

Академия наук СССР

Ордена Ленина институт общей и неорганической химии  
имени Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

ЧУДИНОВА Наталия Николаевна

**ХИМИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ  
ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.01 — Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва — 1979

Работа выполнена в отделе редких элементов  
Ордена Ленина институте общей и неорганической  
химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Официальные оппоненты: доктор химических  
наук, профессор **В. Б. Лазарев**; доктор химических  
наук, профессор **И. А. Бондарь**; доктор технических  
наук, профессор **В. В. Печковский**.

Ведущая организация — Химический факультет  
Московского государственного университета.

Защита состоится 29 января 1980 г.  
в 11 час на заседании Специализированного со-  
вета Д 002.37.01 при Институте общей и неоргани-  
ческой химии им. Н. С. Курнакова АН СССР (Моск-  
ва, В-71, Ленинский проспект, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в Библио-  
теке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан 27 декабря 1979 г.

*Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук*

**М. А. ГЛУШКОВА**

Актуальность темы. Конденсированные фосфаты широко используются в различных областях техники, сельском хозяйстве и в быту. Они входят в состав всех современных моющих средств и водоумягчителей, применяются в металлургии, пищевой промышленности и как высококонцентрированные удобрения длительного действия используются в сельском хозяйстве. Конденсированные фосфаты ряда поливалентных металлов являются основой термостойких связующих (клеев, цементов и т.п.), применяемых в ряде областей новой техники, приборостроении, строительстве и т.п.

Как научная дисциплина химия конденсированных фосфатов возникла всего лишь 20-30 лет назад. До 60-х годов внимание исследователей было сосредоточено, в основном, на изучении конденсированных фосфатов щелочных и щелочно-земельных металлов. Систематические исследования химии конденсированных фосфатов трехвалентных металлов не проводились, хотя можно было предположить, что включение в сферу рассмотрения этой большой группы элементов существенно расширит наши знания в области химии одного из интереснейших классов неорганических полимеров и позволит получить ряд новых материалов, обладающих ценными техническими свойствами.

В связи с этим в начале 60-х годов в ИОНХ АН СССР были начаты исследования в области химии конденсированных фосфатов трехвалентных металлов, как естественное продолжение работ по химии ортофосфатов, проводимых под руководством академика И.В. Тананашева. Развитие исследований в этом направлении стимулировалось рядом постановлений директивных органов. В планах текущего пятилетия эта тема фигурирует в числе наиболее важных тем АН СССР.

Работы по изучению конденсированных фосфатов трехвалентных металлов, начатые в ИОНХ АН СССР, в настоящее время проводятся во многих институтах Советского Союза, а также ГДР, США, Франция,

ФРГ и Японии.

Цель работ:

- Физико-химическое исследование реакций образования и взаимных превращений конденсированных фосфатов трехвалентных металлов с целью разработки научнообоснованных методов синтеза соединений;
- Синтез разнообразных типов фосфатов большого числа трехвалентных металлов, различающихся атомными размерами и строением электронных оболочек;
- Изучение строения и свойств выделенных соединений и установление общих закономерностей их изменения в зависимости от природы  $M^{III}$ ;
- Разработка специальных методов исследования конденсированных фосфатов трехвалентных металлов;
- Выявление областей применения и создание материалов на основе полученных веществ.

Научная новизна работ. В диссертации вскрыты общие закономерности, управляющие реакциями образования конденсированных фосфатов трехвалентных металлов в водных растворах, расплавах конденсированных фосфорных кислот и в твердой фазе. Разработаны физико-химические основы синтеза и выделены в индивидуальном состоянии более 200 новых соединений, относящихся к различным классам конденсированных фосфатов, причем многие классы соединений получены впервые (например, такие технически важные вещества, как двойные метафосфаты R<sub>3</sub>E и щелочных металлов, кислые полифосфаты висмута и R<sub>3</sub>E и др.). Расшифровано строение выделенных соединений; на основании изучения люминесцентных, каталитических, термических, оптических и других свойств определены сферы их практического использования; разработаны принципиальные технологические схемы получения технически важных продуктов.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что конденсированные фосфаты трехвалентных металлов представляют собой новый класс неорганических полимеров, изучение которых является новым и перспективным направлением в неорганической химии, тесно связанным с решением важных научных и прикладных задач.

Практическая ценность работ. Впервые разработаны методы синтеза и совместно с ИРЕА создана безотходная технология получения метафосфатов РЗЭ для оптического стекловарения (авт. свид. № 513935), прошедшая опытно-промышленные испытания (ТУ 6-09-19-92-75). Выпущены опытные партии метафосфата лантана: "осч II-2" и метафосфата неодима "осч IO-2".

Результаты исследования взаимодействия оксидов РЗЭ с расплавами полифосфорных кислот в широком температурном диапазоне положены в основу разработки методов выращивания монокристаллов ультра- и двойных метафосфатов РЗЭ со щелочными металлами (авт. свид. № 522137 и патент ГДР № 125.512) для использования в квантовой микроэлектронике. Работа автора в этом направлении является химической частью комплексного исследования по созданию материалов для квантовой микроэлектроники на основе конденсированных фосфатов РЗЭ, проводимого в ряде организаций и внедряемого в ГОИ им. С.И. Вавилова.

Для защиты от окисления при высоких температурах графитовых антифрикционных материалов применены фосфатные импрегнаты. Создан новый термостойкий материал, серийное производство которого налажено на Московском электродном заводе (авт. свид. № 327774).

Ряд выделенных соединений проходит апробацию в качестве материалов для волоконной оптики, катализаторов органического синтеза, люминофоров и т.п.

Важнейшие результаты теоретической части работы включены в курс лекций по химии конденсированных фосфатов, прочитанных ав-

тором на Всесоюзной школе по теоретической неорганической химии в 1975 г., и в качестве специальной главы вошли в монографию "Химия редкоземельных элементов" под редакцией академика И.В. Тананаева, подготовленной к печати в издательстве "Наука".

Апробация работы. По теме диссертации в соавторстве опубликовано 44 работы в центральных академических журналах (Доклады АН СССР и Известия АН СССР, серия Неорганические материалы) и получено 5 авторских свидетельств. Материалы диссертации докладывались на совещаниях по фосфатам (Москва, 1966 г.; Алма-Ата, 1968 г.; Рига, 1971 г.; Минск, 1976 г.), на Международных конгрессах по химии фосфора (Прага, 1976 г.; Халле, 1979 г.), на интернациональных микросимпозиумах по химии фосфора (Берлин, 1977 г.; Москва, 1978 г.), на I Всесоюзной конференции по вопросам безотходного промышленного производства (Черноголовка, 1977 г.), на V Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Москва, 1976 г.), в Университете в Брно (ЧССР) в 1976 г., в Центральном институте неорганической химии АН ГДР в 1974 г., а также на ежегодных конференциях ИОНХ АН СССР (1972-1978 гг.).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов и списка литературы. В первой главе (литературная часть) под названием "Общая характеристика конденсированных фосфатов" рассмотрены история развития химии конденсированных фосфатов, классификация, номенклатура, основные типы соединений, реакции образования, химические свойства, сырьевые ресурсы и области применения конденсированных фосфатов. В главах II-VI содержатся экспериментальные данные исследования химии конденсированных фосфатов трехвалентных металлов: методы изучения (гл. II), реакции образования в водных растворах (гл. III), в расплавах конденсированных фосфорных кислот (гл. IV) и в твер-

дой фазе (гл. V); одновременно приводятся результаты, доказывающие индивидуальность выделенных соединений, особенности их строения и термических превращений. В последней главе (гл. VI) описаны некоторые физические свойства выделенных веществ и области их применения. В "Заключении" рассмотрены основные особенности химии конденсированных фосфатов трехвалентных металлов и общие закономерности изменения состава, строения и свойств соединений в зависимости от природы трехвалентного металла, условий синтеза и других факторов.

Объекты и методы исследования. Трехвалентные элементы<sup>\*)</sup> были выбраны в качестве объектов исследования потому, что это мало изученная и в то же время самая многочисленная (а в определенном смысле и наиболее типичная) группа поливалентных металлов: почти половина всех металлов образует соединения в степени окисления 3+. Поэтому из числа трехвалентных металлов легко выбрать модельные элементы, сильно различающиеся строением электронных оболочек и атомными размерами, с тем, чтобы установить на них общие закономерности изменения состава, строения и свойств соединений в зависимости от положения элемента в Периодической системе. Кроме того, здесь можно было ожидать наиболее широкий спектр соединений с разнообразными физическими и химическими свойствами.

В качестве модельных элементов наиболее часто использовались Ga, Sc, Bi, La, Nd, Eu, Y, Yb. Всего в работе получены фосфатные соединения 18 трехвалентных металлов.

Большое внимание уделялось разработке методов идентификации и изучения строения получаемых соединений. Автором разработаны методы анализа конденсированных фосфатов различных трехвалентных металлов, переданные в ИРЕА для включения в ТУ. Разработаны ме-

<sup>\*)</sup> Имеются в виду элементы в степени окисления, равной трем.

тоды идентификации различных форм фосфатных анионов в соединениях нерастворимых в воде, сочетающие разложение вещества на катионите, сульфидом натрия или соединениями ксенона с последующим хроматографированием на бумаге. Для исследования веществ неdestructивными методами использовались ИК-спектроскопия, спектры люминесценции, рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС), ЯМР на протонах и  $P^{31}$  широких линий, рентгенофазовый анализ (РФА), а также термогравиметрия, высокотемпературный РФА в камере Гинье и другие методы.

### РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ<sup>\*)</sup> ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Связи P-O-P термодинамически нестабильны в водных растворах, но кинетика их гидролиза такова, что в нейтральной среде конденсированные фосфаты щелочных металлов устойчивы длительное время и поэтому реакции их обменного взаимодействия с растворимыми солями трехвалентных металлов могут быть использованы для синтеза конденсированных фосфатов  $M^{III}$  и изучения реакций комплексообразования в водных растворах. Однако как показали наши исследования, катионы  $M^{III}$ , особенно Ga и Bi, катализируют гидролитический распад связей POP. Например, период полураспада триполифосфат-иона, равный при 25°C и pH 4 примерно одному году, в присутствии ионов Bi сокращается до I часа. Поэтому при изучении соответствующих водных систем нами применялись специальные меры предосторожности: работа проводилась при пониженных температурах, разумно ог-

\*) В настоящее время в химии конденсированных фосфатов нет общепринятой номенклатуры соединений. Автор придерживается в основном американской системы обозначений, применяя приставки "поли" для обозначения цепочечных анионов, "мета" - для циклических и "ультра" - для разветвленных. Термин "метафосфат" применяется также как групповой для соединений с аналитической формулой  $MPO_3$ , не зависимо от строения аниона.

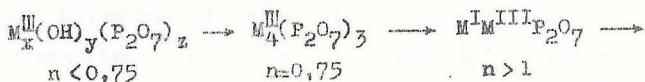


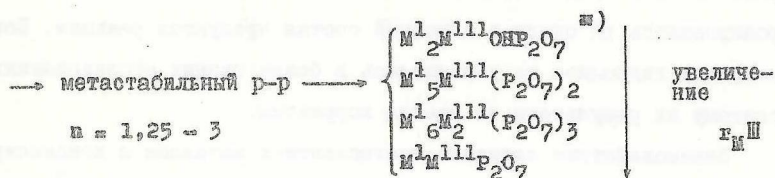
раничивалась продолжительность взаимодействия компонентов, контролировались pH среды и анионный состав продуктов реакции. Возможность гидролиза не учитывалась в более ранних исследованиях, поэтому их результаты не всегда корректны.

Взаимодействие катионов трехвалентных металлов с конденсированными фосфатными анионами  $\Lambda_{\text{P}}^{\text{D-}}$  в водных системах типа  $\text{M}^{\text{Z+}}$ ,  $\text{M}^{\text{+}}$ ,  $\text{H}^{\text{+}}$  |  $\Lambda_{\text{P}}^{\text{D-}}$ ;  $\text{X}^-$ ,  $\text{OH}^-$  (где  $\text{X}=\text{Cl}$  или  $\text{NO}_3^-$ ) в данной работе наиболее подробно изучено с  $\Lambda_{\text{P}}^{\text{D-}}$  - пиро-, триполи- и октаметафосфат-ионами, поскольку эти анионы в ряду линейных и циклических фосфатов характеризуются наибольшей гидролитической устойчивостью.

Системы исследовались методом остаточных концентраций (МОК) И.В. Тананаева. Особенностью этих систем является то, что растворы пиро- и триполифосфатов щелочных металлов имеют сильно щелочную реакцию и поэтому при взаимодействии их с катионами  $\text{M}^{\text{III}}$  гидроксильные ионы могут выступать как конкурирующие анионы, участвуя в реакциях комплексообразования и осаждения малорастворимых соединений. Чтобы изучить влияние каждого из этих факторов ( $\Lambda_{\text{P}}^{\text{D-}}$  и pH) в отдельности, наряду с обычным вариантом МОК, проводили исследование разрезов вышеуказанных систем с постоянным исходным отношением  $n=\Lambda_{\text{P}}^{\text{D-}}/\text{M}$  и переменным pH или с постоянным pH и переменным  $n$  (подробно методика исследования описана в [7]).

Пирофосфаты. Результаты изучения систем  $\text{M}^{\text{III}}\text{X}_3-\text{M}_2^{\text{I}}\text{P}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^{\text{I}}$  - щелочные металлы и аммоний, а  $\text{M}^{\text{III}}$  - Ga и Cr (при 25°) и Bi (при 0°), в совокупности с наиболее надежными литературными данными (А.К. Мустаев, Ш.А. Ежова и др.) для других трехвалентных металлов позволяют представить общую схему взаимодействия в пирофосфатных системах следующим образом:





По мере повышения содержания пирофосфата щелочного металла в системах последовательно образуются малорастворимые основные пирофосфаты переменного состава, средние и двойные (комплексные) пирофосфаты. При молярном отношении  $n = M^I_4 P_2 O_7 / M^{III} X_3 > 1$  твердые фазы растворяются с образованием метастабильных растворов, из которых со временем (от нескольких минут до нескольких месяцев) кристаллизуются соединения различного состава в зависимости от природы  $M^{III}$  и  $M^I$ , причем в некоторых случаях выделяющиеся соединения имеют ту же стехиометрию, что и исходные.

Исследование влияния pH на взаимодействие катионов трехвалентных металлов с пирофосфат-ионами показало, что промежуточное образование метастабильных растворов обусловлено взаимодействием первоначально выделившихся аморфных осадков  $M^I M^{III} P_2 O_7 \cdot n H_2 O$  с ионами гидроксидов, появляющимися в растворе при избытке пирофосфата щелочного металла, с образованием растворимых гидроксопирофосфатных комплексов. Со временем эти комплексы стареют и разрушаются с выделением в твердую фазу малорастворимых соединений, состав которых меняется в зависимости от природы  $M^{III}$  и  $M^I$  (см. схему): небольшие сильно гидролизованые катионы Ga, Al, Fe выделяются в виде двойных гидроксопирофосфатов, более крупные катионы осаждаются или в виде высших пирофосфатных комплексов (преимущественно в сочетании с катионом натрия) или в виде двой-

\*) Для краткости в формулах соединений не указано количество кристаллизационной воды.

ных пирофосфатов  $M^I M^{III} P_2 O_7 \cdot n H_2 O$ , но уже в кристаллическом состоянии (например, В1 и РЭЭ Се-группы в сочетании с крупными катионами щелочных металлов), растворимость которых понижается с увеличением ионных радиусов  $M^{III}$  и  $M^I$ .

Помимо основных, средних и двойных пирофосфатов катионы  $M^{III}$  образуют кислые пирофосфаты состава  $M^{III} P_2 O_7 \cdot n H_2 O$ , кристаллизующиеся в системах  $M_4^{III} (P_2 O_7)_3 \cdot n H_2 O$  (при  $0^\circ$ ), а также при взаимодействии  $M^{III} X_3$  с  $M_4^I P_2 O_7$  в кислой среде ( $pH < 1,5$ ).

Триполифосфаты. Результаты изучения систем  $M^{III} X_3 \cdot M_5^I P_3 O_{10} \cdot n H_2 O$ , где  $M^{III}$  - Ga и Sn, при  $0^\circ$ , а также литературные данные свидетельствуют о том, что для трехвалентных металлов характерно образование триполифосфатов следующих типов: средних  $M_5^{III} (P_3 O_{10})_3 \cdot n H_2 O$ , двойных  $M^I M^{III} (P_3 O_{10})_2 \cdot n H_2 O$  и растворимых комплексов состава 1:2 и 1:1 (для некоторых комбинаций  $M^I - M^{III}$  описаны соединения состава  $M_3^I M_4^{III} (P_3 O_{10})_3 \cdot n H_2 O$ ). В кристаллическом состоянии выделены только кислый и двойные триполифосфаты  $M^I M^{III} (P_3 O_{10})_2 \cdot 2n H_2 O$ , где  $M^I$  - La, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, H.

Сопоставление результатов изучения систем с участием катионов  $M^{III}$  и анионов гомологического ряда линейных фосфатов  $PO_4^{3-} - P_2O_7^{4-} - P_3O_{10}^{5-}$  свидетельствует об увеличении в этом ряду склонности к образованию двойных соединений  $M^I - M^{III}$ , повышении растворимости и прочности комплексов. Например, растворимость средних солей галлия в этом ряду возрастает на 8 порядков:  $GaPO_4 \sim 10^{-10}$ ,  $Ga_4(P_2O_7)_3 \sim 10^{-3}$ ,  $Ga_5(P_3O_{10})_3 \sim 10^{-2}$  г-ион Ga в 1 л. Однако с увеличением числа атомов фосфора в цепи резко снижается гидролитическая стабильность олигофосфатных анионов, что затрудняет изучение следующих членов этого гомологического ряда.

Циклические фосфаты. Среди циклических фосфатов гидролитическая стабильность, наоборот, повышается с увеличением числа атомов фосфора в цикле. Например, период полураспада аниона

$P_8O_{24}^{8-}$  на 3 порядка выше, чем  $P_3O_9^{3-}$ . Поэтому наибольший интерес как лиганды представляют недавно синтезированные крупные циклические анионы - гекса- и октаметафосфаты. Совместно с учеными ИФФ мы разработали методы синтеза, очистки и идентификации октаметафосфатов щелочных металлов. В системах  $LnCl_3 \cdot n \cdot P_8O_{24}^{8-} \cdot nH_2O$  установлено образование малорастворимых средних солей  $Ln_2(P_8O_{24})_3 \cdot nH_2O$  и растворимых комплексов состава I:I. С увеличением ионного радиуса  $M^{III}$  растворимость октаметафосфатов повышается.

Сравнительное изучение комплексообразующей способности анионов циклического:  $P_3O_9^{3-}$  -  $P_4O_{12}^{4-}$  -  $P_6O_{18}^{6-}$  -  $P_8O_{24}^{8-}$  и цепочечного строения:  $P_2O_7^{4-}$ ,  $P_3O_{10}^{5-}$  по отношению к РЗЭ показало, что относительная прочность комплексов растет с увеличением числа атомов фосфора в анионе, но при одном и том же содержании атомов Р комплексы с цепочечными лигандами прочнее, чем с циклическими.

Мы обнаружили, что с увеличением размера цикла в ряду циклических анионов снижаются частоты валентных колебаний связей POP, которые в спектрах три- и тетраметафосфатов лежат существенно выше, чем в спектрах соединения с цепочечным строением аниона (соответственно  $\nu_{as} \sim 1000$  и  $\sim 900$   $cm^{-1}$ ). Найденная корреляция между химическими свойствами и положением частот в спектрах циклических фосфатов позволяет объяснить повышение комплексообразующей способности и гидролитической устойчивости в ряду  $P_3O_9^{3-}$  -  $P_8O_{24}^{8-}$  снятием напряжений, существующих в кольцах небольшого размера.

Полученные данные о характере взаимодействия  $M^{III}$  с конденсированными фосфатными анионами в водных растворах положены в основу разработки методов синтеза гидратов конденсированных фосфатов трехвалентных металлов. Выделенные соединения, представленные в табл. 8, идентифицированы совокупностью физико-химических мето-

дов. Установлены механизм их термических превращений и состав продуктов дегидратации.

### СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Физико-химическое обоснование метода. Конденсированные фосфорные кислоты (КФК), образующиеся при кипячении ортофосфорной кислоты или добавлением  $P_2O_5$  к  $H_3PO_4$  (мол. отношение  $n = H_2O/P_2O_5 < 3$ ), представляют собою смеси кислот преимущественно цепочечного строения<sup>\*)</sup>, степень конденсации которых растет с повышением температуры и соответственно при увеличении содержания  $P_2O_5$ . Таким образом, КФК могут служить источником самых разнообразных форм фосфатных анионов и одновременно растворителем в реакциях синтеза конденсированных фосфатов.

В препаративных целях метод нагревания оксидов металлов с фосфорной кислотой использовался для получения метафосфатов уже в конце прошлого века и особенно интенсивно, начиная с середины 60-х гг нашего столетия (И. Грунне, А. Буле, Ф. Дивуар)<sup>\*\*)</sup>. Однако из-за сложного состава КФК и склонности к образованию метастабильных фаз результаты препаративных работ не всегда воспроизводимы. Более полную и надежную информацию о равновесиях в расплавах КФК можно получить, применив к их исследованию метод физико-химического анализа.

В наших работах было показано, что взаимодействие оксидов металлов с расплавами КФК можно представить как фазовые равновесия в трехкомпонентных системах типа  $M_2O_3-P_2O_5-H_2O$  в широком ин-

\*) По этой причине КФК часто называют полифосфорными кислотами.

\*\*) Работы в этом направлении в лаборатории И.В. Таманаева начались в 60-х гг и кроме группы диссертанта проводились А.В. Лавровым.

тервале температур (до  $\sim 500^\circ$ ). В этих условиях единственным летучим компонентом является вода, т.к. согласно диаграмме состояния системы  $P_2O_5-H_2O$  испарение фосфорных кислот начинается выше  $350^\circ$  и становится интенсивным выше  $500^\circ$  (при  $864^\circ$  кипит азеотропная смесь, содержащая  $92,4\%$   $P_2O_5$ ). При постоянном парциальном давлении паров воды в газовой фазе равновесие жидкой, твердой и газообразной фаз в рассматриваемых системах моновариантно (единственная степень свободы - температура) и следовательно изображается линией, образованной пересечением поверхности ликвидуса в четырехмерном пространстве плоскостью  $P_{H_2O} = \text{const}$ . На рис. I эта линия помещена в объеме призмы, в основании которой лежат треугольник Гиббса-Розебома, а по вертикали отложена температура. На практике удобнее работать с ее проекцией на плоскость, воспользовавшись экспериментально найденной зависимостью содержания  $P_2O_5$  в расплаве от температуры. Для установления состава твердых фаз использовался метод Скрейнмакера, так как при каждой температуре составы жидкой, твердой и смеси жидкой + твердой фаз лежат в одной плоскости на одном луче. Все лучи, отходящие к одной твердой фазе ( $\alpha', \alpha''$ ) пересекают вертикаль ее состава, но на различной высоте ( $T_1, T_2$  и т.д.) в зависимости от температуры, а проекции их на плоскость пересекаются в точке, соответствующей составу данного соединения ( $\alpha'$ ). По аналогии с изобарой и изотермой эта кривая названа "изовлагой". При изменении парциального давления паров воды равновесие становится дивариантным, и соответственно получается серия изовлаг.

Изучая равновесия в системах  $M_2O_3-P_2O_5-H_2O$  в открытых сосудах, мы показали, что:

1. Равновесие в этих системах может быть достигнуто "сверху" и "снизу", т.е. это истинное термодинамическое равновесие.

2. Состав и растворимость образующихся соединений не зависят

в определенных пределах от соотношения исходных компонентов  $M_2O_3$ ,  $P_2O_5$  и  $H_2O$ , а определяется только температурой (равновесие моновариантно при  $P_{H_2O} = \text{const}$ ).

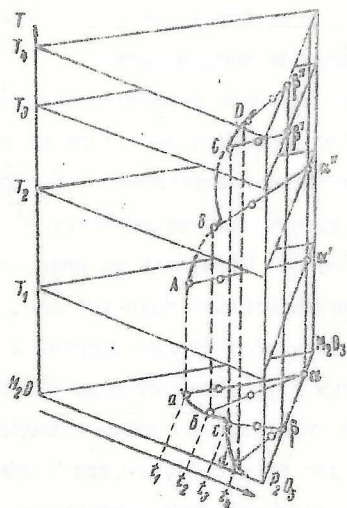


Рис. 1. Схематическое изображение кривой растворимости (ABCД) системы  $M_2O_3-P_2O_5-H_2O$  при постоянном  $P_{H_2O}$  и проекция ее на плоскость (abcd).

3. Небольшие колебания влажности в помещении практически не влияют на равновесия (в пределах ошибки анализа  $\pm 0,5\%$  и стабилизации температуры  $\pm 2,5^{\circ}$ ) в силу инертности изучаемых систем и большой продолжительности эксперимента (обычно несколько недель), выравнивающего колебания влажности.

4. Специально регулируя влажность газовой среды, например пропуская над расплавом воздуха, насыщенного водяными парами при различных температурах, можно смещать равновесие. Так при увеличении  $P_{H_2O}$  от  $\sim 10$  до 150 мм рт.ст. эвтоническая точка пе-

перехода  $\text{La}(\text{PO}_3)_3 \rightarrow \text{LaP}_5\text{O}_{14}$  смещается примерно на  $50^\circ$  к более высоким температурам.

При переходе от трехкомпонентных систем к четырехкомпонентным  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}-\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ , содержащим оксиды одно- и трехвалентных металлов, число степеней свободы возрастает на единицу, соответственно равновесие при  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}=\text{const}$  становится дивариантным и изображается поверхностью в четырехмерном пространстве.

Мы ограничили задачу изучения четырехкомпонентных систем исследованием состава соединений, образующихся на отдельных разрезах этих систем с постоянным отношением компонентов  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}:\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3$  в области образования двойных конденсированных фосфатов  $\text{M}^{\text{I}}$  и  $\text{M}^{\text{III}}$  при температурах от  $\sim 150$  до  $500-600^\circ$ . Изучались разрезы, в которых  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{M}_2\text{O}_3=15$ , так как экспериментально было найдено, что в этих условиях получается оптимальное соотношение твердой и жидкой фаз. Отношения  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}:\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3$  меняли в пределах от 0 до 10. Растворимость определяли лишь в отдельных точках систем с целью получения информации, необходимой для разработки методик выращивания монокристаллов. В частности, было показано, что растворимость  $\text{M}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$  в расплавах, содержащих однозарядные катионы, увеличивается в несколько раз, что способствует росту совершенных кристаллов ультрафосфатов. Разработанный на этой основе метод получения монокристаллов  $\text{M}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$  запатентован нами в ГДР.

Системы  $\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ . Эти системы при  $150-500^\circ$  изучены для  $\text{M}^{\text{III}}=\text{Ga}, \text{La}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Vl}$ . Полученные результаты частично представлены в табл. I и на рис. 2.

При переходе от двухкомпонентной системы  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  к трехкомпонентным температуры кипения расплавов понижаются примерно на  $200^\circ$ , а степень конденсации анионов в расплаве с повышением температуры растет почти вдвое быстрее, что свидетельствует о су-



Таблица I

Состав и температурные интервалы кристаллизации соединений в системах  $M_2^{III}O_3-P_2O_5-H_2O$  при 150-400°

$M^{III}$	x, А	Состав фосфатов и температуры их кристаллизации				
		орто-	олиго-	поли-		ультра-
				простые	кислые	
La	1,14	$LaPO_4$ < 160°	-	$La(PO_3)_3$ 170-240°	-	$LaP_5O_{14}$ > 260°
Eu	0,98	-	$Eu_2P_4O_{13}$ < 160°	$Eu(PO_3)_3$ 170-200°	$EuH(PO_3)_4$ 230-270°	$EuP_5O_{14}$ > 285°
Bi	0,95	$BiPO_4$ < 190°	$Bi_2P_4O_{13}$ 230-260°	-	$BiH(PO_3)_4$ 270-350°	$BiP_5O_{14}$ > 360°
Yb	0,86	-	$YbHP_2O_7$ < 160°	$Yb(PO_3)_3$ 180-375°	-	$YbP_5O_{14}$ > 380°
Sc <sup>*)</sup>	0,81	-	-	$Sc(PO_3)_3$	-	-
In	0,81	-	-	$In(PO_3)_3$ > 195°	-	-
Ga	0,58	-	$GaH_2P_3O_{10}$ 140-220°	$Ga(PO_3)_3$ > 220°	-	-
Al <sup>**)</sup>	0,51	-	$AlH_2P_3O_{10}$	$Al(PO_3)_3$	-	-

\*) Данные П.П. Мельникова, Л.Н. Комиссаровой.

\*\*\*) Данные Ф. Дивуара

пественном влиянии  $M^{III}$  на строение расплавов, хотя концентрация  $M_2O_3$  в них невелика (менее 1% при температурах выше  $300^\circ$ ).

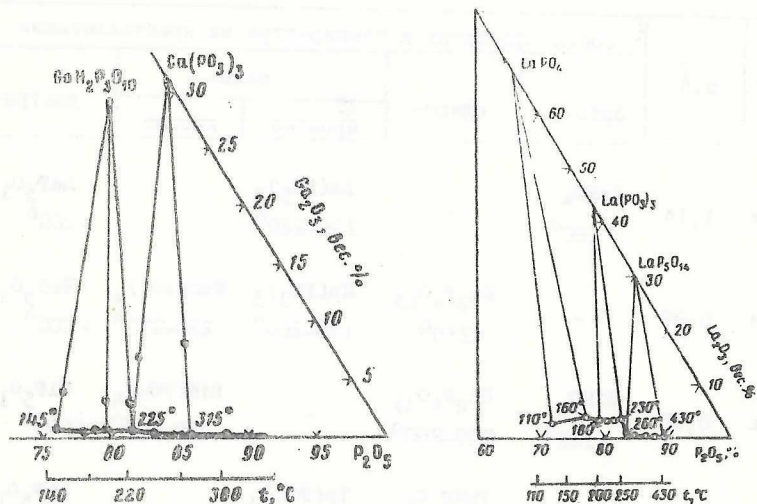


Рис. 2. Растворимость в системах  $La_2O_3-P_2O_5-H_2O$  (б) и  $Ca_2O_3-P_2O_5-H_2O$  (а)

Степень конденсации анионов в выделяющихся соединениях также растет с повышением температуры, причем при одной и той же температуре разные катионы образуют соединения различного состава, в которых степень конденсации аниона может не совпадать с доминирующей формой аниона в расплаве:

T-ра	Доминирующая форма в расплаве	Состав выделенных соединений
$170^\circ$	$P_2O_7^{4-}$	$BiPO_4$ , $U_2HfP_2O_7$ , $GaH_2P_3O_{10}$ , $La(PO_3)_3$
$260^\circ$	$P_4O_{13}^{6-}$	$Bi_2P_4O_{13}$ , $Ga(PO_3)_3$ , $LaP_5O_{14}$

С позиций теории беспорядочной перестройки эти данные объясняются

ся тем, что в фосфатных расплавах существуют не готовые анионные формы, а фрагменты, из которых они строятся. В процессе кристаллизации формируется тот анион, который по геометрическим, координационным требованиям и другим параметрам наиболее благоприятно сочетается с данным катионом и образует с ним наименее растворимое соединение.

Крупные катионы RЭ и VI образуют наиболее высококонденсированные фосфаты - ультрафосфаты состава  $M^{III}P_5O_{14}$ , с уменьшением радиуса RЭ область кристаллизации  $M^{III}P_5O_{14}$  сужается и смещается к более высоким температурам, поэтому другие трехвалентные металлы, имеющие меньшие ионные радиусы в этих условиях, вообще не образуют ультрафосфатов. Растворимость ультрафосфатов низка (< 1%) и понижается с повышением температуры (рис. 2), что создает определенные трудности при выращивании монокристаллов  $LnP_5O_{14}$ . Из характера диаграмм растворимости следует, что в процессе выращивания целесообразно вначале получить гомогенный расплав при сравнительно низких температурах (~ 250°), где растворимость максимальна (~ 4%  $Ln_2O_3$ ), а далее повышать температуру, снижая тем самым растворимость.

Кислые полифосфаты состава  $M^{III}(PO_3)_4$  мало характерны для трехвалентных металлов. Их образуют лишь VI, Em, Eu и Gd, имеющие близкие ионные радиусы (0,96-0,98 Å).

Поли- и метафосфаты состава  $M^{III}(PO_3)_3$  получены для всех трехвалентных металлов. С уменьшением радиуса катиона их растворимость понижается, а интервал кристаллизации резко расширяется. Труднее всего получить полифосфаты наиболее крупных катионов, так как интервалы их кристаллизации составляют всего 30-50° (табл. I).

При сравнительно низких температурах наиболее крупные катионы, такие как La и VI образуют ортофосфаты, остальные - олиго-

фосфаты (пиро- и триполифосфаты). Интервалы кристаллизации последних и отношение в них  $P/M^{III}$  растут с уменьшением радиуса катиона  $M^{III}$ . Как известно, в том же направлении возрастает стабильность кислых ортофосфатов трехвалентных металлов, продуктами конденсации которых являются олигофосфаты. Существует определенная взаимосвязь между характером диаграмм растворимости системы  $M_2^{III}O_3-P_2O_5-H_2O$  в условиях постоянной температуры (изотерма) и постоянной влажности (изовлага). Если на изотерме отсутствует ветвь кристаллизации кислых ортофосфатов, то изовлага начинается с ветви кристаллизации  $M^{III}PO_4$  (например, La, Bi), если же на изотерме отмечалось образование кислых ортофосфатов, то изовлага начинается с ветви кристаллизации олигофосфатов как продуктов их конденсации (Ga).

Соединения, образующиеся в четырехкомпонентных системах  $M_2^I O-M_2^{III} O_3-P_2 O_5-H_2 O$ . В работе исследовано 20 разрезов четырехкомпонентных систем, где  $M^{III} = Ga, PЗЭ, Bi$ , а  $M^I = Li, K, Rb, Cs$ . Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 2 и на рис.3.

Степень конденсации анионов в выделяющихся соединениях растет с повышением температуры и уменьшается при увеличении содержания окиси щелочного металла в исходных смесях. Например, в системе  $K_2O-Ga_2O_3-P_2O_5-H_2O$  (рис. 3) при одном и том же составе исходной смеси с повышением температуры последовательно кристаллизуются пиро-, триполи-, двойной мета- и полифосфаты состава  $KGa(H_2P_2O_7)_2$ ,  $KGaHP_3O_{10}$ ,  $KGa(PO_3)_4$ ,  $Ga(PO_3)_3$ , а при постоянной температуре (250-500°) с увеличением содержания  $K_2O$  этот ряд обращается: сначала кристаллизуются поли-, затем мета-, триполи- и пирофосфат. Это объясняется тем, что два фактора - температура и концентрация  $K_2O$  - изменяют состав расплава в противоположном направлении. Степень конденсации анионов в расплаве, определяемая  $1/R = [P_2O_5]/[M_2^I O + M_2^{III} O_3 + H_2O]$ , растет с повышением темпера-

туры за счет удаления воды и уменьшается с ростом концентрации  $K_2O$ .

Таблица 2

Состав и температурные интервалы кристаллизации соединений на разрезах систем  $K_2O-La_2O_3-P_2O_5-H_2O$  при 150-500°

Мол. отношение в исходных смесях	Состав и температурные интервалы кристаллизации соединений
	$K_2O-Ub_2O_3-P_2O_5-H_2O$
15:5:1	$KU_5P_3O_{10} \longrightarrow Ub(PO_3)_3$ 180-200° > 200°
15:10:1	$KU_5P_2O_7 \longrightarrow KU_5(PO_3)_4$ 160-200° 250-450°
	$K_2O-Nd_2O_3-P_2O_5-H_2O$
15:3:1	$KNdPO_4 \longrightarrow KNd(PO_3)_4 \longrightarrow NdP_5O_{14}$ <180° 200-450° >500°
15:5:1 и	$KNdP_3O_{10} \longrightarrow KNd(PO_3)_4$
15:10:1	<200° >200°

Наличие в изучаемых расплавах различных катионов ( $M^+$ ,  $H^+$ ,  $M^{3+}$ ) и анионных фрагментов, из которых могут быть построены различные анионы, порождает разнообразие образующихся соединений. Катионы небольшого размера предпочтительно образуют со щелочными металлами двойные олигофосфаты, тогда как крупные катионы - двойные метафосфаты. Так двойные пирофосфаты с калием легко образует галлий, а из РЗЭ - только последние члены ряда; двойные кислые триполифосфаты типа  $KM^{III}P_3O_{10}$  кристаллизуются в случае галлия в широком интервале температур от 200 до 400°, у элементов РЗ-ряда интервал их образования сужается до 20° (от 180 до 200°), а наиболее крупные катионы  $La$  и  $Bi$  вообще не образуют соединений

этого типа (табл. 2). Напротив, высококонденсированные двойные метафосфаты типа  $KM^{III}(PO_3)_4$ , содержащие РЗЭ, кристаллизуются в широком интервале температур, тогда как интервал кристаллизации  $KCa(PO_3)_4$  составляет всего  $50^\circ$ .

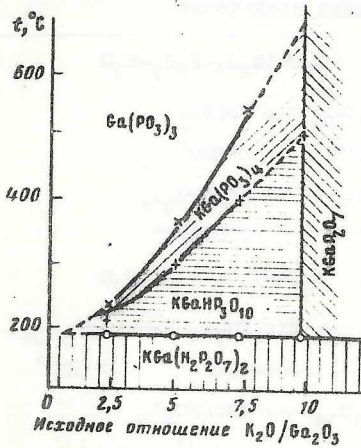


Рис. 3. Схематическое изображение полей кристаллизации фаз в системе  $K_2O-Ga_2O_3-P_2O_5-H_2O$

Стабильность образующихся соединений зависит также от природы щелочного металла (табл. 3). При переходе от лития к цезию стабильность двойных олигофосфатов (пиро- и триполи-) возрастает. Так РЗЭ не образуют двойных триполифосфатов с Li, но образуют

с K-Cs. Стабильность двойных метафосфатов, наоборот, снижается в том же ряду: двойные метафосфаты с литием получены для всех членов РЗ-ряда, а с Cs лишь для La-Er. Таким образом, для образования двойных триполифосфатов оптимально сочетание небольшого катиона  $M^{III}$  (Ga, Yb) с крупным катионом щелочного металла (Cs), а для двойных метафосфатов - крупного катиона  $M^{III}$  (РЗЭ Ce-подгруппы, Bi) с небольшим катионом щелочного металла (Li).

Согласно структурным данным в кристаллах двойных метафосфатов РЗЭ и щелочных металлов имеются цепи из чередующихся многогранников  $LnO_6$  и  $M^T O_x$ , тянущиеся параллельно полифосфатным цепям и сшивающие их по 4. При уменьшении радиуса катиона  $M^{III}$  решетка

Таблица 3

Состав и температурные интервалы кристаллизации соединений на разрезе  $P_2O_5:M_2^I O:M_2^{III} O_3=15:5:1$  систем  $M_2^I O-M_2^{III} O_3-P_2O_5-H_2O$  при 150-500°

$M^I$	$M^{III}$	Состав и температурный интервал кристаллизации соединений
Li	La-Er, Bi	$LiM^{III}(PO_3)_4$ 150-500°
	Tm-Lu	$Li_xH_{1-x}M^{III}P_2O_7 - LiM^{III}(PO_3)_4$ 160-190°                      200-400°
K	La, Bi	$M^{III}PO_4 - KM^{III}(PO_3)_4 - M^{III}P_5O_{14}$ < 200°                      200-400°                      > 400°
	Pr-Er	$KLnHP_3O_{10} - KLn(PO_3)_4$ < 200°                      200-500°
	Tm-Lu	$KLnHP_3O_{10} - Ln(PO_3)_3$ < 200°                      > 200°
Cs	La, Bi	$M^{III}PO_4 - Cs_xH_{2-x}M^{III}P_3O_{10} - CsM^{III}(PO_3)_4$ 170°                      200°                      350-400°
	Pr-Ho	$CsLnHP_3O_{10} - CsLn(PO_3)_4$ < 200°                      200-450°
	Er	$CsErHP_3O_{10} - CsEr(PO_3)_4 - Er(PO_3)_3$ < 200°                      200-250°                      > 300°
	Tm-Lu	$CsLnHP_3O_{10} - Ln(PO_3)_3$ < 200°                      > 200°

оказывается, что, по-видимому, затрудняет размещение крупных катионов щелочных металлов, таких как К-Св, в отведенных им позициях, и приводит к обрыву на Ег ряда двойных метафосфатов РЗЭ с К и Св.

В структурах двойных кислых триполифосфатов  $M^I$  и  $M^{III}$  занимают принципиально разные положения: катионы  $M^I$  спивают через концевые группы триполифосфатные анионы в бесконечные цепи, а катионы  $M^{III}$  соединяют эти цепи в слои. При увеличении радиуса катиона  $M^I$  расстояния между высокозарядными концевыми группировками ( $-PO_3^{2-}$ ) возрастают, что уменьшает их отталкивание и стабилизирует структуру.

х х х

На основании полученных данных об условиях образования индивидуальных фосфатных соединений трехвалентных металлов в расплавах КФК были разработаны методики их получения, а в случае соединений, обладавших интересными физическими свойствами - методики выращивания монокристаллов.

По сравнению с соответствующими безводными системами в расплавах КФК температуры синтеза и выращивания монокристаллов конденсированных фосфатов снижаются на сотни градусов. Кроме того, появляется возможность получать вещества, разлагающиеся при высоких температурах (в том числе кислые фосфаты). Например, двойные метафосфаты РЗЭ и щелочных металлов образуются в расплавах КФК около  $250^\circ$ , а плавятся выше  $800^\circ$ , простые метафосфаты кристаллизуются из расплавов КФК около  $200^\circ$ , а плавятся выше  $1000^\circ$ , отщепляя  $P_2O_5$ . Ограничением метода является то, что в твердую фазу выделяются только вещества, малорастворимые в расплавах КФК. От этого недостатка свободны твердофазные методы синтеза конденсированных фосфатов.



## ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА И ВЗАИМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В химии конденсированных фосфатов твердофазные реакции играют важную роль, т.к. они лежат в основе многих методов синтеза и большинства промышленных способов получения соединений, используемых в технике. На примере фосфатов одно- и двухвалентных металлов показано, что механизм твердофазных процессов в фосфатных системах весьма сложен и еще мало изучен, что создает большие трудности в препаративной и технологической работе. В связи с этим изучение реакций твердофазной реорганизации в фосфатных системах является важным направлением химии конденсированных фосфатов, интенсивно развивающимся в последнее время как в Советском Союзе, так и за рубежом<sup>Ж)</sup>.

Для получения конденсированных фосфатов одно- и двухвалентных металлов обычно используются реакции термической конденсации кислоты ортофосфатов. Применение этого метода к трехвалентным металлам ограничено тем, что соответствующие кислые ортофосфаты или не получены вообще или образуются в жестких условиях. В данной работе изучены три типа твердофазных реакций, ведущих к получению конденсированных фосфатов трехвалентных металлов:

- термическая дегидратация конденсированных фосфатов  $M^{III}$ , выделенных из водных растворов.
- конденсация кислых фосфатов, образующихся в расплавах КФК.
- взаимодействие оксидов трехвалентных металлов с фосфатом аммония при повышенных температурах.

<sup>Ж)</sup> Большой вклад в изучение химии и физики твердофазных реакций в фосфатных системах в основном с участием катионов одно- и двухвалентных металлов внесли работы А.Б. Бектурова, С.И. Вольфовича, И.М. Домбровского, Э.А. Константа, Л.В. Кудасовой, М.М. Павлюченко, В.В. Печковского, Е.А. Продана, А.Н. Щегрова и др.

Нами показано, что в основе этих реакций лежат весьма сходные процессы твердофазной реорганизации; расшифрован механизм многих реакций; установлены составы промежуточных и конечных продуктов и общие закономерности их изменения в ряду трехвалентных металлов; разработаны лабораторные методы синтеза многих соединений и технологические схемы получения ряда технически важных продуктов.

Термическая дегидратация соединений, выделенных из водных растворов

Пирофосфаты. Согласно нашим и немногочисленным литературным данным (А.К. Мустаев, И.А. Ежова и др.) дегидратация средних пирофосфатов трехвалентных металлов может протекать по трем различным схемам в зависимости от природы  $M^{III}$ .

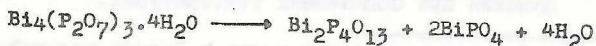
Небольшая группа катионов - Cr, Fe, In, - имеющих близкие ионные радиусы  $\sim 0,7-0,8 \text{ \AA}$ , при дегидратации образует термически стабильные (т. пл.  $> 1200^\circ$ ), изоморфные средние пирофосфаты:



В пирофосфатах металлов, имеющих меньшие (Al, Ga) и большие (РЗЭ) радиусы, при обезвоживании анион  $P_2O_7^{4-}$  диспропорционирует на орто- и полифосфат, согласно схеме:



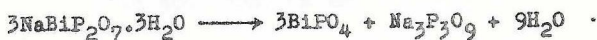
И, наконец, в случае висмута, образующего устойчивый тетраполифосфат, дегидратация сопровождается разложением по схеме:



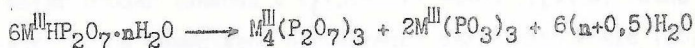
Гидраты двойных пирофосфатов типа  $M^I M^{III} P_2 O_7 \cdot nH_2 O$ , содержащие катионы Al, Ga, Cr, Fe и In, при дегидратации переходят в безводные пирофосфаты:



термическая стабильность которых понижается с увеличением радиуса катиона  $M^{III}$  и несколько возрастает с увеличением радиуса  $M^I$  в ряду Li-Cs. Для наиболее крупных катионов  $M^{III}$ , таких как V, безводные двойные пирофосфаты получены лишь в комбинации с K, Rb и Cs, тогда как соединения с Li и Na разлагаются в процессе дегидратации, например по схеме:

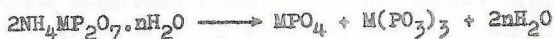


Кислые и аммоний-содержащие пирофосфаты Cr, Fe и In в процессе дегидратации и термической конденсации распадаются:



на пиро- и поли- (или мета-) фосфаты.

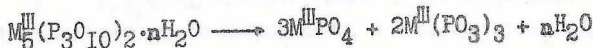
В случае галлия и PЗЭ конечные продукты представляют собой смеси орто- и полифосфатов:



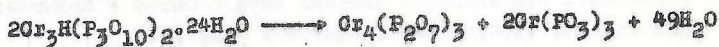
Конечным продуктом нагревания кислого пирофосфата висмута является тетраполифосфат:



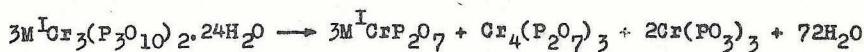
Триполифосфаты. В процессе дегидратации средних триполифосфатов галлия, а также PЗЭ (данные Г.В. Родичевой) триполифосфат-ион диспропорционирует на орто- и полифосфат:



В случае хрома (и, вероятно, In) продукты разложения содержат пиро- и поли- (или мета-) фосфаты:



а в двойных соединениях - также  $M^I Cr P_2 O_7$  :



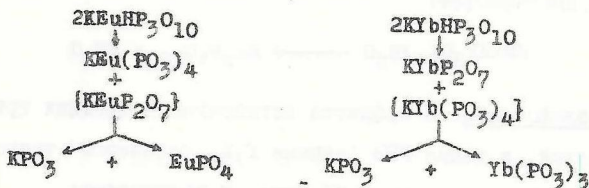
Октаметафосфаты RЭЭ при дегидратации переходят в полифосфаты:



Термическая конденсация кислых фосфатов, выделенных из расплавов КФК

Продукты термической конденсации кислых фосфатов трехвалентных металлов (пиро-, триполи- и поли-) представлены в табл. 4. Помимо орто- ( $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ), поли- ( $\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ ) и двойных пирофосфатов ( $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ ) здесь обнаружено образование соединений более богатых фосфорным ангидридом - двойных метафосфатов,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_4$ , и ультрафосфатов,  $\text{M}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ .

Влияние природы катиона  $\text{M}^{\text{III}}$  на состав продуктов реакции иллюстрируют нижеприведенные схемы термической конденсации кислых двойных триполифосфатов  $\text{KEuP}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{KYbP}_3\text{O}_{10}$  (исходные соединения изоморфны и разложение их начинается при одной и той же температуре  $\sim 550^\circ$ ):



в которых промежуточные двойные фосфаты  $\{\text{KEuP}_2\text{O}_7\}$  и  $\{\text{KYb}(\text{PO}_3)_4\}$  не стабильны и распадаются на составляющие компоненты, так что конечный продукт в случае европия представляет собой смесь  $\text{KEu}(\text{PO}_3)_4 + \text{EuPO}_4 + \text{KPO}_3$ , а в случае иттербия смесь:  $\text{KYbP}_2\text{O}_7 + \text{KPO}_3 + \text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ , что хорошо согласуется с уменьшением стабильности двойных метафосфатов и повышением стабильности двойных пирофосфатов в ряду RЭЭ.

## Схемы термической конденсации кислотных фосфатов

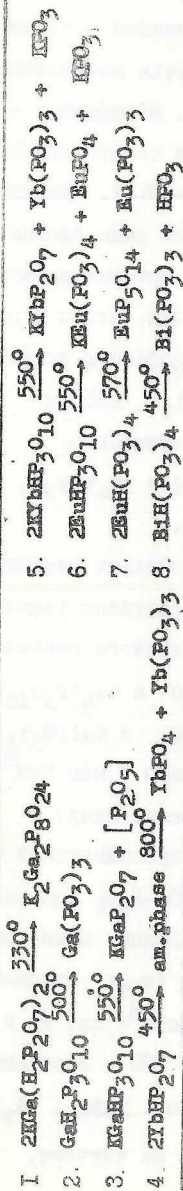
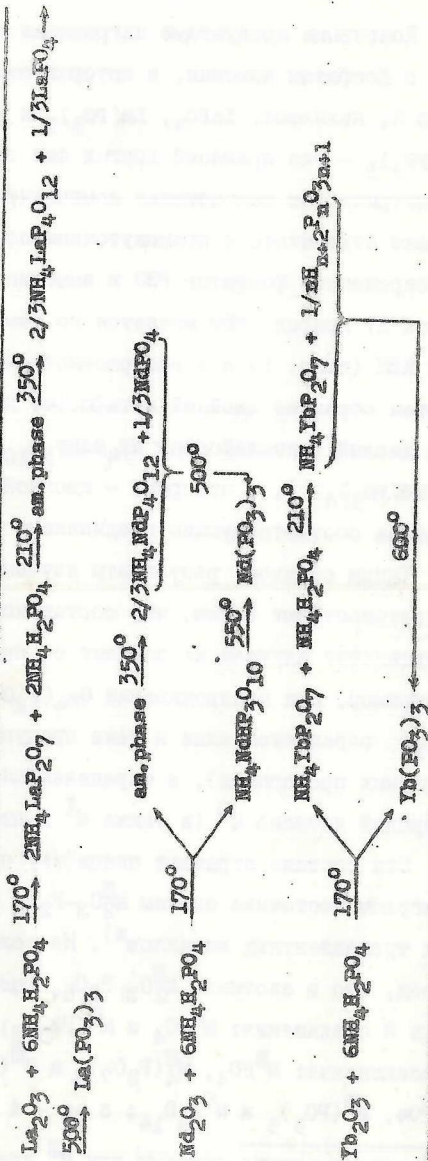


Таблица 5

## Схемы синтеза метафосфатов редкоземельных металлов



Термическая конденсация смесей  $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Конечными продуктами нагревания смесей оксидов р.з. металлов с фосфатом аммония, в которых отношение  $\text{P}:\text{Ln}$  возрастает от I до 5, являются:  $\text{LnPO}_4$ ,  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  и  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ . Метафосфат  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  - без примесей других фаз образуется только при стехиометрическом соотношении компонентов ( $\text{P}:\text{Ln} = 3:1$ ). Реакция протекает ступенчато с промежуточным образованием ряда двойных конденсированных фосфатов РЗЭ и аммония, состав которых в зависимости от природы РЗЭ меняется по тем же законам, что и в расплавах КФК (табл. I) и в вышерассмотренных твердофазных реакциях: лантан образует двойной метафосфат  $\text{NH}_4\text{La}(\text{PO}_3)_4$ , неодим - двойной кислый триполифосфат  $\text{NH}_4\text{Nd}(\text{PO}_3)_4$  (и как примесь -  $\text{NH}_4\text{Nd}(\text{PO}_3)_4$ ), а иттербий - двойной пирофосфат  $\text{NH}_4\text{YbP}_2\text{O}_7$ , изоморфные соответствующим соединениям с калием.

Таким образом, результаты изучения твердофазных реакций свидетельствуют о том, что состав конечных продуктов реакций в большинстве случаев не зависит от природы исходного соединения (например, при обезвоживании  $\text{Ga}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ga}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  образуются одни и те же продукты -  $\text{GaPO}_4$  и  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  - но в разных пропорциях), а определяются отношением в нём  $\text{P}:\text{M}^{\text{III}}$  и природой катиона  $\text{M}^{\text{III}}$  (а также  $\text{M}^{\text{I}}$  в двойных соединениях).

Эти составы отражают специфику строения субсолидусной части диаграмм состояния систем  $\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  и  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O-M}_2^{\text{III}}\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  для различных трехвалентных металлов\*). Из полученных данных можно сделать вывод, что в системах  $\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ , где  $\text{M}^{\text{III}}$  - Ga (и Al) стабильны лишь 2 соединения:  $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$  и  $\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ ; в случае  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$  и  $\text{In}$  - 3 соединения:  $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ,  $\text{M}_4^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  и  $\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ ; с РЗЭ - 3 соединения:  $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ,  $\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$  и  $\text{M}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ; с В1 - 4 соединения:  $\text{ViPO}_4$ ,  $\text{Vi}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ ,

\* Соответствующие системы для  $\text{M}^{\text{III}}$  практически не изучены.

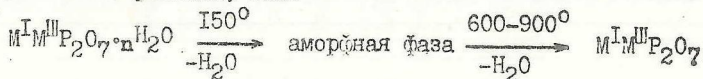
$\text{Vl}(\text{PO}_3)_3$  и  $\text{VlP}_{5,14}\text{O}_{14}$  (причем первые 3 соединения плавятся конгруэнтно при 1350, 800 и 770°).

В трехкомпонентных системах  $\text{M}^{\text{I}}\text{O}-\text{M}^{\text{III}}\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  (сведения об этих системах еще более ограничены), где  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$  и РЗЭ иттриевой подгруппы, образуются двойные пирофосфаты  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ , причем соединения галлия плавятся конгруэнтно (в частности  $\text{KGaP}_2\text{O}_7$  при  $\sim 900^\circ$ ), а иттербия - разлагаются на  $\text{YbPO}_4 + \text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ . В системах, где  $\text{M}^{\text{III}}$  крупные катионы РЗЭ и  $\text{Vl}$ , стабильны двойные метафосфаты, плавящиеся инконгруэнтно (например,  $\text{KNa}(\text{PO}_3)_4$  около 860-900° разлагается на  $\text{NaPO}_4 + \text{расплав}$ ).

#### Механизм реакций

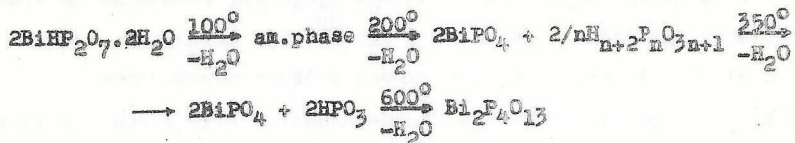
Изучение твердофазных реакций с участием катионов  $\text{M}^{\text{III}}$  методами хроматографии на бумаге, высокотемпературного РФА (в камере Гинье) и др. позволило выявить два принципиально разных механизма этих реакций: первый - более широко распространенный в химии конденсированных фосфатов трехвалентных металлов - включает стадию перехода вещества в аморфное состояние; второй - твердофазную реорганизацию без аморфизации вещества.

I. Первый механизм характерен, в частности, для реакций дегидратации соединений, содержащих большое количество кристаллизационной воды. В этом случае удаление воды связано с принципиальной перестройкой структуры и протекает через стадию аморфизации. Под действием повышенной температуры в процессе дегидратации происходит гидролиз связей  $\text{POP}$  с образованием кислых фосфатных группировок  $\text{POH}$  (или свободной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), которые при дальнейшем повышении температуры вновь полимеризуются; процесс завершается кристаллизацией одного или нескольких безводных соединений. Причем даже такие реакции, как:



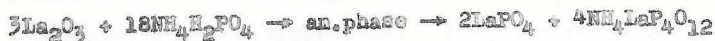
сопровождается вначале распадом, а затем синтезом пирофосфатного аниона.

Аналогично протекает конденсация кислых фосфатов, например:



а также взаимодействие окислов металлов с фосфатом аммония (табл. 5).

Экспериментальный материал, полученный для ряда трехвалентных металлов, свидетельствует о том, что независимо от природы катиона для начальной стадии процесса дегидратации характерно статистическое распределение анионных форм (кроме ортоформы, содержание которой обычно повышено из-за связывания ее катионом). В предкристаллизационном периоде в аморфной фазе протекают процессы перестройки, направление которых задается природой катиона металла. Например, реакция:



конечным продуктом которой является смесь кристаллических тетраметафосфата аммония-лантана и  $\text{LaPO}_4$ , протекает через стадию образования аморфной фазы, содержащей полифосфатные анионы с числом атомов фосфора 2-6. В предкристаллизационном периоде было обнаружено замыкание коротких цепей в циклы, содержащие 3-6 атомов P (катион как бы "выбирал" себе наиболее удобного партнера), в которых содержание тетраметаформы нарастало, пока не завершилась кристаллизацией  $\text{NH}_4\text{LaP}_4\text{O}_{12}$ .

Таким образом, в твердофазных реакциях, протекающих с образованием аморфных продуктов, исходное соединение является лишь шихтой, из которой кристаллизуются новые вещества.

2. Другой механизм твердофазных реакций - реорганизация без перехода в аморфное состояние мы обнаружили в реакциях дегидратации соединений, содержащих небольшое количество кристаллизационной воды, и конденсации некоторых кислых солей.



Например:



и



причем в обоих случаях рентгенограммы исходного и конечного продуктов сохраняют определенное сходство, свидетельствующее о лишь частичной перестройке решетки вещества.

Эти реакции могут быть отнесены к числу, так называемых, структурно управляемых реакций реорганизации, недавно открытых учеными ГДР (Йостом, Ворчала, Шюлке), в которых процесс перестройки фосфатного аниона протекает без существенных изменений в катионной подрешетке вещества (топотактический механизм).

Без одновременной аморфизации всего вещества (топохимический механизм) протекают реакции конденсации некоторых кислых фосфатов, например  $\text{KM}^{\text{III}}\text{HP}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{EuH}(\text{PO}_3)_4$ , в результате которых образуются несколько соединений, причем некоторые из них (например  $\text{KPO}_3$  в продуктах разложения  $\text{KM}^{\text{III}}\text{HP}_3\text{O}_{10}$ ) могут находиться в аморфном состоянии.

### Синтез метафосфатов РЗЭ

Рассмотренные выше реакции оксидов РЗЭ с фосфатом аммония были положены в основу технологии получения метафосфатов РЗЭ для оптического стекловарения, которое предъявляет жесткие требования к стехиометрии, чистоте и степени дисперсности конечного продукта.

Метод, разработанный совместно с ИРЕА, состоит в нагревании стехиометрической смеси оксидов или оксалатов РЗЭ с  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\text{P:Ln}=3$ ) в определенном температурном режиме, выбранном на основе изучения состава продуктов реакций, образующихся при различных температурах и включающем отжиг 48 час при  $170^\circ$ , 24 часа при  $210-220^\circ$  и далее по 24 часа через каждые  $100^\circ$  до  $500-600^\circ$ . Этот режим позволяет ниже температуры плавления фосфата аммония свя-

зять компоненты в сравнительно стабильные промежуточные продукты - двойные фосфаты РЗЭ и аммония (табл. 5) и тем самым избежать спекания смеси и потерь фосфорного ангидрида. При последующем повышении температуры до 500-600° двойные фосфаты разлагаются, образуя метафосфаты РЗЭ, требуемого качества.

Разработанная технология получения метафосфатов РЗЭ прошла опытно-промышленные испытания.

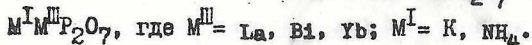
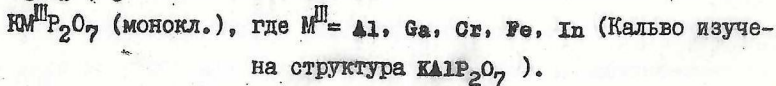
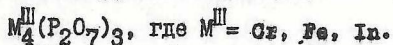
### СТРОЕНИЕ ВЫДЕЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения, полученные в настоящей работе (табл. 8), надежно идентифицированы совокупностью химических и физических методов. Структура многих соединений расшифрована методом рентгеноструктурного анализа (К.К. Палкина). При отсутствии монокристаллов форма фосфатного аниона и некоторые другие особенности строения веществ определялись методом хроматографии на бумаге в сочетании со спектральными методами и рентгенофазовым анализом.

Ниже в краткой форме отмечены особенности строения некоторых из полученных соединений.

Пирофосфаты. Среди гидратов пирофосфатов  $M_4^{III}(P_2O_7)_3 \cdot nH_2O$ ,  $M^{I}M^{III}P_2O_7 \cdot nH_2O$ ,  $M^{III}HP_2O_7 \cdot nH_2O$  и  $M_2^{I}M^{III}OHP_2O_7 \cdot nH_2O$ , содержащих различные  $M^I$  и  $M^{III}$ , практически отсутствуют изомерные соединения. По-видимому, это связано с тем, что в их структурах существенную роль играет вода, функции и содержание которой меняются в зависимости от природы  $M^{III}$  и  $M^I$ .

Напротив, для безводных пирофосфатов характерно образование рядов изомерных соединений:



В ИК-спектрах гидратированных двойных пирофосфатов хрома со щелочными металлами отсутствуют частоты колебаний  $\nu_{\text{в}} \text{POF}$ , а также расщепление полосы  $\nu_{\text{ас}} \text{PO}_3$  (1050-1180  $\text{cm}^{-1}$ ), что допускает в их структуре распрямленную конфигурацию пирофосфатной группировки. В спектрах остальных гидратов, а также всех безводных пирофосфатов, частота  $\nu_{\text{в}} \text{POF}$  имеет среднюю или высокую интенсивность, свидетельствующую об угловой конфигурации группировки  $\text{P}_2\text{O}_7$ .

Триполифосфаты. Гидраты кислого и двойных триполифосфатов хрома состава  $\text{M}^{\text{I}}\text{Cr}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  изоструктурны для всего ряда соединений, содержащих в качестве  $\text{M}^{\text{I}}$  - H, Li, Na, K, Rb, Cs,  $\text{NH}_4$ . Столь обширный ряд изоструктурных соединений, по-видимому, возможен потому, что содержание в них  $\text{M}^{\text{I}}$  не велико - I атом на IOI атом  $\text{Cr} + \text{P} + \text{O} + \text{H}$ .

Из расплавов КФК получены триполифосфаты трех типов.

I. Кислые триполифосфаты  $\text{M}^{\text{III}}\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (форма I) изоморфны для  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ . На примере соединения Ga показано, что в расплаве они существуют в негидратированной форме, но при контакте с водой или с влажным воздухом, не меняя структуры, поглощают переменное количество воды, легко и обратимо отщепляемой при  $100^\circ$ . Соединения этого типа являются ионообменниками.

II.  $\text{M}^{\text{III}}\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  формы II для тех же трехвалентных металлов не гидратируются на воздухе и не обладают ионообменными свойствами.

III. Двойные кислые триполифосфаты  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_3\text{O}_{10}$ , полученные для Ga, Al, PЗЭ, Bi, кристаллизуются в нескольких структурных типах, один из которых на примере  $\text{NH}_4\text{AlHP}_3\text{O}_{10}$  (изотипного  $\text{KCaHP}_3\text{O}_{10}$ ) изучен методом рентгеноструктурного анализа. Большую группу изоморфных соединений образуют  $\text{M}^{\text{I}}\text{LnHP}_3\text{O}_{10}$ , где  $\text{Ln} = \text{Nd-Lu}$ ,  $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ . Аналогичные соединения с Cs кристаллизуются в двух структурных типах, характерных для PЗЭ начала и конца ряда, со-

ответственно. -

Поли- и метафосфаты. Простые поли- и метафосфаты. Среди соединений состава  $M^{III}(PO_3)_3$ , содержащих легкие трехвалентные металлы, обнаружено 6 структурных типов А, В, С, D, Е, F (по Дивуару), из которых методом рентгеноструктурного анализа изучены:

- кубическая форма А -  $Al_4(P_4O_{12})_3$ , в которой анион имеет форму тетраметафосфатного кольца; изоморфные соединения образуют Al, Ga, Sn, Fe, Se.

- моноклиная форма В -  $Cr_2P_6O_{18}$ , содержащая гексаметафосфатные кольца; изоморфны соединения Al, Sn, Fe.

- моноклиная форма С -  $Al(PO_3)_3$ , где анионы построены из бесконечных полифосфатных цепей; получены изоморфные соединения Al, Ga, Fe, Sn, In, Se.

Во всех соединениях КЧ  $M^{III}$  равно 6.

Для тяжелых трехвалентных металлов мы получили метафосфаты 5 модификаций:

1. Ромбическая, характерна для РЗЭ Ce-подгруппы и Bi; образуется в расплавах КФК и твердофазных реакциях; изучена структура  $Bi(PO_3)_3$ .

2. Моноклиная, характерна для Bi и наиболее крупных РЗЭ; изучена структура  $Bi(PO_3)_3$ .

3. Неисследованная модификация, которую образуют тяжелые РЗЭ в расплавах КФК.

4. Моноклиная, характерна для РЗЭ от Lu до Bi; образуется в твердофазных реакциях; изучена структура  $Yb(PO_3)_3$ , изоструктурна полифосфатам легких трехвалентных металлов формы С.

5. Кубическая, характерна для РЗЭ конца ряда; кристаллизуется из расплавов КФК; изоструктурна тетраметафосфатам легких трехвалентных металлов формы А.

Во всех структурных типах, кроме последнего, анион имеет форму полифосфатных цепей различной конфигурации. В первых двух типах, КЧ  $M^{III}$  равно 8; координационные полиэдры  $MO_8$  сочленяются общими кислородными атомами; в двух последних типах КЧ  $M^{III}$  равно 6, полиэдры  $MO_6$  изолированы.

Двойные поли- и метафосфаты  $M^{III}(PO_3)_4$ . Структурные характеристики впервые полученных нами двойных метафосфатов одно- и трехвалентных металлов представлены в табл. 6.

Двойной метафосфат галлия-калия относится к числу редких в химии конденсированных фосфатов соединений, содержащих октаметафосфатные кольца. КЧ калия и галлия равны 6.

Двойные метафосфаты РЗЭ и В<sub>1</sub> с Li и Na образуют по одному структурному типу с цепочечным строением аниона. Соединения  $LiLn(PO_3)_4$  изоморфны для всего ряда РЗЭ от La до Lu.

Соединения состава  $KLn(PO_3)_4$  существуют в двух формах с циклическим (тетраметафосфатным) и цепочечным строением аниона. Соединения обоих типов получены для РЗЭ от La до Tm<sup>\*</sup>) и для В<sub>1</sub>.

Две формы образуют также  $RbLn(PO_3)_4$ : тетраметафосфат изоморфен  $KLn(PO_3)_4$ ; полифосфат изоморфен  $TlLn(PO_3)_4$ . Обе формы получены для РЗЭ от La до Tm.

Соединения  $CsLn(PO_3)_4$  кристаллизуются в двух структурных типах, в одном из которых анион имеет форму полифосфатной цепи. Получены соединения для РЗЭ от La до Tm.

Во всех двойных метафосфатах РЗЭ со щелочными металлами КЧ РЗЭ равно 8, полиэдры  $LnO_8$  изолированы друг от друга, а расстояния Ln-Ln при переходе от литиевого к цезиевому соединению возрастают от 5,6 до 6,7 Å.

<sup>\*</sup>) В более жестких условиях получен  $KYb(PO_3)_4$ , имеющий другую структуру.

Таблица 6

Кристаллохимические характеристики некоторых соединений

Соединение	Симметрия	Z	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки				Тип аниона	К. Ч. Ш
				a	b	c	угол, град.		
$K_2Ga_2P_8O_{24}$	м	2	A2/m	5,138	12,290	16,802	$\beta = 101,04$	октацикл	6
$KNd(PO_3)_4$	м	2	P2 <sub>I</sub>	8,001	8,438	7,279	$\beta = 91,97$	цепь (4)*	8
$KHoP_4O_{12}$	м	4	B2/b	7,798	10,511	12,310	$\beta = 112,63$	тетрацикл	8
$TlNd(PO_3)_4$	м	4	P2 <sub>I/n</sub>	10,440	8,050	11,007	$\gamma = 105,86$	цепь (8)	8
$GsPr(PO_3)_4$	м	2	P2 <sub>I</sub>	7,159	9,190	8,809	$\gamma = 99,66$	цепь (8)	8
$GsNd(PO_3)_4$	м	2	P2 <sub>I</sub>	7,145	8,809	9,176	$\gamma = 99,65$	цепь (8)	8
$GsTb(PO_3)_4$	м	2	P2 <sub>I</sub>	7,032	8,705	9,051	$\gamma = 100$	цепь (8)	8
$GsNd(PO_3)_4$	к		I4 <sub>I</sub> 32	15,21			90		
$BuP_5O_{14}(1)^{***}$	м	4	P2 <sub>I/a</sub>	12,95	8,930	8,751	$\beta = 90,45$	сопряженные окта-циклы	8
$BiP_5O_{14}(1)$	м	4	P2 <sub>I/a</sub>	12,926	8,930	8,702	$\beta = 90,56$		8
$BiP_5O_{14}(III)$	р	4	Pman	8,958	12,950	8,726	90		8
$YP_5O_{14}(III)^{***}$	р	4	Pman	8,939	12,73	8,718	90		8
$BiH(PO_3)_4$	т	2	P $\bar{1}$	8,625	8,866	7,062	$\beta = 112,54$ $\gamma = 108,54$ $\alpha = 98,49$	цепь (4)	7
$Bi(PO_3)_3$	м	4	P2 <sub>I/a</sub>	13,732	6,933	7,152	$\beta = 93,35$	цепь (6)	7
$Yb_4(P_4O_{12})_3$	к	4	I43a	14,66			90	тетрацикл	6

\* В скобках указан период идентичности

\*\* Приводятся для сравнения данные Баге-Боше

Кислые полифосфаты. Ранее кислые полифосфаты были известны только для натрия. Мы получили изоморфные кислые полифосфаты состава  $M^{III}H(PO_3)_4$  для  $Bi$ ,  $Sm$ ,  $Eu$  и  $Gd$ , имеющих близкие ионные радиусы. Принадлежность их к числу кислых полифосфатов была доказана методом ЯМР широких линий на  $P^{31}$  и протонах, обнаружившим группировки  $OH$  и хим. сдвиг  $\rho^{31} \sim 25$  млн.д., характерный для полифосфатов. Позже была расшифрована структура  $BiH(PO_3)_3 \cdot KCl$   $Bi$  равно 7, координационные полиэдры  $BiO_7$  изолированы друг от друга; анион представлен полифосфатной цепью с периодом идентичности 4.

Ультрафосфаты трехвалентных металлов -  $Bi$  и РЗЭ состава  $M^{III}P_5O_{14}$  были получены одновременно нами и во Франции (для РЗЭ) в начале 70-х годов. Это первые кристаллические ультрафосфаты, принадлежность которых к разветвленным полимерам была доказана нами сначала методом ЯМР на  $P^{31}$ , обнаружившим в их составе точки разветвления (найденный хим. сдвиг  $\sim 40$  млн.д. лежит между величинами  $\sim 20$  млн.д., характерной для срединных группировок в поли- и метафосфатах, и  $\sim 50$  млн.д., найденной в  $P_2O_5$ , где имеются только точки разветвления). Позже данные ЯМР были подтверждены и дополнены рентгеноструктурным исследованием ряда ультрафосфатов.  $LnP_5O_{14}$  кристаллизуются в трех структурных типах: двух моноклинных, характерных для  $La-Tb$  (I) и  $Tb-Lu$  (II), ромбическом (III), полученном для  $Dy$ ,  $Ho$ ,  $Y$ ,  $Er$ . Анионы в них построены из сопряженных циклов, содержащих 8 (типы I и III) или 8 и 20 атомов P (тип II). КЧ РЗЭ во всех соединениях равно 8, полиэдры  $LnO_8$  изолированы.

Кристаллы  $BiP_5O_{14}$  относятся к моноклинной сингонии (тип I) с параметрами решетки, близкими к параметрам  $EuP_5O_{14}$  (I). С помощью высокотемпературного рентгенофазового анализа мы установили, что при  $100 \pm 5^\circ$  происходит обратное полимерное превращение

$\text{BiP}_5\text{O}_{14}$  монокл. I  $\longrightarrow$  ромбич. III (по типу смещения). Аналогичный переход обнаружен у  $\text{NaP}_5\text{O}_{14}$ .

Приведенные структурные данные свидетельствуют о том, что для всех классов конденсированных фосфатов трехвалентных металлов характерны полиморфизм и изоморфизм, причем протяженность изоморфных рядов может меняться в зависимости от типа соединения: от нескольких близких элементов P3-ряда в кислых полифосфатах до практически всех металлов III группы в простых полифосфатах. Причиной поли- и изоморфизма этих соединений является высокая подвижность связей  $\text{PO}_4$  в полифосфатных цепях, которые могут сжиматься и расширяться при изменении размера катиона в ряду изоморфных соединений или за счет поворота отдельных звеньев принимать различные конфигурации, что приводит к разнообразию полиморфных модификаций. В структурах конденсированных фосфатов трехвалентных металлов обнаружено большое число ранее неизвестных конфигураций полифосфатных цепей (в  $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{CaLn}(\text{PO}_3)_4$  и др.), в том числе с большими периодами идентичности (8 в случае  $\text{CaLn}(\text{PO}_3)_4$ ).

Дополнительная информация о строении конденсированных фосфатов, а именно о распределении зарядов на атомах P, O и M<sup>III</sup> была получена методом РЭС, впервые примененном нами к исследованию этих объектов на примере ряда соединений висмута (табл. 7). Наиболее чувствительна к строению аниона линия  $o_{1\alpha}$ . В ортофосфате она синглетна, что свидетельствует об эквивалентности всех атомов кислорода в анионе  $\text{PO}_4$ . В спектрах конденсированных фосфатов линия  $o_{1\alpha}$  расщепляется на 2 компонента, из которых компонента с большей энергией связи электронов относится к мостиковым атомам кислорода, а с меньшей - к терминальным (концевым). Неэквивалентное распределение электронной плотности на атомах



Таблица 7

Некоторые характеристики рентгеноэлектронных спектров конденсированных фосфатов висмута

Соединение	Энергия связи, эВ		
	P 2p	O 1s	
		I	II
$\text{BiPO}_4$	132,5	530,8	-
$\text{Bi}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$	133,1	530,9	532,6
$\text{Bi}(\text{PO}_3)_4$	133,3	530,8	532,5
$\text{BiN}(\text{PO}_3)_4$	133,6	530,6	532,8
$\text{BiP}_5\text{O}_{14}$	133,6	530,7	532,6

кислорода в группировках  $\text{PO}_4$  и  $\text{PO}_4^{\text{III}}$ , а именно увеличение заряда на терминальных атомах кислорода по сравнению с мостиковым, приводит к появлению дополнительной электростатической составляющей связи  $\text{P}-\text{O}(\text{M})$ , упрочняющей эту связь, что хорошо коррелирует с укорочением расстояний  $\text{P}-\text{O}(\text{M})$  и повышением частоты колебаний  $\nu \text{P}-\text{O}(\text{M})$  по сравнению с  $\nu \text{P}-\text{O}(\text{P})$ , обнаруженным рентгеноструктурным анализом и методом ИК-спектроскопии.

В кислых фосфатах заряды на атомах кислорода в группировках  $\text{PO}_4$  и  $\text{PO}_4^{\text{III}}$  практически совпадают из-за близости электроотрицательностей атомов P и H.

Линия P 2p с повышением степени конденсации аниона смещается к более высоким энергиям, что свидетельствует об увеличении положительного заряда на атоме P и является следствием индуктивного эффекта.

Найденные зависимости положения линии P 2p и отношений интегральных интенсивностей двух компонент линии O 1s, относящихся к мостиковым и терминальным атомам кислорода, могут быть использованы для оценки степени конденсации аниона в фосфатах неизвестного строения.

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВЫДЕЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

В данной работе большое внимание уделено изучению термических свойств конденсированных фосфатов, поскольку некоторые из них уже нашли применение в технике и оценка их термической стабильности позволяет определять рабочие температуры эксплуатации соответствующих материалов.

В последнее время для получения термостойких связующих и огнезащитных материалов все шире используются композиции на основе фосфорной кислоты или кислот фосфатов в комбинации с оксидами поливалентных металлов. Полученные нами сведения о составе и термической стабильности конденсированных фосфатов трехвалентных металлов используются как справочные данные при выборе составов, температурных режимов обработки и эксплуатации соответствующих материалов.

Способность высококонденсированных фосфатов при повышенных температурах отщеплять  $P_2O_5$  была использована в совместной работе с "Совмелекрод" для создания стабильного при  $600^\circ$  антифракционного материала "АГ-Т4", получаемого пропиткой графита растворами фосфатов. Выделяющийся в процессе эксплуатации  $P_2O_5$  связывает присутствующие в графите примеси металлов ( $10^{-3}$ - $10^{-5}\%$ ), катализирующие его окисление, и тем самым удлиняет срок службы материала при  $600^\circ$  в 10 раз. Технология нового материала защищена авторским свидетельством и внедрена на Московском электродном заводе.

Большой научный и практический интерес представляет люминесцентные свойства высококонденсированных фосфатов РЗЭ (ультра- и двойных метафосфатов со щелочными металлами), в которых обнаружено низкое концентрационное тушение люминесценции  $Na^{3+}$  ( $\tau = 100$ - $120$  нсек на переходе  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ), позволяющее использовать их для создания миниатюрных лазерных кристаллов.

Таблица 8

Синтезированные соединения

Класс и тип фосфатов

пиро-	триполи-	тетра- поли-	тетрамета-	октамета-	поли-	ультра-
$M_4(P_2O_7)_3 \cdot nH_2O$ $M = Ca, Cr, Bi$	$Ca_5(P_3O_{10})_3 \cdot 20nH_2O$	$M_2P_4O_{13}$ $M = Bi, Bu$	$M^1MP_4O_{12}$ $M = Bi, Lu$ $M^1 = K, NH_4$	$M_8(P_8O_{24})_3 \cdot nH_2O$ $M = La, Y$	$M(PO_3)_3$ $M = Ga,$ $Cr, Bi, Lu$	$MP_5O_{14}$ $M = La,$ $Bi$
$M^1MP_2O_7 \cdot nH_2O$ $M = Ga, Cr, Bi$ $M^1 = Li, Na, K, Rb$ $Gs, NH_4$	$Ga_5(P_3O_{10})_3 \cdot 24nH_2O$ $M^1Cr_3(P_3O_{10})_3 \cdot 24nH_2O$ $M^1 = Li, Na, K, Rb, Cs,$ $NH_4, H$	$M^1MP_4O_{13}$ $M = Ga, Cr$ $M^1 = Li, Na,$ $K, Rb, Cs, NH_4$	$M^1MP_4O_{12}$ $M = Ga, Cr, Yb$	$K_2Ga_2P_8O_{24}$	$M^1M(PO_3)_4$ $M = Bi, Lu$ $M^1 = Li, Na,$ $K, Rb, Cs$	
$MHP_2O_7 \cdot nH_2O$ $M = Cr, Bi$	$YbEP_2O_7$ $M = Ga, Cr, Yb$				$MHP(PO_3)_4$ $M = Bi, Lu, Na,$ $Sm, Gd$	
$M^1GaOHP_2O_7 \cdot nH_2O$ $M^1 = Na, K, Rb, Cs$	$KGa(H_2P_2O_7)_2$ $M = Ga, Lu, Bi$ $M^1 = K, Rb, Cs$					

$K_6Bi_2(P_2O_7)_3 \cdot nH_2O$

Систематическое исследование спектральных характеристик и структур полученных нами фосфатов позволило установить корреляции между строением и люминесцентными свойствами соединений. В частности, среди изученных фосфатов высокие значения  $\tau$  характерны для кристаллических соединений, в которых многогранники  $\text{NdO}_8$  изолированы друг от друга, а расстояния  $\text{Nd-Nd}$  превышают  $5 \text{ \AA}$ .

На основании полученных нами данных о температурных интервалах кристаллизации и растворимости соединений в системах  $\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O-M}_2^{\text{III}}\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  в ГОИ им. С.И. Вавилова совместно с ИОНК АН СССР разрабатывается полупромышленная технология выращивания монокристаллов оптического качества ультра- и двойных метафосфатов РЗЭ со щелочными металлами. На кристаллах  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  получено стимулированное излучение.

Накопленный обширный экспериментальный материал по спектрам люминесценции конденсированных фосфатов европия и неодима позволил разработать высокочувствительные методы идентификации соединений этих элементов в сложных смесях и сделать выводы о симметрии ближайшего окружения РЗЭ-ионов.

Для использования в оптике и квантовой электронике перспективны фосфатные стекла, содержащие РЗЭ. Разработанная нами совместно с ИРГА технология получения метафосфатов РЗЭ как сырьевых материалов для оптического стекловарения позволила упростить процесс варки стекла и улучшить его качество.

Ультрафосфатные стекла, полученные при плавлении  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  и  $\text{BaP}_5\text{O}_{14}$  в атмосфере  $\text{P}_2\text{O}_5$ , обладают весьма сходными химическими и физическими свойствами, но различаются показателями преломления (для  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$   $n_D = 1,614$ ,  $n_E = 1,598$ , для  $\text{BaP}_5\text{O}_{14}$   $n_D = 1,702$ ,  $n_E = 1,678$ ). Изготовленные из ультрафосфатных стекол коаксиальные волокна представляют интерес как материалы для волоконной оптики (соответствующие исследования ведутся в Институте стек-

лянного волокна).

Проведенные совместно с ИОХ АН СССР исследования каталитических свойств конденсированных фосфатов трехвалентных металлов показали, что среди них имеются высокоэффективные катализаторы процесса получения изопрена из изобутилена (например,  $\text{Vn}(\text{PO}_3)_4$ ). В настоящее время в ИОХ АН СССР ведутся работы по созданию стабильного промышленного катализатора на основе фосфатов трехвалентных металлов.

Кроме перечисленных материалов с точки зрения практического использования перспективны полученные нами ионообменники на основе кислых конденсированных фосфатов ( $\text{M}^{\text{III}}\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_2\text{O}_7$ ), функционирующие до 300–400°, легинофоры на основе фосфатов европия и некоторые другие материалы.

### В В О Д Ы

I. На базе комплексного физико-химического исследования реакций в водных растворах, расплавах полифосфорных кислот и в твердой фазе разработаны основные принципы и предложены практические методики синтеза конденсированных фосфатов трехвалентных металлов. Получено более 200 новых соединений, относящихся к различным классам конденсированных фосфатов, таким как: пирофосфаты -  $\text{M}_4^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{OHP}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_4^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_2\text{O}_7$ ; триполифосфаты -  $\text{M}_5^{\text{III}}(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{\text{III}}\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_3\text{O}_{10}$ ; тетраполифосфаты -  $\text{M}_8^{\text{III}}\text{P}_4\text{O}_{13}$ ; тетраметафосфаты -  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{M}_4^{\text{III}}(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ ; октаметафосфаты -  $\text{M}_8^{\text{III}}(\text{P}_8\text{O}_{24})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{P}_8\text{O}_{24}$ ; высокомолекулярные полифосфаты -  $\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{M}^{\text{III}}\text{H}(\text{PO}_3)_4$ ; ультрафосфаты -  $\text{M}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ .

2. Установлены общие закономерности процесса образования конденсированных фосфатов трехвалентных металлов в 30 водных системах, включающих катионы  $M^{III}$  и конденсированные фосфаты щелочных металлов. Показано, что растворимость и комплексообразование в изученных системах возрастают симбатно увеличению числа атомов фосфора в анионе как цепочечного:  $PO_4^{3-}$  -  $P_2O_7^{4-}$  -  $P_3O_{10}^{5-}$ , так и циклического строения:  $P_3O_9^{3-}$  -  $P_4O_{12}^{4-}$  -  $P_6O_{18}^{6-}$  -  $P_8O_{24}^{8-}$ . Пониженная комплексообразующая способность кольцевых анионов малого размера обусловлена наличием в них напряжений, которые уменьшаются с увеличением размера кольца.

3. Разработаны физико-химические основы изучения равновесий в открытых системах типа  $M_2^{III}O_3-P_2O_5-H_2O$  в широком температурном интервале ( $150-500^\circ$ ). В результате исследования систем  $M_2^{III}O_3-P_2O_5-H_2O$ , где  $M^{III}$  - Ga, La, Yb, Yb, Bi, получены фосфаты с различной степенью конденсации анионов от орто- до ультрафосфатов. Изучены 20 разрезов четырехкомпонентных систем  $M_2^I O-M_2^{III}O_3-P_2O_5-H_2O$ , где  $M^{III}$  - Ga, PЗЭ, Bi, а  $M^I$  - щелочные металлы; впервые выделено большое число двойных (комплексных) конденсированных фосфатов трех- и одновалентных металлов.

Данные о температурных интервалах кристаллизации индивидуальных соединений, растворимости, ее изменении с температурой и т.п. использованы для разработки методов синтеза и выращивания монокристаллов конденсированных фосфатов.

4. Изучены различные типы твердофазных реакций, ведущих к получению конденсированных фосфатов трехвалентных металлов: термическая дегидратация фосфатов, выделенных в водных системах, термическая конденсация кислых и аммоний-содержащих солей, взаимодействие оксидов  $M^{III}$  с фосфатом аммония при повышенных температурах. Установлены состав промежуточных и конечных продуктов реакций, механизм и основные особенности твердофазной реоргани-

зации.

Выявлены два различных механизма твердофазных реакций, включающие в одном случае аморфизацию исходного вещества, в другом — реорганизацию без перехода в аморфное состояние (например, в топотактических реакциях типа:  $2\text{KGa}(\text{H}_2\text{F}_2\text{O}_7)_2 \rightarrow \text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  ).

Состав конечных и промежуточных продуктов реакций зависит от природы катионов  $\text{M}^{\text{III}}$  (или  $\text{M}^{\text{III}}$  и  $\text{M}^{\text{I}}$  в двойных соединениях) и отражает специфику строения субсолидусной области соответствующих систем  $\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  и  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O-M}_2^{\text{III}}\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ .

5. Разработаны способы идентификации и расшифровки строения конденсированных фосфатов трехвалентных металлов сочетанием методов хроматографии на бумаге, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, ЯМР, спектров люминесценции, термогравиметрии, использованные для исследования синтезированных веществ. Надежность соответствующих методик подтверждена рентгеноструктурным анализом многих выделенных соединений.

6. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) впервые определено распределение зарядов на атомах P, O и M в фосфатах. Обнаружена эквивалентность всех атомов кислорода в ионе  $\text{PO}_4^{3-}$ ; в конденсированных фосфатах атомы кислорода в группировках POM несут на себе более высокий отрицательный заряд, чем в группировках POP. Заряд на атомах фосфора увеличивается с повышением степени конденсации аннона, на атомах металла — практически не меняется. Показана возможность применения метода РЭС для определения степени конденсации аннонов в фосфатных соединениях.

7. Выявлены общие закономерности в изменении состава, строения и свойств конденсированных фосфатов трехвалентных металлов в зависимости от природы катиона  $\text{M}^{\text{III}}$ , в частности повышение стабильности высококонденсированных ультра- и двойных метафосфатов

и снижение стабильности олигофосфатов с увеличением ионного радиуса катиона, наличие морфотропных переходов в ряду однотипных соединений, связанных с увеличением координационного числа  $M^{III}$  от 6 до 8, корреляции между спектральными характеристиками и структурными особенностями соединений. Установлены ряды изотипных и изомерных соединений, позволяющие прогнозировать состав и строение фосфатов еще не исследованных  $M^{III}$ .

8. Найденны оптимальные условия твердофазного синтеза  $In(PO_3)_3^{III}$  оксидов РЗЭ и фосфата аммония, положенные в основу безотходной технологии получения метафосфатов редкоземельных элементов для оптического стекловарения.

9. Совокупность данных, полученных при изучении оптических, термических, каталитических и других свойств выделенных соединений позволила применить их в качестве активных сред для создания кристаллических минилазеров и оптических стекол, ингибиторов высокотемпературного окисления графита, катализаторов органического синтеза, материалов для волоконной оптики.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Н.Н. Чудинова, И.В. Тананаев. Исследование взаимодействия хлорида галлия с пирофосфатами натрия и калия. - "Ж. неорганич. материалы", 1967, т.3, 1235-1239.

2. Н.Н. Чудинова, И.В. Тананаев, А.В. Лавров. Исследование взаимодействия хлорида галлия с пирофосфатами лития, рубидия, цезия и аммония. - "Ж. неорганич. материалы", 1967, т.3, 1608-1611.

3. И.В. Тананаев, А.В. Лавров, Н.Н. Чудинова. Исследование триполифосфатов хрома и галлия. - В кн: Химия и технология конденсированных фосфатов. Изд-во "Наука" Кав.ССР, Алма-Ата, 1970, с. 158-162.



4. И.В. Тананаев, А.В. Лавров, Н.Н. Чудинова. Исследование взаимодействия нитрата хрома с пирофосфатами щелочных металлов. - "Ж. неорганич. материалы", 1968, т.4, 77-81.

5. И.В. Тананаев, А.В. Лавров, Н.Н. Чудинова. О кислоте пирофосфата хрома. - "Ж. неорганич. материалы", 1968, т.4, 931-933.

6. И.В. Тананаев, А.В. Лавров, Н.Н. Чудинова. Исследование взаимодействия нитрата хрома с триполифосфатами щелочных металлов. - "Ж. неорганич. материалы", 1968, т.4, 1966-1971.

7. Н.Н. Чудинова, И.В. Тананаев, А.В. Лавров. О влиянии pH на реакцию галлия с пирофосфатом. - "Ж. неорганич. материалы", 1969, т.5, 1810-811.

8. А.А. Медведев, А.В. Лавров, Н.Н. Чудинова. Исследование пирофосфатов хрома и продуктов их термических превращений. - "Ж. неорганич. материалы", 1970, т.6, 1950-1956.

9. Н.Н. Чудинова, К.В. Астахов, Л.А. Тезикова, А.В. Лавров. Исследование пирофосфатов висмута. - "Ж. неорганич. материалы", 1971, т.7, 979-983.

10. Н.Н. Чудинова, А.В. Лавров, В.М. Гуревич, П.М. Федоров. Исследование взаимодействия окиси висмута с фосфорными кислотами при температурах до 500°C. - "Ж. неорганич. материалы", 1971, т.7, 1681.

11. Н.Н. Чудинова, К.В. Астахов, Л.А. Тезикова, А.В. Лавров. Исследование пирофосфатов висмута. - "Ж. неорганич. материалы", 1971, т.7, 1681.

12. Н.Н. Чудинова, К.В. Астахов, Л.А. Тезикова. О взаимодействии нитрата висмута с пирофосфатом калия. - "Ж. неорганич. материалы", 1972, т.8, 588-589.

13. A.-R. Grimmer, N.N. Čudinowa. Kernresonanzuntersuchungen an Wismutphosphaten. Nachweis ein Kristallines Ultraphosphat. - "Z. Chem.", 1972, B. 12, 149-150.

14. Н.Н. Чудинова, А.В. Лавров, И.В. Тананаев. Исследование взаимодействия окиси висмута с фосфорной кислотой при нагревании. - "Ж. неорганич. материалы", 1972, т.8, 1971-1976.

15. N.N. Tschudinowa, K.-E. Jost. Kristallographische Untersuchungen am Ultraphosphat  $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$ . - "Z. anorgan. allgem. Chem.", 1973, B. 400, 185-188.

16. Ю.Н. Васильев, В.М. Емельянова, А.В. Лавров, Н.Н. Чудинова. Подбор фосфатных импрегнатов, ингибирующих окисление графита. - "Ж. неорган. материалы", 1973, т.9, 1452-1454.
17. У. Шюльке, Н.Н. Чудинова. Получение и свойства октагидрофосфатов щелочных металлов. - "Ж. неорган. материалы", 1974, т.10, 1697-1703.
18. Л.А. Тезикова, Н.Н. Чудинова, П.М. Федоров, А.В. Лавров. Исследование кислого пиррофосфата висмута. - "Ж. неорган. материалы", 1974, т.10, 2057-2063.
19. Н.Н. Чудинова, Л.П. Шкловер, Г.М. Балагина. Взаимодействие окиси лантана с фосфорными кислотами при 100-500°C. - "Ж. неорган. материалы", 1975, т.11, 686-690.
20. Н.Н. Чудинова, Н.В. Виноградова. Синтез двойных метафосфатов щелочных и редкоземельных металлов. "Ж. неорган. материалы", 1975, т.11, 773-774.
21. Н.Н. Чудинова. Рентгеноэлектронные спектры фосфатов висмута. - "Ж. неорган. материалы", 1975, т.11, 1662-1667.
22. К.К. Палкина, В.Г. Кузнецов, Н.Н. Чудинова, Н.Т. Чибискова. Кристаллическая структура двойных поли- и метафосфатов состава  $KLn(PO_3)_4$ . - "Ж. неорган. материалы", 1976, т.12, 730-734.
23. К.К. Палкина, В.Г. Кузнецов, Н.Н. Чудинова, Н.Т. Чибискова. Кристаллическая структура  $KNd(PO_3)_4$ . - "Докл. АН СССР", 1976, т.226, 357-360.
24. Ю.В. Денисов, Ю.И. Красилов, Н.Ф. Перевозчиков, И.А. Розанов, Н.Н. Чудинова. Люминесценция ультрафосфатов редкоземельных металлов. - "Ж. неорган. материалы", 1976, т.12, 1061-1064.
25. Н.Н. Чудинова, Н.В. Виноградова, Г.М. Балагина, К.К. Палкина. Синтез двойных конденсированных фосфатов калия-европия в расплавах фосфорных кислот. - "Ж. неорган. материалы", 1977, т.13, 1494-1499.
26. Н.Н. Чудинова, Г.М. Балагина, Л.П. Шкловер. Исследование взаимодействия окиси иттербия с фосфорной кислотой при 100-400°C. - "Ж. неорган. материалы", 1977, т.13, 2075-2082.

27. К.К. Палкина, В.З. Сайфутдинов, В.Г. Кузнецов, Н.Н. Чудинова. Кристаллическая структура  $\text{TlNd}(\text{PO}_3)_4$ . - "Докл. АН СССР", 1977, т.237, 837-840.
28. Н.Н. Чудинова, И.В. Тананаев, М.А. Авалиани. Синтез двойных полифосфатов галлия-калия в расплавах полифосфорных кислот. - "Ж. неорган. материалы", 1977, т.13, 2234-2235.
29. Н.Н. Чудинова, М.А. Авалиани, Л.С. Гусева. Исследование взаимодействия окиси галлия с фосфорной кислотой при 100-500°C. - "Ж. неорган. материалы", 1977, т.13, 2229-2233.
30. Н.Н. Чудинова, Л.В. Кубасова, Е.В. Орешникова. Синтез и исследование октаметафосфатов лантана и иттрия. - "Координационная химия", 1978, т.4, 550-554.
31. Н.Н. Чудинова, Л.П. Шкловер, А.Э. Баланевская, Л.М. Школьникова, А.Е. Ободовская, Г.М. Балагина. Исследование реакций получения метафосфата лантана из окиси лантана и фосфата аммония. - "Ж. неорган. материалы", 1978, т.14, 727-733.
32. Н.Н. Чудинова, Л.П. Шкловер, Л.И. Школьникова, А.Э. Баланевская, Г.М. Балагина. Исследование реакций получения метафосфата неодима из окиси неодима и фосфата аммония. - "Ж. неорган. материалы", 1978, т.14, 1324-1328.
33. В. Хильмер, Н.Н. Чудинова, К.-Н. Кост. К исследованию конденсированных фосфатов висмута. - "Ж. неорган. материалы", 1978, т.14, 1507-1515.
34. Н.Н. Чудинова, Н.В. Виноградова, К.К. Палкина. Исследование взаимодействия окислов редкоземельных элементов с фосфорной кислотой в присутствии ионов калия при 100-500°C. - "Ж. неорган. материалы", 1978, т.14, 2049-2053.
35. Н.Н. Чудинова, М.А. Авалиани, Л.С. Гусева, И.В. Тананаев. Исследование взаимодействия в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  при 150-500°C. - "Ж. неорган. материалы", 1978, т.14, 2054-2060.
36. В.А. Мадий, Ю.И. Красилов, В.А. Кизель, Ю.В. Денисов, Н.Н. Чудинова, Н.В. Виноградова. Колебательные спектры двойных метафосфатов редкоземельных элементов и щелочных металлов. - "Ж. неорган. материалы", 1978, т.14, 2061-2065.
37. И.Ф. Балашов, В.А. Беренберг, А.В. Лавров, В.А. Письменный, В.С. Терпугов, Н.Н. Чудинова. Синтез и исследование генерационных характеристик кристаллов неодим-лантанового ультра-

фосфата. - "Ж. неорган. материалы", 1979, т.15, 167-169.

38. В. Хильмер, Н.Н. Чудинова, К.-Х. Иост, Н.В. Виноградова. Термическое разложение двойного триполифосфата калия-европия. - "Ж. неорган. материалы", 1979, т.15, 332-335.

39. Н.Н. Чудинова, Г.М. Балагина. Исследование взаимодействия окиси европия с фосфорной кислотой при 100-400°C. - "Ж. неорган. материалы", 1979, т.15, 828-833.

40. Н.Н. Чудинова. О кристаллических модификациях поли- и метафосфатов редкоземельных металлов. - "Ж. неорган. материалы", 1979, т.15, 833-838.

41. Н.Н. Чудинова. Синтез конденсированных фосфатов трехвалентных металлов в расплавах полифосфорных кислот. - "Ж. неорган. материалы", 1979, т.15, 931-942.

42. В. Хильмер, Н.Н. Чудинова, К.-Х. Иост, Н.В. Виноградова. Исследование термических превращений  $Ku_2Y_2P_3O_{10}$ . - "Ж. неорган. материалы", 1979, т.15, 1123-1126.

43. Ю.В. Денисов, В.А. Кизель, Ю.И. Красилов, Э.Н. Муравьев, Н.Ф. Перевозчиков, С.И. Трафимова, Н.Н. Чудинова, Н.В. Виноградова. Люминесцентные свойства двойных метафосфатов европия. - "Ж. неорган. материалы", 1979, т.15, 1126-1131.

44. К.К. Палкина, С.И. Максимова, В.Г. Кузнецов, Н.Н. Чудинова. Структура кристаллов двойного октаметафосфата  $K_2Ga_2P_8O_{24}$ . - "Докл. АН СССР", 1979, т.245, 1386-1389.

#### Авторские свидетельства

45. № 327774, Бюл. № 16 (1972).

46. № 513935, Бюл. № 18 (1976).

47. № 522137, Бюл. № 27 (1976).

48. Патент ГДР 125.512 от 26.05.1975.

Работа, докладывалась:

49. Всесоюзная Межвузовская конференция по редкоземельным элементам. Саратов, 1975 (тезисы докладов).

50. Всесоюзное совещание по фосфатам. Москва, 1966 г (тезисы докладов).

51. Всесоюзное совещание по конденсированным фосфатам. Алматы, 1968 г (тезисы докладов).

52. III Всесоюзное совещание по фосфатам, Рига, 1971 г (тезисы докладов).

53. 2-nd Symposium on inorganic phosphorus compounds sponsored by the International Union of Pure and Applied Chemistry. Prague, 1974 (Bound of Abstracts).

54. Физико-химические исследования фосфатов. IV Всесоюзная конференция. Минск, 1976 (тезисы докладов).

55. V Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Москва, 1976 (тезисы докладов).

56. I Всесоюзная конференция по вопросам безотходного промышленного производства. Черногловка, 1977 (тезисы докладов).

57. International Symposium on Phosphorus Chemistry sponsored by International Union of Pure and Applied Chemistry. Halle, 1979 (Bound of Abstracts).

*Пущенков*

Т 13422 от 12/VII-79 г.      Заказ 746      Тираж 150      Объем 3,25 п. л.

---

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева