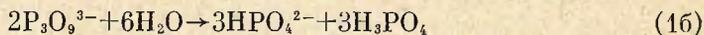
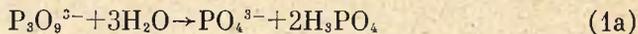
Рис. 3. Зависимость состава продуктов термообработки $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NdP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ от температуры

изменение анионного состава образцов $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{NdP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3); а — $\text{P}_2\text{O}_7^{3-}$, б — PO_4^{3-} , e — $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, z — $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$; изменение содержания P_2O_5 в фильтрате и твердом остатке продуктов термообработки $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{NdP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4); I — состав фильтрата, II — состав твердого остатка

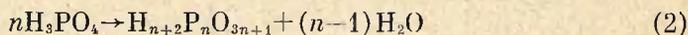
обезвоживания фосфатов La $\sim 180^\circ\text{C}$ в спектре ПМР исчезают полосы кристаллизационной воды и воды кислых фосфатов, и вместо них появляется узкая полоса с ΔH , равной 0,06 э. Подобный эффект ранее наблюдали при изучении дегидратации кислых фосфатов Co и Ni [10] и объясняли возрастанием протонной подвижности в структуре фосфатов. Однако появление узкой линии в спектрах ПМР следует объяснить образованием свободной фосфорной кислоты: эта полоса смещена по отношению к свободной воде на 5,2 м.д. в сторону слабого магнитного поля — такие сдвиги характерны для протонов сильных кислот [11].

В ходе исследования было замечено, что нагревание гидратов триметафосфатов La и Ce сопровождается выделением свободной фосфорной кислоты. Для того чтобы установить распределение P_2O_5 между жидкой и твердой фазами, образцы гидратов триметафосфатов р.з.э., дегидратированные при различных температурах в динамическом режиме, анализировали методом количественной хроматографии на бумаге. Анализ проводили следующим образом: свободную кислоту отмывали безводным растворителем (ацетон, этилацетат, изоамиловый спирт) и отфильтровывали от твердого остатка; фильтрат и остаток анализировали отдельно. На рис. 3 представлены зависимости состава продуктов термообработки $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NdP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ от температуры.

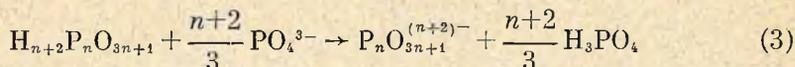
Результаты хроматографического анализа продуктов обезвоживания $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ позволяют предположить, что термическое разложение этого соединения протекает по следующей схеме. Нагревание $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выше 100°C сопровождается гидролитическим расщеплением триметафосфатного аниона с выделением свободной ортофосфорной кислоты и образованием ортофосфата La



При дальнейшем повышении температуры ($>140^\circ\text{C}$) происходит поликонденсация выделившейся ортофосфорной кислоты с образованием полифосфорных кислот



При этом содержание триметафосфата в образце уменьшается, происходит его дальнейшее разложение по уравнению (1) и накопление в твердом остатке ортофосфата. Наличие ортофосфата La в образце в области температур $140-180^\circ\text{C}$ подтверждено методом рентгенофазового анализа. Выше 180°C происходит аморфизация твердой фазы. В области температур $180-220^\circ\text{C}$ система имеет наиболее сложный анионный состав — в фильтрате присутствуют орто-, пиро- и полифосфатные анионы, в твердом остатке — ортофосфат и небольшое количество триметафосфата. Дальнейшее повышение температуры приводит к упрощению анионного состава образцов с накоплением в твердом остатке полифосфатных анионов. Это возможно при протекании обменной реакции между фосфорными кислотами и ортофосфатом лантана



Для подтверждения результатов хроматографического анализа были сняты спектры ЯМР P^{31} высокого разрешения растворов продуктов термообработки $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в комплексоне III при различных концентрациях фосфата. В спектрах ЯМР отмечены узкие одиночные линии, положение которых зависит от вида фосфатного аниона [11]. Из анализа химических сдвигов (м.д.) * было сделано приведенное ниже отнесение наблюдаемых полос к фосфатным анионам:

	100°	180°	240°	[11]
		-3,5	-3,5	-3,49 (PO_4^{3-})
		+5,5	+5,5	+5,47 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)
	+20,1	+20,1		+19,69 ($\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$)

Результаты, полученные обоими методами, близки; некоторые отклонения объясняются меньшей чувствительностью метода ЯМР P^{31} в растворах с невысокой концентрацией фосфора, по сравнению с хроматографическим.

При 500°C происходит кристаллизация аморфной фазы с образованием полифосфата La со средней степенью полимеризации 10, что сопровождается появлением экзотермического эффекта на кривой ДТА (рис. 1).

Дегидратация $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в целом происходит так же, как и дегидратация $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Результаты исследования процесса термического разложения $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ методами ДТА, ДТБ, ТГА, хроматографии на бумаге близки, однако спектры ПМР гидрата триметафосфата Ce и продуктов его дегидратации, в отличие от спектров фосфата La, асимметричны. Асимметрия вызвана влиянием парамагнетизма ионов Ce^{3+} , что позволило провести оценку расстояния между молекулой воды и ионом Ce^{3+} по мето-

* Хим. сдвиги измеряли по отношению к сигналу от 85%-ной H_3PO_4 .

ду, описанному в [12]. Это дало возможность предположить, что молекулы воды расположены в координационной сфере иона Ce^{3+} .

Для определения молекулярных параметров проводили анализ формы наиболее широкой полосы спектра ПМР $\text{LaP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Такая форма является характерной для двухспиновых систем, к которым относятся молекулы кристаллизационной воды, расположенные в пространстве кристаллической решетки фосфата. Методом подбора межпротонных расстояний в молекуле воды ($r_{\text{H-H}}$) и между соседними молекулами была построена теоретическая кривая поглощения слабо взаимодействующих двухспиновых систем, совпавшая с экспериментальной. При этом межпротонное расстояние оказалось равным 1,61 Å, а расстояние между соседними молекулами составило 1,98 Å. Полученное расстояние несколько больше, чем $r_{\text{H-H}}$, характерное для свободной молекулы воды.

Итак, на основании анализа спектров ПМР установлено три типа связи воды в триметафосфатах La и Ce. Первый тип — координация кристаллизационной воды вокруг катиона. В этом случае происходит деформация молекулы воды, выражающаяся в увеличении межпротонного расстояния до $r_{\text{H-H}}$, равного 1,61 Å, вследствие влияния поля катиона и образования водородной связи с полианионом. Такое состояние воды является, по-видимому, причиной образования свободной фосфорной кислоты при дегидратации. Адсорбированная вода находится в порах вещества и слабо связана водородными связями, она легко удаляется до 100°С. Доля протонов кислых фосфатов в общем количестве воды мала, и эта вода не оказывает влияния на течение процесса термического разложения.

Обезвоживание тригидрата триметафосфата Nd имеет некоторые особенности по сравнению с дегидратацией гидрата триметафосфата La. На кривой ДТА (рис. 1) наблюдаются три четко выраженных эндотермических эффекта с минимумами при 100, 120, 150°С и экзотермический эффект с максимумом при 490°С; на кривой ДТВ максимумы эффектов газовыделений соответствуют температурам 100, 120, 380°С. Кривая ТГА имеет три отчетливые ступени потери массы: до 5% при 100°С, 6% при 120°С, что соответствует 1,5 молям H_2O ; удаление оставшейся воды происходит в области 350–400°С.

Удаление адсорбционной воды из образцов тригидрата триметафосфата Nd, завершающееся при 100°С, не оказывает заметного влияния на анионный состав соединения (рис. 3). Повышение температуры до 120°С сопровождается удалением 1,5 молей кристаллизационной воды, что вызывает образование полифосфатов Nd различной степени полимеризации и выделение небольшого количества (до 1%) ортофосфорной кислоты. При нагревании образцов до 380°С происходит удаление оставшейся воды, что приводит к упрощению анионного состава и увеличению длины цепей аморфных полифосфатов, кристаллизующихся при 490°С в полифосфат Nd со средней степенью полимеризации 10–15.

Обезвоживание гидратов триметафосфатов Pг и Eu аналогично дегидратации гидрата триметафосфата Nd.

Некоторые отличия в ходе процесса обезвоживания гидратов триметафосфатов La и Nd, вероятно, обусловлены различием связи воды с кристаллической решеткой фосфатов. Однако интерпретация спектров ПМР $\text{NdP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его обезвоживания затруднена из-за сильного возмущения полос поглощения протонов парамагнетизмом Nd^{3+} .

ВЫВОДЫ

Обезвоживание гидратов триметафосфатов р.з.э. протекает с образованием аморфных полифосфатов различной степени полимеризации и ортофосфорной кислоты (в случае триметафосфатов La и Ce количество H_3PO_4 достигает 20 масс. %).

Литература

1. *Simonot-Grange M.-H., Gobled M. D.* C.R., t. 274, 874 (1972).
2. *Simonot-Grange M.-H., Gobled M. D.* J. Less-Common Metall., v. 38, 167 (1974).
3. *Birke P., Kempe G.* Z. Chem., B. 13, 65, 110, 151 (1973).
4. Колесникова Э. В. Автореф. канд. диссертации. Фрунзе, 1973.
5. *Serra A. O., Giesbrecht E. J.* Inorg. Nucl. Chem., v. 30, 793 (1968).
6. *Макагун В. Н.* В сб. «Общая и прикладная химия». Минск, «Высшая школа», вып. 5, 1972, с. 80.
7. *Готгарди В., Паолетти Г., Торнати М.* Матер. VI Междунар. конгресса по стеклу. 1962, с. 412. Цит. по переводу ВИНТИ № 31311/3, М., 1963.
8. *Rössel T., Kiesslich H.* Fres. Z. anal. Chem., B. 225, 391 (1967).
9. *Van Wazer G. R., Griffith E. J., McCullough G. F.* Anal. Chem., v. 26, 1755 (1954).
10. *Щедров Л. Н., Печковский В. В., Манк В. В.* Уж. прикл. спектр., т. 12, 509, 913 (1970).
11. Эмсли Дж. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 2. М., «Мир», 1968.
12. *Tiggelen Van.* Can. J. Chem., v. 42, 246 (1964).

Белорусский технологический
институт

Поступила
10 марта 1977 г.