

543  
M18

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

МАЛАШОНОК ИРИНА ЕВГЕНЬЕВНА

УДК 543.42:546.185

СИНТЕЗ И КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Минск - 1990

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного  
Знамени технологическом институте имени С.М.Кирова.

Научный руководитель: заслуженный деятель науки и техники БССР,  
доктор технических наук, профессор  
ПЕЧКОВСКИЙ В.В.

Научный консультант: кандидат химических наук, с.н.с.  
МЕЛЬНИКОВА Р.Я.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
ХАРИТОНОВ Ю.Я.

кандидат химических наук, с.н.с.  
ЛИЦКО В.А.

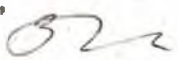
Ведущее предприятие - Институт общей и неорганической химии  
АН БССР

Защита состоится "15" ноября 1990г. в 14 час.  
на заседании специализированного совета К 056.01.04 по прису-  
ждению ученой степени кандидата наук в Белорусском ордена Тру-  
дового Красного Знамени технологическом институте им.С.М.Кирова  
(220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского  
технологического института им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан "    "                      1990г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
к.т.н., ст.н.уч.сотр.



ГАЙЛЕВИЧ С.А.

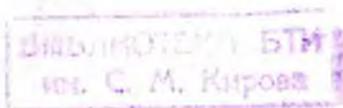
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Конденсированные фосфаты применяются в различных областях техники, сельском хозяйстве, быту. Это большой класс неорганических полимеров, обладающих чрезвычайно богатой и сложной химией, имеющих, как и большинство неорганических полимеров, сложные химические связи. Большое разнообразие и многостороннее использование фосфатов в народном хозяйстве требуют надежного, быстрого и нетрудоемкого контроля за их составом в различных системах. Наиболее эффективными с этой точки зрения представляются методы колебательной спектроскопии. В теоретическом аспекте спектроскопические исследования конденсированных фосфатов дают широкие перспективы для решения многих проблем химии конденсированных фосфатов, таких, например, как определение роли катиона в формировании анионного радикала. Использование корреляции спектральных характеристик, строения фосфатов и природы входящего в их состав катиона дает возможность прогнозировать синтез новых фосфатных материалов с заданными свойствами.

Данная работа является частью исследований по теме: "Исследовать условия и способы получения фосфатов многовалентных металлов с заданными физико-химическими свойствами", выполняемой в проблемной лаборатории технологии неорганических веществ и минеральных удобрений Белорусского технологического института им. С.М.Кирова. Тема включена в координационный план НИР АН СССР на 1981-1985 гг. по направлению 2.23 "Физико-химические основы получения новых жаростойких неорганических материалов" и входит в раздел 2.23.4 "Получение и исследование фосфатных материалов", п. 2.23.4.1 "Исследование процессов образования мономерных и полимерных соединений фосфора в растворах, расплавах, газах и твердой фазе".

Цель работы - синтез конденсированных фосфатов различных классов, их систематический анализ методами колебательной спектроскопии, получение структурно-химической информации.

Научная новизна. Впервые проведен анализ колебательных спектров низкотемпературных модификаций дифосфатов кадмия, бария, дигидрофосфатов калия, трифосфатов калия, аммония,



многидрата циклотетрафосфата натрия, тетратиоциклотетрафосфатов щелочных металлов и аммония. Выделены ряды изоморфных конденсированных фосфатов, показана зависимость их строения от природы входящего в состав фосфата катиона. Выявлена и объяснена закономерность изменения прочности водородных связей, образуемых молекулами воды в гидратах конденсированных фосфатов с различными анионами (цепочечными, циклическими, кислотными).

Выделены в индивидуальном состоянии и изучены физико-химическими методами 5 неописанных ранее соединений.

Разработан и защищен авторским свидетельством СССР № 1255567 способ получения  $\alpha$ - $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Практическая ценность работы. Полученные в работе инфракрасные спектры поглощения конденсированных фосфатов являются справочными данными и вошли в "Атлас ИК-спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты", выпущенный издательством "Наука" в 1985 г.

Полученные результаты по определению закономерностей строения конденсированных фосфатов могут быть использованы для прогнозирования условий синтеза новых фосфатных солей.

Выявленные спектроскопические особенности состояния молекул воды в цепочечных, циклических, кислотных, аммонийных фосфатах объясняют механизм протекания процессов их дегидратации.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на научно-технических конференциях Белорусского технологического института имени С.М.Кирова в 1980 - 1989 гг., на Всесоюзных конференциях по физико-химическому исследованию фосфатов, проходивших в Алма-Ате в 1984 г. и в Ташкенте в 1987 г., на Всесоюзных совещаниях по применению колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений в Москве (1985 г.) и в Минске (1989 г.), на Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов (Апатиты, 1988 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликована в соавторстве одна монография, 18 печатных работ, получено одно авторское свидетельство СССР.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех

глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 170 наименований, приложения. Работа изложена на 173 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу и 44 рисунка.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы. Рассмотрены возможности колебательной спектроскопии для изучения состава и строения фосфатов. Отмечено, что для многих конденсированных фосфатов отсутствуют данные исследования методами колебательной спектроскопии. Не проводились систематические исследования гидратов конденсированных фосфатов с целью выявления особенностей вхождения молекул воды в кристаллическую структуру, влияния природы аниона на характер связи молекул воды.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования служили фосфаты, содержащие различные по валентности катионы и анионы  $P_2O_7^{4-}$ ,  $H_2P_2O_7^{2-}$ ,  $P_3O_{10}^{5-}$ ,  $(PO_3)_n^{n-}$ ,  $P_3O_9^{3-}$ ,  $P_4O_{12}^{4-}$ ,  $P_4O_8S_4^{4-}$ , а также фосфаты с различной степенью гидратации (дифосфаты двухвалентных, четырехвалентных катионов, дигидрофосфаты калия, трифосфаты натрия, калия, аммония, полифосфаты одно-, двух-, трехвалентных металлов, циклотрифосфаты редкоземельных элементов, циклотетрафосфаты натрия, двух-, трехвалентных металлов, тетрациклотетрафосфаты щелочных металлов и аммония). Часть из перечисленных фосфатов была синтезирована автором по известным методикам, некоторые из фосфатов получены впервые, часть соединений предоставлена для исследования другими сотрудниками.

Инфракрасные спектры поглощения в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$  были записаны на спектрофотометре *Specord-IR*. Для большинства протонсодержащих фосфатов получены спектры при комнатной температуре и при охлаждении вещества жидким азотом в вакуумной низкотемпературной кювете.

Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрофотометре *Ramalog* с аргоновым лазером ( $\lambda_{\text{возб.}} = 514,5\text{ нм}$ ).

Расчет колебательных спектров проводили на ЭМ ЕС IУЗ3 с использованием сервисных комплексов программ.



Комплексный термический анализ выполнен на дериватографе ОД-103 системы Паулик-Эрдей фирмы "МОМ" с использованием в качестве образца сравнения оксида алюминия при скорости нагрева 2,5 или 5 град/мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометрах ДРОН-0,5 и ДРОН-3. Излучение  $CuK\alpha$  или  $FeK\alpha$ , фильтр соответственно никель или марганец.

Анионный состав фосфатов анализировали методом хроматографии на бумаге.

Применение колебательной спектроскопии для фазового анализа и определения структурного типа конденсированных фосфатов. Кристаллохимические особенности конденсированных фосфатных анионов обуславливают широкое распространение явлений изо- и полиморфизма. Полиморфизм осуществляется благодаря гибкости мостиковых связей P-O-P, что обеспечивает возможность аниону конденсированного фосфата различным образом упаковываться в кристаллической структуре. Вместе с тем гибкость мостиков позволяет при аналогичной анионной упаковке небольшими изменениями в структуре аниона приспособиться к замене катиона. Это объясняет существование многочисленных изоморфных рядов конденсированных фосфатов. Методы колебательной спектроскопии являются весьма эффективными для доказательства однотипности конфигурации анионов, а также для выявления и идентификации полиморфных модификаций, конформационных форм.

Проведенные исследования колебательных спектров конденсированных фосфатов позволили проанализировать корреляцию между склонностью к образованию фосфатами изоморфных рядов и природой входящего в их состав катиона. Одними из определяющих факторов при формировании того или иного структурного типа фосфата являются заряд и радиус катиона. Спектроскопический анализ дает возможность систематизировать соединения согласно принадлежности их к определенным структурным семействам. Классификация рассматриваемых в работе конденсированных фосфатов по принадлежности их к определенному структурному типу приведена в табл. I, включающей также известные из литературы аналогичные результаты.

Таблица I

Классификация конденсированных фосфатов по структурному типу

Тип конденсированного фосфата	Катионы, образующие соединения данного структурного типа
$M_2^{2+}P_2O_7$	$M^{2+} = Ca, Ba$
$\alpha - M_2^{2+}P_2O_7$	$M^{2+} = Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$
$\beta - M_2^{2+}P_2O_7$	$M^{2+} = Mg, Mn, Cu, Zn$
$M^{4+}P_2O_7$	$M^{4+} = Ti, Ge, Zr, Mo, Sn, Hf, Pb$
$M_2^{2+}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	$M^{2+} = Mg, Mn, Cu, Zn$
$M_2^{2+}P_2O_7 \cdot 6H_2O$	$M^{2+} = Co, Ni$
$M^+PO_3$	$M^+ = Rb, Cs$
$M^{2+}(PO_3)_2$	$M^{2+} = Ca, Sr, Pb$
$M^{3+}(PO_3)_3 - I$	$M^{3+} = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$
$M^{3+}(PO_3)_3 - C$	$M^{3+} = J, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$
$M^{3+}3O_9 \cdot nH_2O (n=3,4)$	$M^{3+} = La, Ce, Pr, Nd$
$M^{3+}3O_9 \cdot nH_2O (n=3,4)$	$M^{3+} = Gd, Ho, Er, Yb, Lu, J$
$M_2^{2+}P_4O_{12}$	$M^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd$
$M_4^{3+}(P_4O_{12})_3$	$M^{3+} = Al, Sc, Ti, V$
$M_4^{3+}(P_4O_{12})_3 \cdot nH_2O (n=13,14)$	$M^{3+} = J, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Lu$
$M_4^+P_4O_8S_4 \cdot 2H_2O$	$M^+ = K, NH_4, Rb$

Колебательные спектры фосфатов одного ряда демонстрируют большое сходство в области частот валентных и деформационных колебаний аниона, а в случае гидратов также и в области частот колебаний молекул воды. Это позволило установить спектроскопические критерии идентификации, определения структурного типа конденсированных фосфатов по ИК-спектрам. Факт существования корреляции между структурными особенностями фосфатов и природой входящего в их состав катиона позволяет прогнозировать синтез неописанных в литературе соединений. В частности, при упаривании фосфорнокислого раствора нитрата кадмия в интервале температур 365-440°С нами был выделен  $\alpha - Cd_2P_2O_7$ , изоморфный  $\alpha - M_2P_2O_7$  ( $M = Mg, Co, Ni, Cu, Zn$ ).

Отмечена специфичность проявления колебательных спектров фосфатов меди ( $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ) (рис.1,2). Для ИК-спектра  $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  по сравнению со спектрами других членов ряда  $\alpha\text{-M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , приведенного в табл.1, характерна меньшая степень расщепления полос поглощения, меньшая интенсивность полосы  $\nu_s\text{PO}_4$ . В случае  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  в ИК-спектре проявляется одна полоса  $\nu_s\text{PO}_4$ , тогда как циклотетрафосфаты  $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ ) в области частот  $\nu_s\text{PO}_4$  в ИК-спектрах содержат по 2 полосы поглощения. Отмеченные особенности спектров

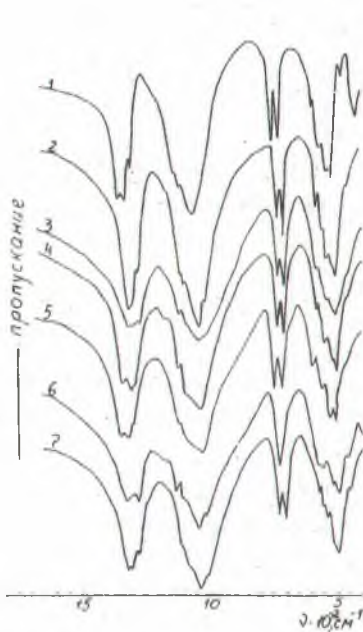


Рис.1. ИК-спектры  $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$   
( $\text{M} = \text{Mg}(1), \text{Mn}(2), \text{Fe}(3), \text{Co}(4), \text{Ni}(5), \text{Cu}(6), \text{Cd}(7)$ )

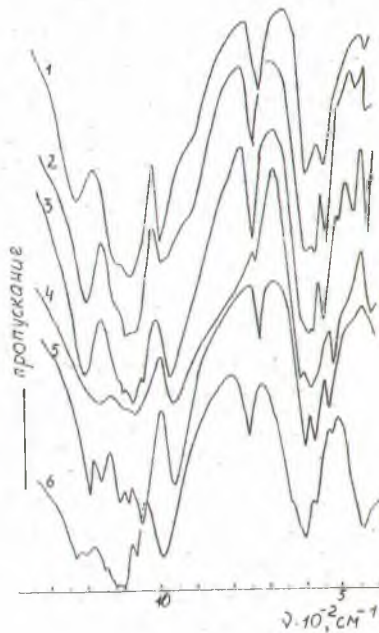


Рис.2. ИК-спектры  $\alpha\text{-M}_2\text{P}_2\text{O}_7$   
( $\text{M} = \text{Cd}(1), \text{Co}(2), \text{Ni}(3), \text{Cu}(4), \text{Zn}(5), \text{Mg}(6)$ )

фосфатов меди могут быть объяснены спецификой электронной конфигурации атомов меди  $3d^9$  и проявлением эффекта Яна-Теллера. Согласно теории кристаллического поля для твердых сое-



динений, в которых центральный атом имеет электронную конфигурацию  $d^9$  в наибольшей степени характерно проявление эффекта Яна-Теллера (тетрагональное искажение октаэдрической симметрии полиэдров катиона), что приводит к высокой пластичности катионных полиэдров  $CuO_6$  и их максимальной приспособляемости к фосфатным мостикам. Дифосфат меди имеет самый большой из всего рассматриваемого ряда дифосфатов угол  $POP(157^\circ)$ , и его ИК-спектр напоминает спектры линейных дифосфатов, для которых также характерно наличие малоинтенсивной полосы  $\nu_3 POP$ . В структуре  $Cu_2P_4O_{12}$  все углы  $POP$  аниона  $P_4O_{12}^{4-}$  примерно одинаковы в отличие от других обсуждаемых циклотетрафосфатов вследствие большей разупорядоченности октаэдров  $CuO_6$  и их наибольшей пластичности.

Использованы возможности колебательной спектроскопии при конформационном анализе циклических фосфатов. Как видно из табл. I, циклофосфаты, в состав которых входят катионы с близкими радиусами, имеют тенденцию к образованию гомологических рядов с одинаковой конформацией аниона. Так, все гидратированные циклотрифосфаты редкоземельных элементов начала лантаноидного ряда принадлежат к единому структурному типу с конформацией аниона  $D_{3h}$ , конца ряда - к структурному типу с конформацией аниона  $C_{3v}$ , что отражается усложнением ИК-спектров. Тригидрат циклотетрафосфата иттрия принадлежит к структурному типу, характерному для конца лантаноидного ряда, поскольку радиус иттрия равен радиусу гольмия. Гидратированные циклотетрафосфаты редкоземельных элементов принадлежат, согласно спектроскопическим исследованиям, к единому структурному типу.

Тетрагидраты (моноклинный, триклинный) циклотетрафосфата натрия имеют конформацию аниона  $C_{2h}$ , и в области частот колебаний аниона их спектры имеют большое сходство. Для моногидрата  $Na_4P_4O_{12} \cdot H_2O$  на основании исследования колебательных спектров с привлечением расчетных данных нами установлена конформация аниона  $D_{2d}$  (рис.3). Аналогичную конформацию  $D_{2d}$  аниона  $P_4O_{12}^{4-}$  имеет и безводный циклотетрафосфат натрия.

Для всех тетрациклотетрафосфатов щелочных металлов и аммония  $M_4P_4O_8S_4 \cdot nH_2O$  ( $M = Na, K, NH_4^+, Rb, Cs$ ) характерен центросимметричный цикл  $P_4O_8S_4^{4-}$  конформации "кресло". Атомы

серы занимают терминальное положение с сохранением centrosимметричного кольца. В связи с ограниченной устойчивостью тетрацикло-тетрафосфатов и их превращением при хранении в циклотетра-

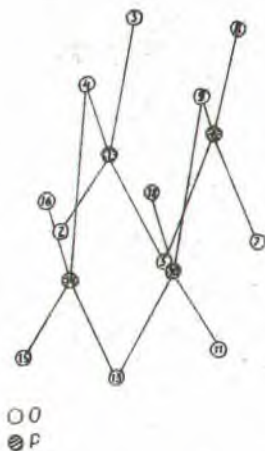


Рис.3. Конфигурация  $D_{2d}$  аниона  $P_4O_{12}^{4-}$ .

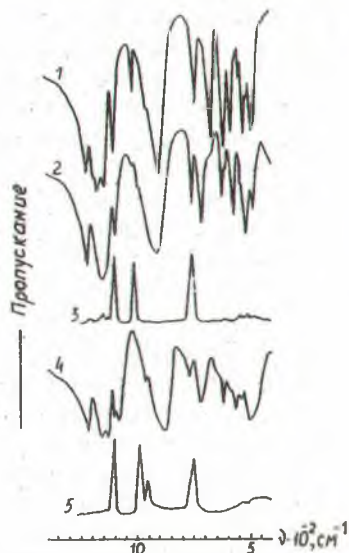


Рис.4. Колебательные спектры трифосфатов натрия  $Na_5P_3O_{10}^{-II}$  (1),  $Na_5P_3O_{10}^{-I}$  (2-УК, 3-КР),  $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$  (4-УК, 5-КР).

фосфаты, в колебательных спектрах  $M_4P_4O_8S_4 \cdot nH_2O$  наблюдаются в качестве примесных полос, отвечающие колебаниям аниона  $P_4O_{12}^{4-}$ , по интенсивности которых можно делать суждения о степени чистоты тетрацикло-тетрафосфатов.

Анализ колебательных спектров трифосфатов натрия показал, что при синтезе высокотемпературной безводной модификации  $Na_5P_3O_{10}^{-I}$  практически всегда в качестве примеси присутствует низкотемпературная форма  $Na_5P_3O_{10}^{-II}$ , о чем свидетельствуют четыре полосы в области частот симметричных колебаний мостиков  $\nu_s^{POP}$  у  $Na_5P_3O_{10}^{-I}$  (рис.4). Проведенная с привлечением рас-

чета интерпретация спектров  $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$  и  $Na_5P_3O_{10} \cdot II$  подтверждает наличие в этих соединениях одинаковой конфигурации аниона  $P_3O_{10}^{5-}$  с представленным на рис.5 порядком расположения атомов в анионе, согласно которому все атомы фосфора (1,6,10)

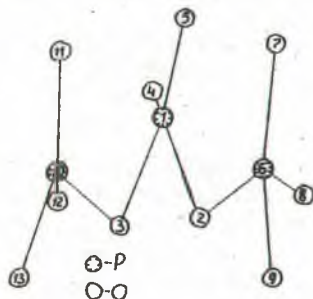


Рис.5. Конфигурация аниона  $P_3O_{10}^{5-}$

и атомы кислорода (2,3,7,11) находятся практически в одной плоскости. Установлена неточность определения в структурных исследованиях длин связей в  $Na_5P_3O_{10} \cdot I$ . Использование предлагаемых Корбриджем значений длин связей P-O с большими величинами  $r_{P-O}$  для срединных группировок  $PO_2$  аниона  $P_3O_{10}^{5-}$  по сравнению с концевыми группировками  $PO_3$  приводит к противоречивому отнесению полос. К выводу о необходимости уточнения структуры  $Na_5P_3O_{10} \cdot I$  пришли также немецкие исследователи при изучении спектров ЯМР высокого разрешения  $^{31}P$  в трифосфатах натрия.

Колебательные спектры трифосфатов калия  $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$ ,  $\beta$ - $K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ , низкотемпературного безводного  $\beta$ - $K_5P_3O_{10}$  в области частот колебаний аниона близки по количеству и форме полос, что является следствием однотипной конфигурации аниона  $P_3O_{10}^{5-}$  в этих соединениях. Спектры высокотемпературной модификации безводного трифосфата калия  $\alpha$ - $K_5P_3O_{10}$  имеют существенные отличия (рис.6), что делает спектральный метод эффективным при идентификации безводных трифосфатов калия. Это имеет большое значение ввиду сходства рентгенографических данных  $\alpha$ - и  $\beta$ - $K_5P_3O_{10}$ .

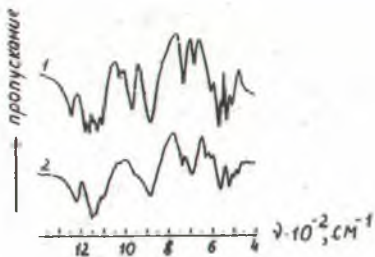


Рис.6. ИК-спектры  
 $\beta$ - $K_5P_3O_{10}$  (1),  
 $\alpha$ - $K_5P_3O_{10}$  (2).

Изучение методом ИК-спектроскопии состояния протонсодержащих групп в кристаллических гидратах, кислых и аммонийсодержащих фосфатах. Методы ИК-спектроскопии позволяют получать богатую информацию относительно состояния воды в кристаллогидратах, необходимую для объяснения механизма дегидратации кристаллогидратов, их поведения при нагревании, для объяснения явлений протонной проводимости гидратов. При существовании хорошо развитой теории колебаний с участием молекул воды гидраты конденсированных фосфатов не исследовались систематически с целью выявления особенностей вхождения  $H_2O$  в кристаллическую структуру, влияния природы аниона на характер связи молекул воды. Проведенный анализ ИК-спектров большого количества конденсированных фосфатов показал, что в гидратах конденсированных фосфатов цепочечного строения молекулы воды участвуют в образовании более прочных водородных связей, чем в гидратах конденсированных фосфатов циклического строения. Сравнение значения частоты наиболее низкочастотной полосы  $\nu_{OH}$ , смещение которой относительно  $\nu_{OH} = 3700 \text{ см}^{-1}$  позволяет оценить прочность образуемых гидратом водородных связей, показывает, что такая полоса  $\nu_{OH}$  для гидратов циклических конденсированных фосфатов проявляется, в основном, выше  $3200 \text{ см}^{-1}$ :

3340  $\text{см}^{-1}$  -  $Li_3P_3O_9 \cdot 3H_2O$   
 3471  $\text{см}^{-1}$  -  $Na_3P_3O_9 \cdot H_2O$   
 3410  $\text{см}^{-1}$  -  $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$   
 3430  $\text{см}^{-1}$  -  $Ca_3(P_3O_9)_2 \cdot 10H_2O$   
 3310  $\text{см}^{-1}$  -  $Ph_3(P_3O_9)_2 \cdot 3H_2O$   
 $\sim 3250 \text{ см}^{-1}$  -  $Ln P_3O_9 \cdot nH_2O$   
 3336  $\text{см}^{-1}$  -  $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$   
 3570  $\text{см}^{-1}$  -  $Na_4P_4O_{12} \cdot H_2O$

3280  $\text{см}^{-1}$  -  $Ca_2P_4O_{12} \cdot 4H_2O$   
 3250  $\text{см}^{-1}$  -  $Sr_2P_4O_{12} \cdot 4H_2O$   
 3200  $\text{см}^{-1}$  -  $Pb_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$   
 3450  $\text{см}^{-1}$  -  $Pb_2P_4O_{12} \cdot 4H_2O$   
 $\sim 3240 \text{ см}^{-1}$  -  $Ln_4(P_4O_{12})_3 \cdot nH_2O$   
 3400  $\text{см}^{-1}$  -  $Li_6P_8O_{18} \cdot 5,14H_2O$   
 3260  $\text{см}^{-1}$  -  $Na_8P_8O_{18} \cdot 6H_2O$   
 3421  $\text{см}^{-1}$  -  $Na_8P_8O_{24} \cdot 6H_2O$

Для гидратов цепочечных конденсированных фосфатов значения частот, при которых проявляется самая низкочастотная полоса  $\nu_{OH}$ , обычно ниже  $3200 \text{ см}^{-1}$ :

$3045 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$3005 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$3200 \text{ см}^{-1}$ - $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$3080 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$3200 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$3200 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$3188 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ трипл.	$3200 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$3100 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ортор.	$3220 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$3130 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3065 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$3150 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3100 \text{ см}^{-1}$ - $\beta\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$3110 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$3100 \text{ см}^{-1}$ - $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$3045 \text{ см}^{-1}$ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	

Многие безводные циклофосфаты вследствие наличия в соответствующих гидратах несильных водородных связей могут быть получены при дегидратации гидратов. Таким способом были синтезированы  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  из их кристаллогидратов. Дегидратация же цепочечных  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где молекулы воды образуют прочные водородные связи, происходит с разрушением аниона  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ , что отмечено Е.А.Проданом и сотрудниками. Низкотемпературное разрушение аниона  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  при дегидратации  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  мы объясняем на основании анализа колебательных спектров гексагидрата трифосфата натрия возможной протонизацией аниона в результате диссоциации кристаллизационной воды и переноса протона к аниону по линии водородной связи и уменьшением вследствие этого устойчивости аниона  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  в  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с безводными модификациями  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}^{-II}$  и  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}^{-I}$ .

Образование более прочных водородных связей в гидратах цепочечных фосфатов можно сопоставить со значениями констант диссоциации соответствующих конденсированных фосфорных кислот, согласно которым циклические конденсированные кислоты являются более сильными, чем цепочечные (рис.8). Фосфатные анионы цепочечного строения вследствие больших значений рК соответствующих кислот обладают большей протоноакцепторной способностью, чем циклические фосфатные анионы, что и обуславливает их способность образовывать более прочные водородные связи.



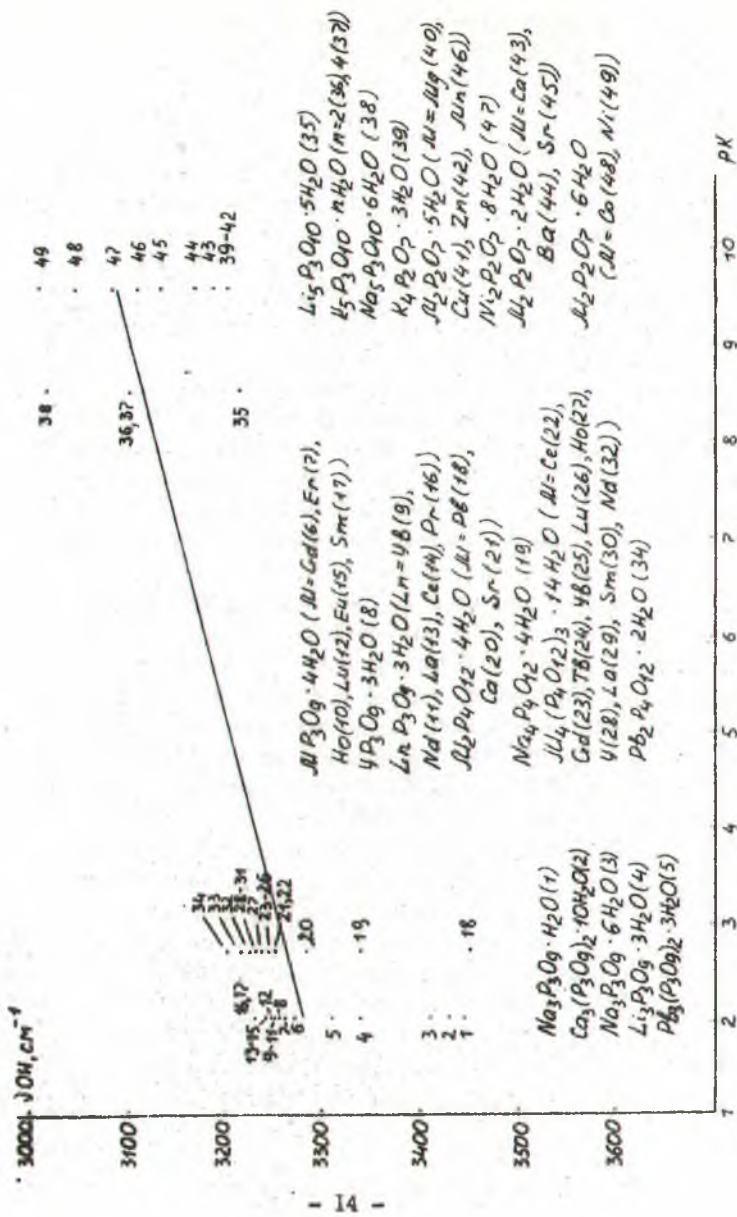


Рис. 6. Взаимосвязь низкочастотной полосы  $\nu_{OH}$  с рк, соответствующей аниону.

В случае гидратов кислых конденсированных фосфатов следует рассматривать значение  $pK$  той степени диссоциации, которая соответствует степени замещенности аниона. Для  $K_2H_2P_2O_7 \cdot 0,5H_2O$ , например, надо брать для рассмотрения не значение  $pK_4$  (9,6), а  $pK_2$  (2,0). Следовательно, с этой точки зрения гидраты кислых конденсированных фосфатов должны иметь менее прочные водородные связи, чем гидраты средних конденсированных фосфатов. Действительно, положение наиболее низкочастотной полосы  $\nu_{OH}$  молекул воды для ряда кислых конденсированных фосфатов существенно более высокочастотное, чем у средних гидратов:

3130 $cm^{-1}$ - $Na_3H_2P_2O_7 \cdot H_2O$	3435 $cm^{-1}$ - $CaH_2P_3O_{10} \cdot 4H_2O$ III
3464 $cm^{-1}$ - $K_2H_2P_2O_7 \cdot 0,5H_2O$	3525 $cm^{-1}$ - $CaH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ I
3261 $cm^{-1}$ - $Ca_3H_2(P_2O_7)_2 \cdot 4H_2O$	3525 $cm^{-1}$ - $FeH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ I
3521 $cm^{-1}$ - $NaH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$	3515 $cm^{-1}$ - $CaH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$

Спектроскопическое исследование трифосфатов аммония показало, что молекулы гидратной воды в случае гидратированных трифосфатов аммония участвуют в образовании слабых водородных связей и сравнительно легко удаляются из кристаллической решетки без разрушения аниона. При термообработке  $(NH_4)_5P_3O_{10} \cdot H_2O$ ,  $Na(NH_4)_4P_3O_{10} \cdot 4H_2O$  в определенном температурно-временном режиме осуществим прямой переход кристаллогидратов в безводные соли  $(NH_4)_5P_3O_{10}$  и  $Na(NH_4)_4P_3O_{10}$  в отличие от  $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$  и  $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$ , где подобный переход реализуется через промежуточную стадию разрушения аниона. Исходя из вышеизложенного подхода слабая энергия водородных связей с участием молекул воды в гидратах аммонийных фосфатов может быть объяснена конкуренцией аммонийных групп с молекулами воды на участие в образовании водородных связей с трифосфатным анионом. Ионы аммония, как показал анализ ИК-спектров, участвуют в образовании водородных связей, при этом отмечено усиление таких связей по мере увеличения степени протонизации аниона  $P_3O_{10}^{5-}$ .

## ВЫВОДЫ

1. Выполнен систематический анализ колебательных спектров конденсированных фосфатов, выделены ряды изоморфных фосфатов, для ряда соединений получены и исследованы полиморфные формы.
2. Показана зависимость строения конденсированных фосфа-

тов от природы входящего в их состав катиона. Близкие по радиусу с одинаковым зарядом катионы имеют тенденцию к образованию с фосфатными анионами определенной степени конденсации конденсированных фосфатов одного структурного семейства. Отмечено, что электронная конфигурация атомов меди  $Zd^9$  вследствие склонности к проявлению эффекта Яна-Теллера и пластичности катионных полиядров является причиной особенностей строения фосфатов меди и специфичности проявления их колебательных спектров.

3. Впервые выделены и исследованы физико-химическими методами  $\alpha-Cd_2P_2O_7$ ,  $\gamma-Ba_2P_2O_7$ ,  $\alpha-K_5P_3O_{10}$ ,  $\beta-K_5P_3O_{10}$ , орторомбический  $Qu(PO_3)_3$ .

4. Анализ колебательных спектров тетратициклотетрафосфатов щелочных металлов и аммония подтвердил, что атомы серы в анионах  $P_4O_8S_4^{4-}$  занимают терминальные положения с сохранением centrosимметричной конформации кольца. В этих соединениях колебаниям связи P-S соответствуют полосы в области частот  $600 - 650 \text{ см}^{-1}$ .

5. Отмечена закономерность изменения прочности водородных связей в зависимости от природы аниона. В гидратах конденсированных фосфатов цепочечного строения молекулы воды принимают участие в образовании более прочных водородных связей, чем в гидратах конденсированных фосфатов циклического строения. В гидратах кислых и аммонийсодержащих конденсированных фосфатов молекулы воды образуют менее прочные водородные связи, чем в гидратах средних фосфатов.

6. Объяснено повышение термической стабильности в ряду  $(NH_4)_5P_3O_{10}$ ,  $(NH_4)_4H_2P_3O_{10}$ ,  $(NH_4)_3H_2P_3O_{10}$  увеличением доли прочно связанного аммиака.

7. Полученные в работе спектральные характеристики могут служить справочными данными.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / Г.Я.Мольникова, В.В.Печковский, Е.Д.Дзюба, И.Е.Малашонок.- М.: Наука, 1985.- 240 с.

2. Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Мельникова Р.Я., Саловец Г.И., Ковалишина В.И., Малашонок И.Е. ИК-спектроскопическое исследование продуктов леггидратации  $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $M = Mg, Mn, Cd$ ) // Журн. неорган. химии.- 1982.- Т.27, №9.- С.2194-2198.

3. Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д., Печковский В.В., Малашонок И.Е., Чубаров А.В. О двухзамещенных фосфатах олова (II) и свинца (II) // Журн. неорган. химии.- 1984.- Т.29, №9.- С.2266 - 2272.

4. Мельникова Р.Я., Коржув В.Н., Продан Е.А., Малашонок И.Е. Колебательные спектры кислых трифосфатов аммония // Журн. прикл. спектроскопии.- 1984.- Т.41, №4.- С.597 - 601.

5. Малашонок И.Е., Мельникова Р.Я., Коржув В.Н. Колебательные спектры средних трифосфатов аммония // Фосфаты-84: Тез. докл. Всесоюз. конф.- Алма-Ата, 1984.- С.303.

6. Мельникова Р.Я., Вольф Г.-У., Малашонок И.Е., Кувшинова Т.Б. Колебательные спектры тетрациклотетрафосфатов щелочных металлов и аммония.- Изв.АН СССР. Неорган. материалы.- 1985.- Т.21, №3.- С. 459 - 464.

7. Малашонок И.Е., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д., Печковский В.В. Колебательные спектры кристаллических модификаций тетрагидрата циклотетрафосфата натрия // IO Всесоюз. совещ. по применению колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений: Тез. докл.- Москва, 1985.- С.157.

8. Баранникова Т.И., Малашонок И.Е., Мельникова Р.Я. Инфракрасные спектры дигидрофосфатов калия // IO Всесоюз. совещ. по применению колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений: Тез. докл.- Москва, 1985.- С. 158.

9. А.в. 1255567 СССР, МКИ С 01 В 25/42. Способ получения дифосфата кадмия/ Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Становая Л.С., Малашонок И.Е.

10. Коржув В.Н., Продан Е.А., Мельникова Р.Я., Малашонок И.Е. Исследование трифосфатов аммония методами колебательной спектроскопии // Журн. неорган. химии.- 1986.- Т.31, №3.- С. 561 - 566.

11. Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Баран-



никова Т.И., Малашонок И.Е. Применение ИК-спектроскопии для анализа фосфатов// Фосфаты-87: Тез. докл. Всесоюз. конф.- Ташкент, 1987.- С. 537.

12. Малашонок И.Е., Мельникова Р.Я., Булавкина Н.В. Физико-химические исследования безводных и гидратированных форм трифосфата калия// Фосфаты-87: Тез. докл. Всесоюз. конф.- Ташкент, 1987.- С. 568.

13. Малашонок И.Е., Мельникова Р.Я. Термические превращения гидратов дифосфатов щелочноземельных металлов// Фосфаты-87: Тез. докл. Всесоюз. конф.- Ташкент, 1987.- С. 569.

14. Малашонок И.Е., Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Ксенофонтова Н.М. Колебательные спектры циклотетрафосфатов натрия  $Na_4P_4O_{12} \cdot nH_2O$  ( $n = 0, I, 4$ )// Журн. неорган. химии.- 1988.- Т.33, №2.- С. 289-295.

15. Мельникова Р.Я., Баранникова Т.И., Малашонок И.Е., Печковский В.В., Тихонович Т.А., Ксенофонтова Н.М. Колебательные спектры  $K_2H_2P_2O_7$  и  $K_2H_2P_2O_7 \cdot 0,5H_2O$  // Журн. неорган. химии.- 1988.- Т.33, №9.- С. 2221-2224.

16. Малашонок И.Е., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д., Печковский В.В. ИК-спектры поглощения фосфатов редких щелочных металлов // 7 Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов: Тез. докл.- Апатиты, 1988.- С. 9-10.

17. Малашонок И.Е., Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Булавкина Н.В. Состояние воды в  $Nb_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$  по данным ИК-спектроскопии // Журн. неорган. химии.- 1988.- Т.33, №II.- С. 2828-2831.

18. Малашонок И.Е., Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Булавкина Н.В. Физико-химическое исследование  $K_6P_3O_{10} \cdot 4H_2O$ ,  $\beta$ - $K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$  и продуктов их дегидратации // Журн. неорган. химии.- 1988.- Т.33, №12.- С. 3049 - 3054.

19. Печковский В.В., Малашонок И.Е., Дзюба Е.Д., Мельникова Р.Я. ИК- спектры полифосфатов редкоземельных металлов// 12 Всесоюз. совещ. по применению колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений: Тез. докл.- Минск, 1989.- С. 57.

20. Малашонок И.Е., Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Булавкина Н.В., Тихонович Т.А. Колебательные спектры и строение трифосфата натрия// Журн. неорган. химии.- 1989.- Т.34, № 3.- С. 562 - 566.



СИНТЕЗ И КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ

Малашонок Ирина Евгеньевна

Подписано в печать 10.10.90. Формат 60<sup>х</sup>84 1/16. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,17. Усл. кр.-отт. 1,17. Уч.-изд. л. 1. Заказ 506 .  
Тираж 100 экз. Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический  
институт им.С.М.Кирова. 220630. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового  
Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова  
220630. Минск, Свердлова, 13.