

МАНУ

ОХИ  
ВХ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н. С. КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

АВАЛИАНИ Марина Аполлоновна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ  
ФОСФАТОВ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

02.00.01 - Неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1982

Работа выполнена в отделе редких элементов Ордена  
Ленина институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курна-  
кова АН СССР и в отделе чистых неорганических веществ Инсти-  
тута неорганической химии и электрохимии АН ГССР.

Научные руководители: академик И.В.ТАНАНАЕВ  
доктор химических наук Н.Н.ЧУДИНОВА

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук Л.Н.КОМИССАРОВА  
кандидат химических наук Э.Н.БЕРЕСНЕВ

Ведущая организация - Институт неорганической химии  
АН Латвийской ССР

Защита состоится " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1982г. в \_\_\_\_\_ час.  
на заседании Специализированного совета Д 002.37.01 при  
Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова  
АН СССР (Москва Г17071, Ленинский проспект,31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической  
литературы АН СССР.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1982г.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук

И.Ф.АЛЕНЧИКОВА

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интересной особенностью фосфатов является их ярко выраженная способность образовывать разнообразные полимерные соединения – конденсированные фосфаты. Последние два-три десятилетия конденсированные фосфаты поливалентных металлов привлекают к себе пристальное внимание исследователей как в нашей стране, так и за рубежом. Это обусловлено, с одной стороны, интересом к свойствам и строению этих соединений, как к новому классу неорганических полимеров, а с другой стороны, возможностью их использования в качестве материалов со специфическими свойствами в различных отраслях техники. В частности, фосфаты трехвалентных металлов, таких как Al, Fe, Cr нашли широкое применение в качестве термостойких связующих, фосфаты иттрия входят в клеевые композиции, фосфаты ванадия (V) – катализаторы, фосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) – люминофоры и материалы для квантовой электроники.

Химия конденсированных фосфатов металлов III группы до сих пор изучалась в основном на примере соединений алюминия и РЗЭ, причем обнаружены существенные различия в составе, строении и свойствах этих фосфатов. Конденсированные фосфаты других членов III группы изучены еще очень слабо. В связи с этим представляло интерес провести систематическое исследование конденсированных фосфатов галлия и индия с тем, чтобы хотя бы частично восполнить этот пробел и более детально представить общую картину изменения химических, физических и структурных характеристик конденсированных фосфатов трехвалентных металлов в зависимости от положения элемента в периодической системе.

Цель работы – синтез конденсированных фосфатов галлия и индия в растворах-расплавах полифосфорных кислот в интервале температур 100–500°\*, а также исследование строения, термических превращений и некоторых других свойств выделенных соединений.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование реакций получения конденсированных фосфатов галлия и индия в растворах-расплавах полифосфорных кислот.

\* Здесь и далее температуры приведены в °С.

В результате исследования систем типа  $Ga_2O_3(Jn_2O_3) - P_2O_5 - H_2O$  и  $M^I_2O - M^{III}_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$ , где  $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $M^{III} = Ga$  и  $Jn$  при температурах 100-500° разработаны методы синтеза и выделены в индивидуальном состоянии более 30 конденсированных фосфатов галлия и индия с различным строением аниона, причем 26 соединений получено впервые. Среди прочих следует отметить неизвестный ранее тип - двойные кислые дифосфаты трех- и одновалентных металлов  $M^I M^{III} (H_2P_2O_7)_2$ , где  $M^I = Li, Na, K, Rb$ , а  $M^{III} = Ga, Jn$ , при термической конденсации которых образуются двойные поли- и циклофосфаты; двойные трифосфаты состава  $M^I M^{III} HP_3O_{10}$  и  $M^I GaP_3O_{10}$ , а также целую серию двойных поли- и циклофосфатов состава  $M^I M^{III} (PO_3)_4$ , в том числе соединения, содержащие редкие формы фосфатных анионов - циклооктафосфаты ( $M^I_2 Ga_2 P_8 O_{24}$ ) и циклододекафосфат ( $Cs_3 Ga_3 P_{12} O_{36}$ ).

Определены строение, температурные интервалы устойчивости и схемы термических превращений выделенных соединений.

Практическая полезность работы. Полученные сведения о составе, условиях образования, строении и свойствах конденсированных фосфатов галлия и индия (в частности о таких новых сложных соединениях, как циклоокта- и циклододекафосфаты, двойные кислые дифосфаты и др.) представляют, прежде всего, общетеоретический интерес; в сопоставлении с литературными данными по фосфатам других трехвалентных металлов они позволяют уточнить некоторые закономерности, существующие в химии конденсированных фосфатов: например, изменение характера конденсации аниона в фосфатах элементов III группы, растворимости и термической стабильности соединений, смену координационных многогранников  $M^{III}$  в ряду однотипных фосфатов и др. Эти сведения представляют интерес для неорганической химии, а также химии полимеров, в связи с чем могут быть включены в монографии и курсы лекций по химии фосфора и неорганическим полимерам, читаемым студентам на химических факультетах вузов.

Помимо этого, полученные в работе результаты могут использоваться, как исходные данные при выборе компонентов фосфатных связующих и цементов на их основе, а также материалов для квартовой электроники и других областей техники.

Синтезированный гидрат трифосфата галлия  $GaH_2P_3O_{10} \cdot H_2O$  обладает ионообменными свойствами, что может послужить основанием для его использования в качестве неорганического ионооб-

менника.

Апробация работы. Результаты проведенных исследований доложены и обсуждены на II республиканской конференции молодых химиков (г.Кутаиси, ГССР, 1978г.), Международном конгрессе по химии фосфора (г.Халле, ГДР, 1979г.) и на У Всесоюзной конференции по физико-химическим исследованиям фосфатов (г.Ленинград, 1981г.). По теме диссертации в соавторстве опубликовано 10 работ в центральных и республиканских академических журналах.

Структура работы. Диссертация изложена на 184 страницах, содержит 22 таблицы, 56 рисунков, состоит из 7 глав, введения, выводов, списка литературы, включающего 145 наименований работ отечественных и зарубежных авторов, а также приложения.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения условий образования конденсированных фосфатов галлия и индия, а также двойных фосфатов Ga и In со щелочными металлами были изучены фазовые равновесия в системах  $M^I_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$  и  $M^I_2O - M^{III}_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$ , где  $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ , а  $M^{III} = Ga, In$ , в широком интервале температур от  $\sim 100$  до  $500^\circ$ .

При исследовании систем  $Ga_2O_3 (In_2O_3) - P_2O_5 - H_2O$  фосфорную кислоту насыщали оксидом трехвалентного металла при постоянной температуре ( $\pm 2,5^\circ$ ) в интервале  $\sim 100-500^\circ$ . Опыты проводили в открытом стеклоглеродном тигле, помещенном в шахтную печь, при постоянном перемешивании расплава стеклоглеродной мешалкой. Состояние равновесия, контролируемое анализом жидкой фазы, устанавливалось примерно через 2 недели. После этого анализировали жидкую, твердую фазу и смесь жидкой и твердой фаз (для установления состава соединения методом Скрейнемакера) на содержание фосфора и трехвалентного металла. Эти элементы определяли гравиметрически: галлий и индий оксидинолиновым, фосфор - хинолинмолибдатным методом (относительная ошибка анализа  $\pm 0,5\%$ ).

Фазовые соотношения в четырехкомпонентных системах  $M^I_2O - M^I_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$  в области кристаллизации двойных конденсированных фосфатов определяли, изучая разрезы указанных спо-

тем с постоянным отношением  $P_2O_5 : M_2O_3$ , равным 15 (при этом отношении образуется достаточное количество твердой фазы и смеси хорошо гомогенизируются) и четырех отношениях ( $m$ )  $M_2O : M_2O_3$ , равным 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 в интервале температур 150–500°. Для этого смеси  $M_2O_3$ ,  $M_2CO_3$  и  $H_3PO_4$ , взятые в вышеуказанных пропорциях, нагревали при постоянной температуре в интервале 150–500° в течение 1–3 недель, затем твердую фазу отмывали от расплава водой и анализировали. В системах, содержащих оксиды лития и натрия одновременно с кристаллизацией двойных фосфатов наблюдалось выделение кристаллов полифосфата щелочного металла (в системах с  $K_2O$ ,  $Rb_2O$  и  $CS_2O$  кристаллизация  $MPO_3$  происходит только при высоком содержании  $M_2O$  в расплаве и температуре выше 250°). Примесь  $MPO_3$  отделяли осторожным избирательным растворением в разбавленной (1:2 или 1:3) соляной кислоте при нагревании.

Рентгенографическое исследование выделенных соединений проведено на приборе ДРОН-1 (излучение  $CoK_{\alpha}$ ), термогравиметрическое – на дериватографе фирмы Паулик, Паулик Эрдей, ИК-спектроскопическое – на приборе UR -20. Хроматограммы получены в кислом растворителе  $CCl_3 - COOH - CH_3COOH - CH_3OH - H_2O$  после разложения образца перемешиванием с водной суспензией катионита в H-форме при 0° в течение 1–4 часов.

#### ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМАХ $M_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$

Кривая растворимости оксида галлия в фосфорной кислоте в интервале температур 100–500° (рис. I, табл. I) состоит из двух ветвей, отвечающих кристаллизации кислого трифосфата галлия  $GaH_2P_3O_{10}$  в области температур  $\sim 145-220^\circ$  (75–81%  $P_2O_5$ ) и полифосфата  $Ga(PO_3)_3$  выше 225° ( $> 81\% P_2O_5$ ). Эвтоника расположена между 220 и 225° при концентрации  $P_2O_5 \sim 81\%$ . Растворимость обоих соединений не превышает 1% и уменьшается с повышением температуры. Других фаз в системе вплоть до  $\sim 480^\circ$  не обнаружено. В области температур ниже 145° кристаллическую фазу выделить не удалось из-за высокой растворимости твердой фазы и склонности к образованию метастабильных вязких расплавов.

Полифосфат  $Ga(PO_3)_3$  кристаллизуется из расплавов в одной форме, изоморфной  $Al(PO_3)_3 - C$ . Кислый трифосфат  $GaH_2P_3O_{10}$  выделяется в двух формах – I и II. Ме-

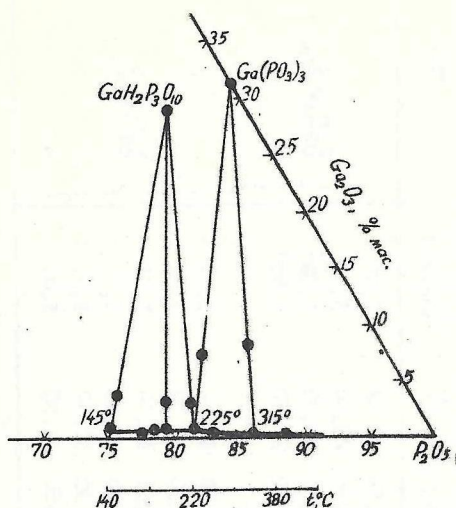


Рис. I. Растворимость в системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  в области температур  $100-500^\circ$  и атмосферном давлении

тодом Скрейнемакера установлено, что в расплаве обе формы безводны, но при соприкосновении с влагой воздуха форма I поглощает 1-2 моля воды. Это соединение является неорганическим ионообменником, обратимо обменивающим два протона на катионы щелочных металлов, что установлено потенциметрическим титрованием  $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  0,1N раствором NaOH. При титровании полученного ионным обменом  $\text{Na}_2\text{GaP}_3\text{O}_{10}$  раствором HCl происходит обратное замещение катионов щелочного металла на  $\text{H}^+$ -ионы.

Форма II - негидратирована и не обладает монообменными свойствами. Образование той или иной формы  $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  определяется исходным отношением  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ; если это отношение меньше 5, обычно образуется  $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  - II, а при большем отношении - гидратирующийся трифосфат. Кристаллизацию той или другой формы можно вызвать введением затравки.

На основании полученных данных можно рекомендовать следующую методику синтеза ионообменника  $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ : оксид галлия смешивают с фосфорной кислотой в соотношении

Таблица I

Растворимость в системе  $\text{Ca}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  при 100-500°C

t, °C	Состав жидкой фазы, %		Состав смеси жидкой и твердой фаз, %		Состав твердой фазы, промывтой водой, %			формула соединения	
	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Ca}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Ca}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Ca}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Ca}_2\text{O}_3$		
145	75,40	0,73	74,25	4,00	64,74	28,98	2,98	} $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$	
160	77,20	0,30	-	-	65,60	28,80	3,02		
170	77,98	0,64	-	-	62,50	26,70	3,06*		
200	78,93	0,82	77,60	3,00	61,06	27,30	2,89*		
220	80,90	0,44	79,80	2,80	-	-	-		
225	81,00	0,24	78,39	6,67	69,78	30,44	3,02		} $\text{Ca}(\text{PO}_3)_3$
230	82,17	0,19	-	-	70,20	29,00	3,08		
265	82,70	0,16	-	-	69,61	30,50	3,01		
315	85,40	0,09	82,11	8,38	69,40	30,40	0,00		
380	88,00	не обн.	-	-	69,50	30,50	3,01		
480	92,00	не обн.	-	-	69,50	30,50	3,01		

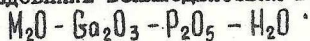
\* По данным анализа твердой фазы, промытой водой, вещество содержит примерно одну молекулу гидратной воды и имеет структуру гидратированного трифосфата, в остальных случаях образуются безводная форма II



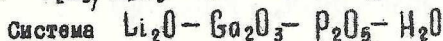
$P_2O_5 / Ga_2O_3$  от 10 до 20 и нагревает в платиновой чашке, либо стеклоуглеродном тигле в течение одной недели при температуре  $\sim 180^\circ$ . Полученные кристаллы отмывают от расплава водой и сушат на воздухе.

В системе  $Jn_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$  в области температур  $\sim 100-190^\circ$  образуются некристаллизующиеся пересыщенные расплавы, застывающие в стекло; выше  $195^\circ$  ( $> 79,5\% P_2O_5$ ) и вплоть до  $500^\circ$  из расплавов кристаллизуется  $Jn(PO_3)_3$  формы С, малорастворимый в полифосфорных кислотах (при  $195^\circ$  растворимость  $Jn_2O_3$  составляет 0,04%).

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ

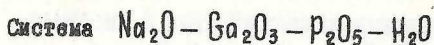


Изучение фазообразования в системах  $M_2O - M^{II}O_3 - P_2O_5 - H_2O$  при  $150-500^\circ$  проводилось с целью синтеза и определения областей кристаллизации двойных конденсированных фосфатов галлия и индия с щелочными металлами: литием, натрием, калием, рубидием и цезием. Полученные результаты представлены на рис. 2-5, где по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат - состав образующихся соединений, выраженный отношением  $P_2O_5 : M_2O_3$ . Данные рисунков относятся к разрезам систем с исходным отношением ( $m$ )  $M_2O / M^{II}O_3 = 2,5; 5,0; 7,5$  и  $10,0$ ; отношение  $P_2O_5 / M_2O_3$  во всех экспериментах равно 15.

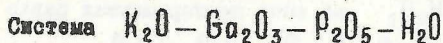


Как указывалось выше, в отсутствие ионов щелочного металла галлий образует с фосфорной кислотой два соединения: при температуре ниже  $220^\circ$  кислый трифосфат  $GaH_2P_3O_{10}$ , а выше  $\sim 225^\circ$  - полифосфат  $Ga(PO_3)_3$ . В присутствии ионов лития для всех значений  $m$  в области температур  $150-180^\circ$  кристаллизуется двойной кислый дифосфат  $LiGa(H_2P_2O_7)_2$  (при низком содержании  $Li_2O$  наряду с дифосфатом возможно выделение кислого трифосфата  $GaH_2P_3O_{10} \cdot H_2O$ ). При температурах от  $200$  до  $\sim 240^\circ$  образуются двойные трифосфаты: фаза переменного состава  $Li_xH_{2-x}GaP_3O_{10} \cdot H_2O$ , где  $x$  принимает значения от 0,2 до 1,0 ( $m = 2,5$  и  $5,0$ ) и двойной средней дифосфат  $Li_2GaP_3O_{10}$  ( $m = 7,5; 10,0$ ). Фаза  $Li_xH_{2-x}GaP_3O_{10} \cdot H_2O$  рентгенографически не отличима от кислого трифосфата галлия

формы I и является продуктом частичного замещения протонов в ионнообменнике  $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  на ионы лития, тогда как  $\text{Li}_2\text{GaP}_3\text{O}_{10}$  имеет индивидуальную рентгенограмму. Выше температуры  $270^\circ$  кристаллизуются высококонденсированные фосфаты: полифосфат  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  при низком содержании оксида лития и двойной полифосфат  $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$  (последний образуется при  $m = 5,0; 7,5; 10,0$  в области температур  $270-340, 300-350$  и  $370-450^\circ$  соответственно). При дальнейшем повышении температуры эта фаза переходит в полифосфат галлия  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  (рис.2).



Изучение данной системы осложнено тем, что помимо двойных фосфатов, содержащих галлий, в ней кристаллизуются также  $\text{NaPO}_3$  и крайне малорастворимая фаза  $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_4$ , что затрудняет выделение в индивидуальном состоянии двойных фосфатов натрия-галлия. Поэтому при изучении указанной системы мы ограничились отдельными экспериментами, в ходе которых было установлено образование двойного кислого дифосфата  $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$  в области температур  $150-200^\circ$  при  $m = 5,0$  и  $10,0$  и двойного среднего дифосфата  $\text{NaGaP}_2\text{O}_7$  в температурном интервале  $300-460^\circ$  при  $m = 10,0$ .



Характер взаимодействия компонентов в этой системе несколько иной, чем в системе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ . Здесь также образуются двойные ди-, три- и высококонденсированные фосфаты:  $\text{KGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{KGaP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KGaHP}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , но их состав, структура и интервалы кристаллизации отличаются от рассмотренных выше (рис.3). В частности, в данной системе образуется двойной кислый трифосфат постоянного состава  $\text{KGaHP}_3\text{O}_{10}$ , не изоморфный трифосфатам лития-галлия, выделяющийся в широком интервале температур.

Двойные высококонденсированные фосфаты с калием и литием имеют один и тот же элементарный состав, но соединение, содержащее калий, является циклооктафосфатом  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  тогда как в соединении  $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$  анион имеет цепочечное строение; область кристаллизации  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  несколько

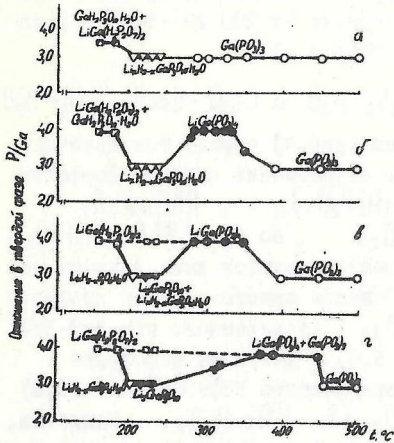


Рис.2. Состав соединений, кристаллизующихся в системе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  при отношении (m)  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 2,5(\text{a}); 5,0(\text{б}); 7,5(\text{в}); 10,0(\text{г})$ .

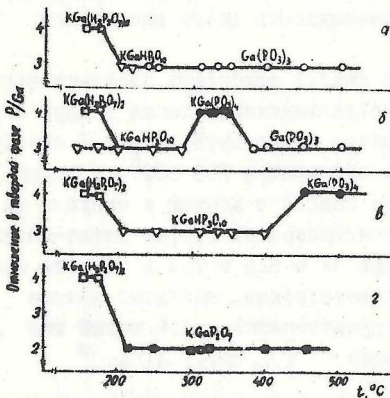


Рис.3. Состав соединений, кристаллизующихся в системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  при  $m = 2,5(\text{a}); 5,0(\text{б}); 7,5(\text{в}); 10,0(\text{г})$ .

уже, чем  $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$ .

Помимо двойного кислого дифосфата  $\text{KGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (не изоморфного соответствующим соединениям лития-галлия и натрия-галлия) выделен средний дифосфат  $\text{KGaP}_2\text{O}_7$ , кристаллизующийся в широком интервале температур от 200 до  $\sim 500^\circ$  в расплавах с высоким содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  (рис. 3).

Системы  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

В первой из указанных систем (рис. 4) образуются двойные фосфаты, по составу и строению аналогичные двойным фосфатам калия-галлия, а именно:  $\text{RbGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{RbGaP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{RbGaHP}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , но фаза  $\text{RbGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$  по-видимому метастабильна и кристаллизуется лишь в узком интервале температур  $160-170^\circ$ . Области кристаллизации двойного циклооктафосфата  $\text{Rb}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  (выделенного при  $340-380^\circ$  и отношении  $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3 = 5,0$ ) и двойного дифосфата  $\text{RbGaP}_2\text{O}_7$  (температура кристаллизации  $350-500^\circ$ ,  $m = 10,0$ ) несколько уже, чем  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  и  $\text{KGaP}_2\text{O}_7$ . Напротив, кислый трифосфат рубидия-галлия кристаллизуется при всех изученных соотношениях компонентов и в более широком интервале температур, чем кислый трифосфат калия-галлия (рис. 4). Помимо кристаллической разновидности  $\text{RbGaHP}_3\text{O}_{10}$ , изоморфной  $\text{KGaHP}_3\text{O}_{10}$  (обозначенной нами, как форма I) при температуре  $\geq 280^\circ$  выделена еще одна разновидность этого соединения (форма II).

Еще более стабилен двойной кислый трифосфат цезия-галлия  $\text{CsGaHP}_3\text{O}_{10}$  (рис. 5), кристаллизующийся также в двух формах в широком интервале температур и составов: форма I образуется преимущественно в области температур  $150-300^\circ$ , а форма II - выше  $300^\circ$ . Двойных дифосфатов галлия с цезием в системе не получено, а двойной высококонденсированный фосфат цезия-галлия  $\text{Cs}_3\text{Ga}(\text{PO}_3)_4$ , образующийся при  $m = 5,0$  и  $7,5$  в области температур  $340-380$  и  $360-430^\circ$  соответственно, согласно данным рентгеноструктурного анализа, представляет собой новый тип циклофосфатов - циклододекафосфат  $\text{Cs}_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ <sup>22</sup>

\* В области температур  $340-380^\circ$  ( $m = 5,0$ ) и  $360-430^\circ$  ( $m = 7,5$ ) при непродолжительном нагревании возможно выделение метастабильной в данных условиях фазы кристаллов  $\text{CsGaHP}_3\text{O}_{10}$ ; при длительности синтеза 15-20 дней кристаллизуется  $\text{Cs}_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$

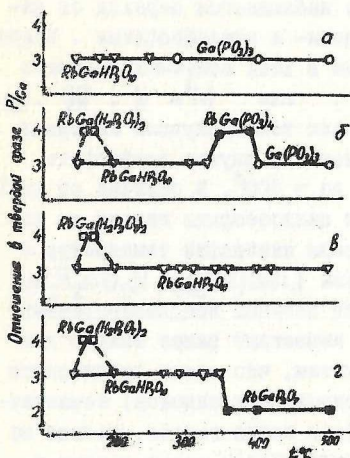


Рис.4. Состав соединений, кристаллизующихся в системе  $\text{Rb}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  при  $m = 2,5$ (а); 5,0(б); 7,5(в), 10,0(г)

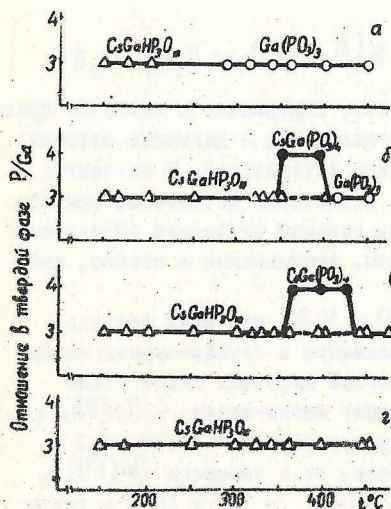


Рис.5. Состав соединений, кристаллизующихся в системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  при  $m = 2,5$ (а); 5,0(б), 7,5(в); 10,0(г)

Таким образом, в научных системах  $M_2O - Ga_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$  кристаллизуется большое число двойных фосфатов галлия и щелочных металлов, в которых степень конденсации аниона возрастает с повышением температуры: наблюдается переход от ди- к три- и высококонденсированным поли- и циклофосфатам. Наиболее стабильными двойными фосфатами в этих системах являются трифосфаты состава  $M^I Ga HP_3 O_{10}$ , где  $M^I = K, Rb, Cs$  причем при переходе от калия к цезию температурный интервал кристаллизации этих фаз расширяется и в случае трифосфата цезия-галлия простирается от 150 до  $\sim 500^\circ$ . В отличие от двойных олигофосфатов двойные поли- и циклофосфаты галлия со щелочными металлами образуются в узком интервале температур и составов. Из них наиболее стабильны  $LiGa(PO_3)_4$ ,  $K_2Ga_2P_8O_{24}$  и  $Cs_3Ga_3P_{12}O_{36}$ . Малоизученный тип двойных конденсированных фосфатов состава  $M^I M^{III}(PO_3)_4$ , известный ранее только для редкоземельных металлов, интересен тем, что здесь реализуются равнообразные формы высококонденсированных анионов: бесконечные полифосфатные цепи в полифосфате лития-галлия, кольца из восьми тетраэдров  $PO_4$  в циклооктафосфатах калия-галлия и рубидия-галлия и из двенадцати тетраэдров  $PO_4$  в циклодекафосфате цезия-галлия.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ $M_2O - Jn_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$

Результаты исследования систем, содержащих в качестве трехвалентного катиона индий, а одновалентных - щелочные металлы  $Li, Na, K, Rb, Cs$  представлены в таблице 2. В изученных системах кристаллизация двойных соединений начинается при соотношении  $M_2O/Jn_2O_3 \geq 5$ . При меньшем отношении образуются либо некристаллизующиеся расплавы, застывающие в стекло, либо выделяется  $Jn(PO_3)_3$ ,

В системе  $Li_2O - Jn_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$  при всех исследованных исходных отношениях компонентов в температурном интервале  $150-210^\circ$  выделен двойной кислый дифосфат лития-индия  $LiJn(H_2P_2O_7)_2$ . Полифосфат лития-индия  $LiJn(PO_3)_4$  кристаллизуется в области температур  $220-250^\circ$  при  $m = 5,0$  и  $360-405^\circ$  при  $m = 7,5$  (эта же фаза, но с примесью  $Jn(PO_3)_3$  выделяется при отношениях  $Li_2O/Jn_2O_3 = 7,5$  и  $10,0$  в температурном интервале  $240-320$  и  $240-330^\circ$  соответственно).

Из расплавов, содержащих оксид натрия в низкотемператур-

ной области (150–205°) при исходном отношении  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Jn}_2\text{O}_3 = 5,0$  и  $10,0$  кристаллизуется двойной кислый дифосфат натрия-индия  $\text{NaJn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . В системе выделен также двойной средний дифосфат  $\text{NaJnP}_2\text{O}_7$  при  $m = 10,0$  в температурном интервале 220–450°.

В системах, содержащих оксиды калия и рубидия, получены двойные дифосфаты калия-индия  $\text{KJn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$  и  $\text{KJnP}_2\text{O}_7$ , кислый трифосфат рубидия-индия  $\text{RbJnHP}_3\text{O}_{10}$ , а также средний дифосфат рубидия-индия  $\text{RbJnP}_2\text{O}_7$ , кристаллизующийся почти во всем изученном температурном интервале при отношениях  $\text{Rb}_2\text{O}/\text{Jn}_2\text{O}_3 = 7,5$  и  $10,0$ .

В системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Jn}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  в широком интервале составов и температур кристаллизуется двойной кислый трифосфат цезия-индия  $\text{CsJnHP}_3\text{O}_{10}$  (табл.2).

Таблица 2

Состав и оптимальные условия образования двойных конденсированных фосфатов индия со щелочными металлами в растворах – расплавах полифосфорных кислот

Состав синтезированных соединений	Температура синтеза, °C	Мол. отношения исходных компонентов $\text{M}_2\text{O}/\text{Jn}_2\text{O}_3$
$\text{LiJn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$	150–210	5,0; 7,5; 10,0
$\text{LiJnP}(\text{O}_3)_4$	{ 230–250 360–405	{ 5,0 7,5
$\text{NaJn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$	150–205	5,0; 10,0
$\text{NaJnP}_2\text{O}_7$	220–450	10,0
$\text{KJn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$	150–200	5,0; 7,5; 10,0
$\text{KJnP}_2\text{O}_7$	{ 200–450 200–400	{ 7,5 10,0
$\text{RbJnHP}_3\text{O}_{10}$	150–300	5,0
$\text{RbJnP}_2\text{O}_7$	150–600	7,5; 10,0
$\text{CsJnHP}_3\text{O}_{10}$	{ 150–320 150–400	{ 5,0; 10,0 7,5
$\text{CsJnP}_2\text{O}_7$	350–450	10,0

Двойной средний дифосфат цезия-индия  $CsInP_2O_7$  выделен в интервале температур 350–450° при  $m = 10,0$ .

Все полученные двойные фосфаты индия изоморфны соответствующим соединениям галлия. По сравнению с галлием, индий в меньшей степени склонен образовывать двойные конденсированные фосфаты – их кристаллизация требует значительного избытка оксида щелочного металла и протекает в узком температурном интервале. Наиболее стабильным двойным соединением индия со щелочными металлами является кислый трифосфат  $M^I M^{III} HP_3O_{10}$ , но в отличие от галлия индий образует соединение данного типа только в комбинации с рубидием и цезием.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Двойные кислые дифосфаты и трифосфаты растворимы в кислотах и щелочах. Двойные дифосфаты  $M^I M^{III} P_2O_7$  трудно растворимы в кислотах, а высококонденсированные поли- и циклофосфаты либо трудно-, либо нерастворимы в кислотах, но разлагаются щелочами.

Все вещества получены в кристаллическом состоянии, а многие соединения – в виде монокристаллов.

Ниже приведены результаты исследования выделенных соединений хроматографическим, рентгенофазовым и термогравиметрическим методами анализа (для соединений, изученных Х.К.Паликиной рентгеноструктурным методом, приводятся структурные характеристики).

#### Фосфаты галлия и индия

Выделенные нами фосфаты галлия и индия представлены в табл.3.

Как уже отмечалось, кислый трифосфат  $GaH_2P_3O_{10}$  кристаллизуется в двух формах, изоструктурных разновидностях I и II кислых трифосфатов  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Cr$ .

При нагревании до 550–600° обе разновидности  $GaH_2P_3O_{10}$  конденсируются и образуют  $Ga(PO_3)_3$  – полифосфат формы С, также изоморфный полифосфатам  $Al$ ,  $Fe$  и  $Cr$ . Однако в отличие от этих металлов, для которых получено пять разновидностей  $M(PO_3)_3$ , для галлия и индия характерна только одна разновидность – С, образующаяся как в расплавах полифосфорных кислот,



Таблица 3

## Синтезированные соединения

$M^I M^II (H_2P_2O_7)_2$	$M^I M^II P_2O_7$	$MH_2P_3O_{10}$	$M^I M^II HP_3O_{10}$	$M^I M^II P_3O_{10}$	$M^I M^II (PO_3)_4$	$M(PO_3)_3$
$LiGa(H_2P_2O_7)_2$	$LiGaP_2O_7$	$GaH_2P_3O_{10} \cdot H_2O$	$Li_x H_{2-x} Ga P_3 O_{10} \cdot H_2O$	$Li_2 Ga P_3 O_{10}$	$LiGa(PO_3)_4$	$Ga(PO_3)_3$
$NaGa(H_2P_2O_7)_2$	$NaGaP_2O_7$	(форма I)	$\cdot (1 - 1.5) H_2O$		$NaGaP_4O_{12}$	
$KGa(H_2P_2O_7)_2$	$KGaP_2O_7$	$GaH_2P_3O_{10}$	$KGaHP_3O_{10}$		$K_2Ga_2P_8O_{24}$	
$RbGa(H_2P_2O_7)_2$	$RbGaP_2O_7$	(форма II)	$RbGaHP_3O_{10} \cdot I$		$Rb_2Ga_2P_8O_{24}$	
$RbGa(H_2P_2O_7)_2$	$RbGaP_2O_7$		$RbGaHP_3O_{10} \cdot II$		$Cs_3Ga_3P_{12}O_{96}$	
			$CsGaHP_3O_{10} \cdot I$			
			$CsGaHP_3O_{10} \cdot II$			
$LiJn(H_2P_2O_7)_2$	$LiJnP_2O_7$		$RbJnHP_3O_{10}$		$LiJn(PO_3)_4$	$Jn(PO_3)_3$
$NaJn(H_2P_2O_7)_2$	$KJnP_2O_7$		$CsJnHP_3O_{10}$		$NaJnP_4O_{12}$	
$KJn(H_2P_2O_7)_2$	$RbJnP_2O_7$					
	$CsJnP_2O_7$					

так и при твердофазовых реакциях.

При нагревании до  $\sim 900^\circ$   $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  начинает отщеплять  $\text{P}_2\text{O}_5$ , переходя в  $\text{GaPO}_4$  - кристобалит.  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  отщепляет  $\text{P}_2\text{O}_5$  - с образованием ортофосфата индия - выше  $1000^\circ$ .

Двойные конденсированные фосфаты галлия и индия  
со щелочными металлами

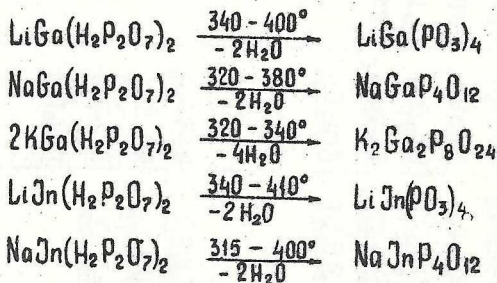
Выделенные двойные дифосфаты  $\text{KGaP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{RbGaP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KInP}_2\text{O}_7$  и  $\text{RbInP}_2\text{O}_7$  вместе с дифосфатами других легких трехвалентных металлов  $\text{KAlP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KFeP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KCrP}_2\text{O}_7$  образуют большую группу изоструктурных соединений.

Двойные дифосфаты галлия  $\text{NaGaP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KFeP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{RbGaP}_2\text{O}_7$  плавятся конгруэнтно, соответственно при  $920^\circ$ ,  $930^\circ$  и  $890^\circ$ .  $\text{KInP}_2\text{O}_7$  и  $\text{RbInP}_2\text{O}_7$  плавятся при более высоких температурах (выше  $1000-1100^\circ$ ).

Двойные кислые дифосфаты  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$  - это новый тип конденсированных фосфатов, ранее неизвестный для трехвалентных металлов. Получены три группы изоморфных соединений этого типа:

1.  $\text{LiGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 - \text{LiIn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ;
2.  $\text{NaGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 - \text{NaIn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ;
3.  $\text{KGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 - \text{KIn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 - \text{RbGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

Двойные кислые дифосфаты интересны тем, что благодаря наличию в них протонов они способны к дальнейшей конденсации с образованием двойных высококонденсированных поли- и циклофосфатов:

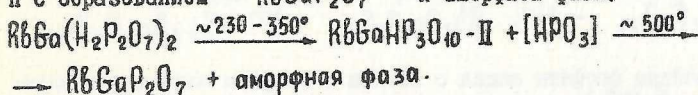


Указанные реакции являются удобным способом получения фосфатов типа  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_4$ , в частности, таким путем получены циклотетрафосфаты  $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{NaInP}_4\text{O}_{12}$ .

кристаллизация которых из расплавов полифосфорных кислот основана соосаждением полифосфатов натрия.

Методом хроматографии на бумаге и ИК спектроскопии установлено, что двойные фосфаты  $\text{NaGa}(\text{PO}_3)_4$  и  $\text{NaIn}(\text{PO}_3)_4$  представляют собой циклотетрафосфаты состава  $\text{NaM}^{\text{III}}\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

На термогравиметрической диаграмме двойного оксидофосфата рубидия-галлия имеется эндотермический эффект при  $\sim 230-350^\circ$ , отвечающий частичной дегидратации  $\text{RbGa}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$  с образованием  $\text{RbGaHP}_3\text{O}_{10}$  - II; второй эндотермический эффект при температуре  $\sim 500^\circ$  соответствует разложению  $\text{RbGaHP}_3\text{O}_{10}$  - II с образованием  $\text{RbGaP}_2\text{O}_7$  и аморфной фазы.



Среди двойных поли- и циклофосфатов галлия и индия состава  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_4$  (этот тип соединений также описан впервые для легких трехвалентных металлов) методом рентгеноструктурного анализа обнаружены цепочечные полифосфаты  $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$  и изоморфный ему  $\text{LiIn}(\text{PO}_3)_4$ , изоморфные циклооктафосфаты  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  и  $\text{Rb}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  и циклододекафосфат  $\text{Cs}_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ .

В соединениях  $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$  и  $\text{LiIn}(\text{PO}_3)_4$  анион имеет форму цепи с периодом идентичности 4 тетраэдра, 2 цепочки на элементарную ячейку. Октаэдры  $\text{GaO}_6$  и тетраэдры  $\text{LiO}_4$ , чередуясь друг с другом, образуют катионные цепи, объединенные с четырьмя полифосфатными цепями. Кристаллы ромбической сингонии, пространственная группа  $\text{Pbn}$ ,  $a = 8,244(2)$ ;  $b = 9,044(2)$ ;  $c = 12,540(2)\text{Å}$ ;  $Z = 4$ ;  $V = 935\text{Å}^3$ .

Кристаллы  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  и  $\text{Rb}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , относящиеся к моноклинной сингонии, содержат анион в виде колец из восьми тетраэдров  $\text{PO}_4$ , расположенных таким образом, что все атомы фосфора одного цикла лежат примерно в одной плоскости. Внутри кольца имеется полость диаметром  $\sim 3,3\text{Å}$ . Катионный мотив представлен чередующимися октаэдрами  $\text{GaO}_6$  и  $\text{KO}_6$ , которые делят атомы кислорода с двумя октафосфатными кольцами. Пространственная группа  $A2/m$ . Параметры решетки  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ ,  $a = 5,138(3)$ ,  $b = 12,290(5)$ ,  $c = 16,802(13)\text{Å}$ ,  $\beta = 101,04(5)$ ,  $Z = 2$ ;  $V = 1041,2\text{Å}^3$ .

$\text{Cs}_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$  изоморфен  $\text{Cs}_3\text{V}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ , синтези-

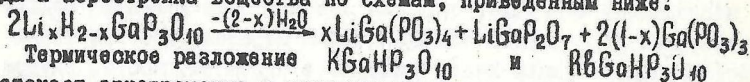
рованному недавно А.В.Лавровым; это соединение относится к числу очень редких в химии конденсированных фосфатов соединений, содержащих анион в виде колец из 12 тетраэдров  $PO_4$ . Атомы  $M^{III}$  располагаются внутри кольца. Циклододекафосфат цезия-галлия кристаллизуется в кубической сингонии, пр.гр.  $Ra3$ . Параметр элементарной ячейки  $a = 14,374 \text{ \AA}$ ;  $V = 2969,8 \text{ \AA}^3$   $Z = 12$ ,  $d = 3,43 \text{ г/см}^3$ .

Все синтезированные двойные фосфаты состава  $MGa(PO_3)_4$  плавятся incongruently с выделением  $Ga(PO_3)_3$  соответственно при температурах:  $LiGa(PO_3)_4 - 655$ ,  $NaGaP_4O_{12} - 700$ ,  $K_2Ga_2P_8O_{24} - 710$ ,  $Rb_2Ga_2P_8O_{24} - 700$ ,  $Cs_3Ga_3P_{12}O_{36} - 780^\circ$ .

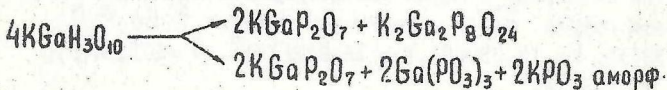
Двойные фосфаты индия с литием и натрием плавятся с выделением  $In(PO_3)_3$  при следующих температурах:  $LiIn(PO_3)_4 \sim 700$  и  $NaInP_4O_{12} \sim 650^\circ$ .

Двойные кислые трифосфаты образуют три группы изоморфных соединений; наиболее обширная группа - I включает соединения галлия и индия с калием, рубидием и цезием:  $KGaHP_3O_{10} - RbGaHP_3O_{10} (I) - CsGaHP_3O_{10} (I) - RbInHP_3O_{10} - CsInHP_3O_{10}$ . К этому же типу относятся описанные в литературе  $KAlHP_3O_{10}$  и  $NH_4AlHP_3O_{10}$ . Вторую группу составляют  $RbGaHP_3O_{10} (II)$  и  $CsGaHP_3O_{10} (II)$ , кристаллизующиеся при более высоких температурах ( $300-500^\circ$ ). К третьей группе относятся трифосфаты лития-галлия переменного состава  $Li_xH_{2-x}GaP_3O_{10} \cdot nH_2O$  на основе структуры ионообменного соединения  $GaH_2P_3O_{10} \cdot nH_2O$ .

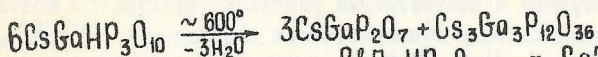
Все полученные двойные кислые трифосфаты термически стабильны примерно до  $500^\circ$ . В интервале  $500-600^\circ$  происходит отщепление воды и перестройка вещества по схемам, приведенным ниже:



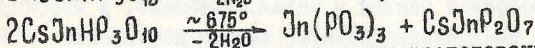
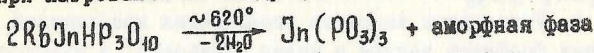
Термическое разложение  $KGaHP_3O_{10}$  и  $RbGaHP_3O_{10}$  протекает одновременно в двух направлениях - либо с образованием двойных ди- и циклооктафосфата, либо смеси дифосфата и полифосфатов  $Ga(PO_3)_3$  и  $MP_2O_7$ ; например:



При нагревании до  $600^\circ$   $CsGaHP_3O_{10}$  образует смесь дифосфата и циклододекафосфата:



Двойные кислые трифосфаты  $\text{RbJnHP}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{CsJnHP}_3\text{O}_{10}$  разлагаются при нагревании по следующим схемам:



Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что химия конденсированных фосфатов галлия и индия чрезвычайно богата различными типами соединений как олигомерного, так и высокомолекулярного строения.

Сопоставление данных, полученных для вышеназванных элементов, свидетельствует о том, что при увеличении ионного радиуса катиона уменьшается разнообразие образующихся двойных фосфатов. Эта тенденция сохраняется и при переходе к более крупным катионам РЗЭ, которые образуют двойные фосфаты только двух типов: три- и метафосфаты.

Синтезированные нами соединения, помимо теоретического интереса, по всей вероятности, должны найти и практическое применение, поскольку они обладают рядом ценных свойств, таких как ионообменные свойства, термическая и химическая устойчивость и др.

## В В О Д Ы

1. На основании изучения взаимодействия в системах типа  $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O} - \text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  в области температур 150–500° впервые синтезированы двойные конденсированные фосфаты галлия и индия со щелочными металлами следующих типов: дифосфаты  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ , трифосфаты  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Li}_2\text{GaP}_3\text{O}_{10}$ , полифосфаты  $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$  и  $\text{LiJn}(\text{PO}_3)_4$ , циклооктафосфаты  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  и  $\text{Rb}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , циклододекафосфат  $\text{Cs}_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ .

2. Исследование выделенных соединений методом рентгенофазового анализа выявило изоморфизм фосфатов галлия и индия; наличие рядов изоморфных соединений, содержащих различные щелочные металлы, например,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ , где  $\text{M}^{\text{I}} - \text{K, Rb}$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_3\text{O}_{10}$  где  $\text{M}^{\text{I}} - \text{K, Rb, Cs}$  и др., а также полиморфизм  $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{RbGaHP}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{CsGaHP}_3\text{O}_{10}$ .

3. Методом хроматографии на бумаге установлены формы конденсированных анионов во всех выделенных соединениях. Полученные

данные согласуются с результатами рентгеноструктурного исследования выращенных нами монокристаллов полифосфата  $\text{LiGa}(\text{PO}_3)_4$  циклооктафосфата  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , циклододекафосфата  $\text{Cs}_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ .

4. Установлен характер термических превращений конденсированных фосфатов галлия и индия. Показано, в частности, что термическая конденсация двойных кислых дифосфатов  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$  в ряде случаев ведет к образованию двойных поли- и циклофосфатов  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_4$ . Этим методом получены циклотетрафосфаты  $\text{NaGaP}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{NaInP}_4\text{O}_{12}$ , не выделяющиеся из расплавов полифосфорных кислот.

5. Установлено, что при нагревании оксида галлия с фосфорной кислотой в интервале температур  $145-220^\circ$  образуется  $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  в двух модификациях (I и II), а выше  $225^\circ$  кристаллизуется полифосфат галлия  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  формы C. Определена растворимость выделенных соединений в полифосфорных кислотах.

В системах, содержащих оксид индия при температурах ниже  $195^\circ$  получены вязкие некристаллизующиеся расплавы, а при более высоких температурах — полифосфат индия  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  формы C.

6. Показано, что  $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  (форма I) обратимо обменивает два протона на щелочной металл и может использоваться, как неорганический ионообменник. Разработана методика получения ионообменной формы кислого трифосфата галлия.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Чудинова Н.Н., Авалиани М.А., Гузеева Л.С. Исследование взаимодействия окиси галлия с фосфорной кислотой при  $100-500^\circ\text{C}$ . Изв.АН СССР, ж.неорган.материалы, 1977, т.13, № 12, с.2229-2233.
2. Чудинова Н.Н., Тананаев И.В., Авалиани М.А. Синтез двойных полифосфатов галлия-калия в расплавах полифосфорных кислот. Изв.АН СССР, ж.неорган.материалы, 1977, т.13, № 12, с.2234-2235.
3. Авалиани М.А., Чудинова Н.Н. Исследование системы  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3$  (M — Na, K). Материалы II Грузинской республ.конф.молодых химиков, Кутаиси, 1978, с.192.

4. Исследование взаимодействия в системе  $K_2O - Ga_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$  при 150-500°C. Изв.АН СССР, ж.неорганич. материалы, 1978, т.14, № II, с.2054-2060.
5. Chudinova N.N., Vinogradova N.V., Balagina G.M., Avaliani M.A. The preparation and properties of complex alkali and three valence metals condensed phosphates. International Symposium on Phosphorus Chemistry sponsored by International Union of Pure and Applied Chemistry. Halle, 1979 (Bound of Abstracts).
6. Чудинова Н.Н., Авалиани М.А., Тананаев И.В. О некоторых конденсированных фосфатах галлия. Изв.АН ГССР, сер.химическая, 1979, т.5, № 4, с.373-375.
7. Авалиани М.А., Чудинова Н.Н., Тананаев И.В. Синтез конденсированных фосфатов индия в расплавах полифосфорных кислот. Изв.АН СССР, ж.неорганич. материалы, 1979, т.15, № 9, с.1688-1689.
8. Чудинова Н.Н., Авалиани М.А., Гузеева Л.С., Тананаев И.В. Синтез двойных конденсированных фосфатов галлия и щелочных металлов. Изв.АН СССР, ж.неорганич. материалы, 1979, т.15, № 12, с.2176-2179.
9. Авалиани М.А., Чудинова Н.Н., Тананаев И.В. Синтез и исследование конденсированных фосфатов лития-галлия и лития-индия. Изв.АН ГССР, сер.хим., 1981, т.7, № 2, с.103-110.
10. Чудинова Н.Н., Виноградова Н.В., Балагина Г.М., Авалиани М.А., Гузеева Л.С. Синтез и исследование конденсированных фосфатов трехвалентных и щелочных металлов. Тез.докл. У Всесоюз.конф. "Физико-химические исследования фосфатов", Л., 1981, с.425.

ავადიანი მარნეუპოლის ახლოების ასუნი

მალაქიანი და მარნეუპოლის პროვინციის  
განმარტების სინოდი და მარნეუპოლის

Печ. лист 1,5

УЭ 00788.

Тираж 150.

Заказ 1400

---

Издательство "Мецниереба", Тбилиси, 380060, ул. Кутузова 19  
Типография АН Груз. ССР, Тбилиси, 380060, ул. Кутузова, 19