

13.30

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

На правах рукописи
УДК 546.65(171.7+181.7+226.7)

КОПЬЕВА МАРИЯ АЛЕКСЕЕВНА

СУЛЬФИМИДАТЫ И СУЛЬФИМИДАТОФОСФИМАТЫ ЛАНТАНИДОВ

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 1984

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР.

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ: доктор химических наук, старший научный сотрудник И.А. Розанов

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Э.Н. Береснев

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук, профессор Л.Н. Комиссарова

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Б.В. Левин

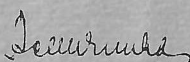
ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева

Защита состоится " _____ " _____ 1984 года в 10 часов на заседании Специализированного совета К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР по адресу: П17071, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1984 г

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук



И.Ф. АЛЕНЧИКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Среди неорганических альтернатных гетероциклических систем, которые являются лигандами в водной среде, известны три типа анионов: метафосфаты, метафосфиматы и сульфимидаты. Первые два типа анионов достаточно подробно изучены, и их соединения с различными металлами уже нашли применение (люминесцентные и лазерные материалы, высокотемпературные связующие, пролонгированные удобрения и т.д.).

Трисульфимид $H_3N_3S_3O_6$ впервые получен еще в конце прошлого века, но сведения о сульфимидатах имеются лишь в нескольких работах. В них сообщается о синтезе три-, тетра- и гексасульфимидатов некоторых одно- и двухвалентных металлов, строении трисульфимидата серебра, гидролитической устойчивости циклов, характере разложения при нагревании трисульфимидатов лития, натрия, калия, аммония и серебра в атмосфере азота. Известно, что в трисульфимидате серебра металл связан с лигандом через атомы азота. В литературе, однако, не обнаружено сведений об условиях образования сульфимидатов трехвалентных металлов, в частности, лантанидов, неизвестны способы координации лигандов с другими металлами (через атомы азота или кислорода), отсутствуют данные о закономерностях деструкции аниона при нагревании. Выяснение этих и других вопросов химии и строения указанных анионов, несомненно, представляет научный и практический интерес.

До настоящей работы неальтернатные гетероциклические анионы, содержащие атомы азота, фосфора и серы, не были известны. Синтез и исследование соединений с одним из таких анионов - дисульфимидатомонофосфиматом (сульфимидатофосфиматом) - делают возможным более глубокое сравнение шестичленных гетероциклических лигандов - триметафосфимата и трисульфимидата.

Особый интерес представляет исследование соединений лантанидов с этими циклическими лигандами, поскольку можно проследить закономерности образования, изменения состава и свойств соединений ряда близких по природе ионов. Кроме того, соединения лантанидов еще недостаточно находят применение в различных областях техники.

Цель работы. Синтез и исследование свойств и строения три- и тетрасульфимидатов лантанидов. Разработка методики синтеза исходных солей нового неальтернатного гетероциклического лиганда-

сульфимидатофосфимата, изучение его строения и свойств. Исследование условий получения сульфимидатофосфиматов лантанидов и их термических превращений.

Научная новизна. Впервые синтезированы три- и тетрасульфимидаты лантанидов, установлено их строение и характер превращения при нагревании. Впервые получены и охарактеризованы соединения, содержащие неальтернантный гетероциклический лиганд - сульфимидатофосфимат.

Практическое значение работы состоит в том, что ее результаты являются основой методики синтеза три- и тетрасульфимидатов лантанидов. Кристаллы трисульфимидата эрбия проявляют нелинейный оптический эффект и могут быть использованы в качестве преобразователей лазерного излучения. Заложены основы химии нового неальтернантного гетероциклического лиганда - сульфимидатофосфимата. Усовершенствована методика хроматографирования в применении к идентификации три- и тетрасульфимидатов и продуктов их термического разложения.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на У Всесоюзной конференции "Физико-химическое исследование фосфатов" (Ленинград, 1981 г.), на XIV Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений (Иваново, 1981 г.), на III Всесоюзном совещании по кристаллохимии неорганических и комплексных соединений (Новосибирск, 1983 г.), на ежегодных конференциях ИОНХ АН СССР (1981, 1983 г.г.).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в четырех научных статьях и тезисах трех Всесоюзных конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения. Она изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 27 таблиц, 52 рисунка. Библиография включает 110 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава - обзор литературы. В нем рассмотрены условия синтеза хлорангидридов (фосфонитрилхлоридов, сульфофосфонитрилхлоридов и сульфанурхлорида), их строение и близкие по механизму реакции аминолитиза и гидролизиса, последние из которых могут быть использованы для получения циклических лигандов. Дана краткая физико-химическая характеристика лантанидов, условий синтеза, свойств и строения метафосфиматов некоторых одновалентных метал-

лов и лантанидов. Приведены имеющиеся в литературе сведения о сульфимидах различных металлов. На основании литературных данных сделано предположение о возможности получения три- и тетра- сульфимидатов лантанидов и соединений с новым лигандом $\text{HN}_3\text{PS}_2\text{O}_6^-$.

Вторая глава содержит методики синтеза исходных веществ: три- и тетрасульфимидатов серебра, дисульфифосфонитрилхлорида, методики химического анализа исходных и полученных соединений.

Подробно описан модифицированный метод хроматографии на бумаге, используемый для идентификации полученных соединений и продуктов их разложения при нагревании.

Кратко описаны инструментальные методы исследования полученных соединений. ИК спектры поглощения записывали на спектрофотометре UR-20 в области $400-400\text{ см}^{-1}$. Термогравиметрические записывали на пирометре, созданном в ИОНХ АН СССР. Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование проводили с помощью приборов рН-метр ОР-201/2 и ОК-102 (Венгрия), соответственно. Рентгенофазовый анализ выполнен на приборе ДРОН-1,0 (Cu K_α -излучение, Ni-фильтр).

Кристаллографические данные определялись фотометодом и уточнялись на четырехкружковом автоматическом дифрактометре "Синтакс P2₁" (излучение Mo K_α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование).

Исследование эффекта преобразования частоты лазерного излучения проводилось с использованием лазера на кристаллах иттриево-алюминиевого граната с неодимом, работающего в режиме модулируемой добротности. Регистрация проводилась с помощью стандартных приемников ФУ-39А.

Третья глава посвящена обсуждению результатов.

ТРИСУЛЬФИМИДАТЫ ЛАНТАНИДОВ

Для получения соединений лантанидов использовалась реакция:



После отделения хлорида серебра раствор имеет почти нейтральную реакцию, $\text{pH}=6$.

Предварительно проведенный расчет константы диссоциации три-сульфимида ($K_3=5,0 \cdot 10^{-5}$) и распределения анионных форм $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_6^{3-}$ и $\text{HN}_3\text{S}_3\text{O}_6^-$ в зависимости от рН раствора показал, что в нейтральном растворе протонированная форма аниона практически отсутствует (рис.1). Поэтому при упаривании раствора, содержащего ионы Ln и

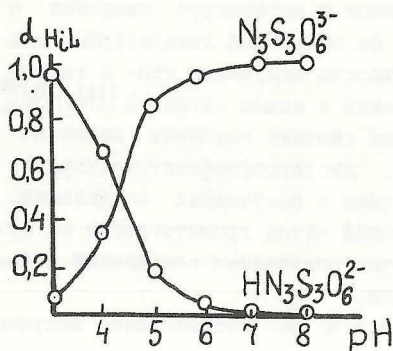


Рис. I Распределение анионных форм H_iL ($i=0;I$) в зависимости от pH раствора

$N_3S_3O_6^{3-}$ в отношении 1:1, должны осаждаться средние соли. Растворы упаривали при комнатной температуре.

Записаны дифрактограммы всех выпавших кристаллических осадков. Из сравнения дифрактограмм следует, что соединения по ряду лантанидов подразделяются на две изоструктурные группы. Состав синтезированных соединений приведен в табл. I. Хроматографический анализ соединений лантана, неодима, эрбия и лютеция подтвердил, что в полученных соединениях присутствует только один анион - трисульфимидат.

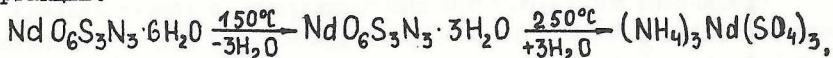
Таблица I
Состав трисульфимидатов лантанидов

Состав соединений	Найдено, %			Вычислено, %		
	Ln	S	N	Ln	S	N
$LaO_6S_3N_3 \cdot 6H_2O$	28,7	19,7	-	28,9	20,0	-
$NdO_6S_3N_3 \cdot 6H_2O$ ж)	29,3	19,6	8,2	29,6	19,7	8,6
$EuO_6S_3N_3 \cdot 6H_2O$ ж)	-	-	-	-	-	-
$GdO_6S_3N_3 \cdot 6H_2O$ ж)	-	-	-	-	-	-
$HoO_6S_3N_3 \cdot 6H_2O$	32,8	18,7	-	32,8	19,0	-
$ErO_6S_3N_3 \cdot 7H_2O$ ж)	31,3	18,2	7,6	31,6	18,2	8,0
$TmO_6S_3N_3 \cdot 7H_2O$ ж)	-	-	-	-	-	-
$YbO_6S_3N_3 \cdot 7H_2O$ ж)	-	-	-	-	-	-
$LuO_6S_3N_3 \cdot 7H_2O$	32,6	17,8	7,5	32,7	18,0	7,9

ж) Состав приводится на основании данных РФА.

Разложение при нагревании трисульфимидатов лантанидов наиболее детально было изучено на примере соединения $\text{NdO}_6\text{S}_3\text{N}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Как показал термогравиметрический (скорость нагрева 15–20 град/мин) и хроматографический анализ, соединение не разлагается до 200°C. Выше 200°C удаляется часть молекул воды, и начинает удаляться аммиак. В интервале температур от 250 до 350°C в продуктах разложения присутствуют различные ионы: аммоний, неразложившийся трисульфимидат, сульфат, имидодисульфат $\text{HN}(\text{SO}_3)_2^-$ и сульфамидомоносульфонат $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_3^-$. При температуре выше 300°C процесс удаления аммиака становится более интенсивным, и снижается отношение S : Nd в образце. При 400°C в продуктах разложения присутствует только один анион SO_4^{2-} , и еще обнаруживаются ионы аммония. Конечным продуктом нагревания является сульфат неодима, который образуется при 500°C.

Если проводить выдерживание при указанных выше температурах до постоянного веса, то процессы разложения соединения проходят более глубоко, чем при записи термогравиграммы. Зависимость изменения массы образца от температуры (рис.2) имеет минимум при 250°C, что объясняется образованием соединения $(\text{NH}_4)_3\text{Nd}(\text{SO}_4)_3$ по реакции:



которое превращается в сульфат неодима при 400°C.

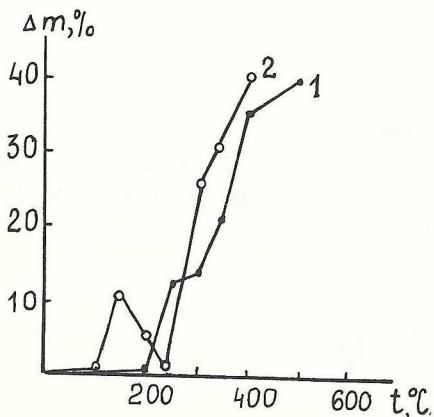
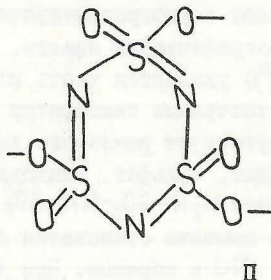
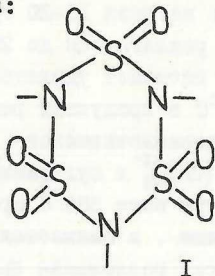


Рис.2 Зависимость изменения массы образцов от температуры: при записи термогравиграммы (1) и выдержанных до постоянного веса при данной температуре (2)

Рентгеноструктурный анализ выращенных монокристаллов соединения $\text{NdO}_6\text{S}_3\text{N}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показал, что из двух таутомерных форм лиганда:



в трисульфимидате неодима реализуется "сульфазеновая" форма (II), так как связь иона неодима с трисульфимидатом осуществляется через атомы кислорода.

Усилением π -связывания между атомами N и S в цикле ("сульфазеновая" форма) объясняется смещение полосы колебаний фрагмента S-N-S. На ИК спектре $\text{Ag}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ("сульфазеновая" форма) эта полоса проявляется при 800 см^{-1} , на ИК спектре $\text{NdO}_6\text{S}_3\text{N}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 860 см^{-1} .

Соединение $\text{NdO}_6\text{S}_3\text{N}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр.гр. $R\bar{3}m$, $a = b = 10,514 \text{ \AA}$, $c = 19,987 \text{ \AA}$, $Z = 6$. Основной структурной группой в кристаллах трисульфимидата неодима является нейтральный комплекс $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{O}_6\text{S}_3\text{N}_3]$, строение которого представлено на рис.3. Комплексы связаны между собой водородными связями.

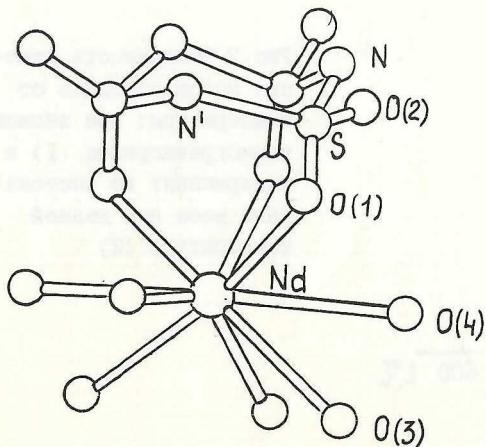


Рис.3 Строение комплекса $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{O}_6\text{S}_3\text{N}_3]$

Атом неодима окружен девятью атомами кислорода, из них шесть принадлежат молекулам воды и три лиганду. Расстояния Nd-O (H₂O) и Nd-O равны 2,48 Å. Координационный полиэдр атома неодима представляет собой несколько искаженную тригранецентрированную тригональную призму.

Трисульфимидат имеет конформацию "кресло" и играет роль тридентатно-концевого лиганда. Расстояния S-N равны 1,58-1,60 Å.

Определены параметры элементарной ячейки для ErO₆S₃N₃·7H₂O: a = b = 7,81 Å, c = 46,5 Å. Это соединение в трисульфимидаты тулия, иттербия и лютеция кристаллизуются также в гексагональной сингонии, но их элементарная ячейка не имеет центра симметрии. Этот факт установлен по наличию у кристаллов трисульфимидата эрбия пьезоэлектрического эффекта и нелинейного оптического эффекта.

ТЕТРАСУЛЬФИМИДАТЫ ЛАНТАНИДОВ

Известно, что тетрасульфимид является слабой кислотой по последней ступени диссоциации. В то же время прочность комплексов ионов лантанидов с тетрасульфимидатом неизвестна. Поэтому априори трудно судить о направлении реакции в водной среде между хлоридом лантанида и тетрасульфимидатом серебра, взятых в мольном отношении 4:3. Если комплекс, образованный тетрасульфимидатом и лантанидом, слабый, то в растворе будут преобладать процессы, связанные с протонированием тетрасульфимидата, и, соответственно, образованием гидроксогрупп. Если прочность комплекса достаточно высока, то возможно образование средней соли. Для ответа на эти вопросы необходимо было исследовать реакцию:



После отделения хлорида серебра раствор имеет нейтральную реакцию. Из концентрированного раствора сначала выпадает небольшое количество кристаллов, и затем кристаллизуется вся масса. Дифрактограммы первых кристаллов и остальной кристаллической массы различны. По данным химического анализа состав первоначально выпавших кристаллов соединений неодима и иттербия соответствует формулам: NdH₈O₈S₄N₄·8H₂O и YbH₈O₈S₄N₄·5H₂O.

Найдено, %: Nd - 24,2; S - 21,5; N - 6,8.
Для NdH₈O₈S₄N₄·8H₂O вычислено, %: Nd - 24,0; S - 21,3; N - 7,0.

Найдено, %: Yb - 29,8; S - 21,9; N - 6,9.
Для YbH₈O₈S₄N₄·5H₂O вычислено, %: Yb - 30,0; S - 22,2; N - 7,3.

По ряду лантанидов кислые соли, полученные по реакции (I) подразделяются на две изоструктурные группы: La-Nd и Sm - Lu (табл.2).

Таблица 2

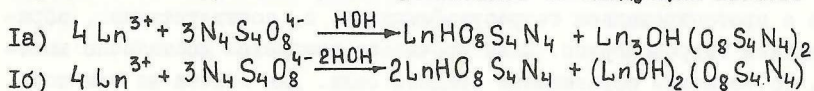
Состав кислых тетрасульфимидатов лантанидов, полученных по реакции (I) ж)

Состав соединений	
$\text{LaNO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{SmNO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{NdNO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{EuNO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	$\text{GdNO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	$\text{HoNO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	$\text{ErNO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	$\text{YbNO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	$\text{LuNO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

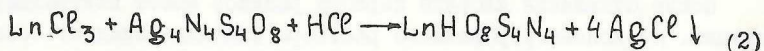
ж)

Состав соединений, помимо упомянутых в тексте, установлен на основании РФА.

Образование кислых солей из эквимольных смесей указывает на возможность образования и основных солей. Следовательно, при упаривании раствора, содержащего ионы Ln^{3+} и $\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_8^{4-}$ в отношении 4:3, образование соединений может происходить по следующим схемам:



После выяснения закономерностей образования кислых и основных солей по реакции (I) для получения кислых солей была разработана другая реакция:



Согласно химическому и рентгенофазовому анализу, кристаллы полученные при упаривании растворов после отделения хлорида серебра, имеют состав, представленный в табл.3, и образуют три изоструктурные группы: La - Nd, Sm - Gd, Tb - Lu.

Структуры кислых тетрасульфимидатов одного и того же лантанида, полученных по реакции (I) и (2), различны. Эти соединения содержат также и разное количество молей воды.

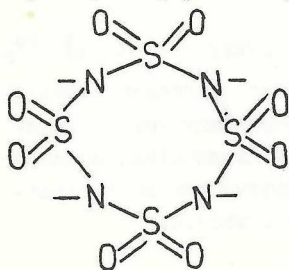
Таблица 3

Состав кислых тетрасульфимидатов лантанидов, полученных по реакции (2)

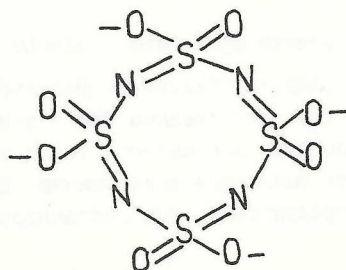
Состав соединений	Найдено, %			Вычислено, %		
	Ln	S	N	Ln	S	N
$\text{LaHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	24,2	22,4	7,7	24,0	22,1	7,9
$\text{PrHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	-
$\text{NdHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	-
$\text{SmHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	24,6	21,2	6,6	24,7	21,1	6,9
$\text{GdHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	-
$\text{TbHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	-
$\text{ErHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	-
$\text{YbHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	-
$\text{LuHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	27,8	20,1	6,5	27,7	20,1	6,7

Пиролиз тетрасульфимидатов лантанидов существенно не отличается от пиролиза трисульфимидатов лантанидов. Так соединение $\text{YbHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ устойчиво до 200°C (при скорости нагрева 15 град/мин). В области температур от 250 до 350°C образуются различные линейные амидо- и имидосульфаты. В данном случае обнаруживается линейный анион с более длинной цепью, чем при разложении трисульфимидата неодама, -сульфамидодисульфонат $\text{O}_3\text{S}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2^-$. Конечным продуктом нагревания является сульфат иттербия, который образуется при 450°C .

В результате изучения строения соединения $\text{NdHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ установлено, что связь атома неодама с тетрасульфимидатом осуществляется через атомы кислорода, следовательно, из двух возможных таутомерных форм лиганда:



I



II

в соединении реализуется "сульфазеновая" форма (II).

Тетрасульфимидат имеет конформацию "седло" и выполняет роль тетраэдратного мостикового лиганда. Два атома кислорода одного аниона связаны с одним атомом неодима, а два другие атома кислорода того же аниона связаны с другим атомом неодима. Среднее значение расстояния $S - N$ 1,60 Å. Координационный полиэдр атома неодима представляет собой девятивершинник (искаженная одношпоная антипризма), в котором четыре места заняты атомами кислорода двух анионов, а остальные пять атомами кислорода молекул воды (рис.4). Среднее значение расстояния $Nd - O$ 2,49 Å, среднее значение расстояния $Nd - O(H_2O)$ 2,51 Å. В целом полученные параметры циклического аниона не дают оснований считать, что протон связан с каким-либо атомом азота или кислорода. Молекулы воды образуют систему водородных связей $OH \dots N$ и $OH \dots O$, скрепляющих полимерные цепи в слой, а слой в каркас. Не исключено, что в структуре присутствуют катионы $H_5O_2^+$.

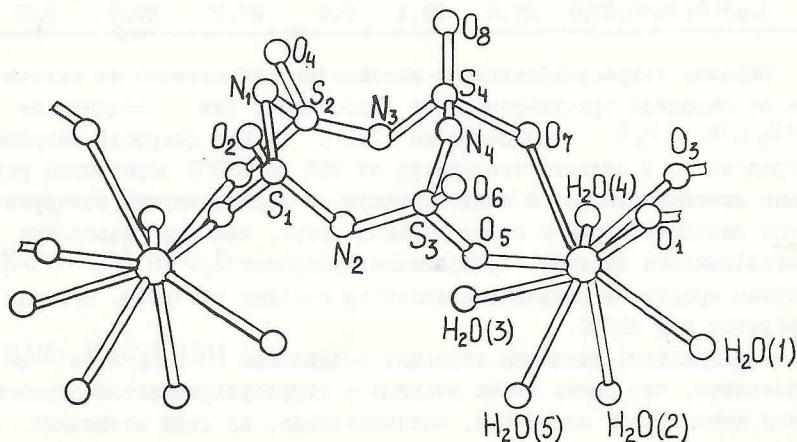


Рис.4 Строение фрагмента полимерной цепи в структуре $NdHfO_8S_4N_4 \cdot 8H_2O$

По ряду лантанидов тетрасульфимидаты имеют различную структуру и состав. Это связано как с изменением координационных возможностей по ряду лантанидов, так и способностью циклических анионов принимать различные конформации. Кристаллографические характеристики тетрасульфимидатов лантанидов приведены в табл.4.

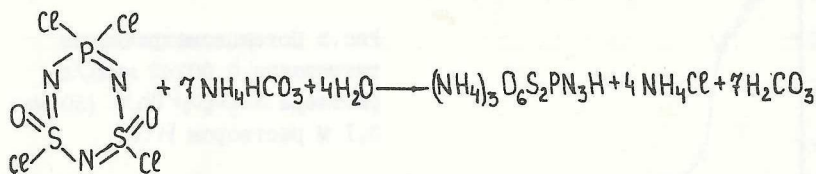
Таблица 4

Кристаллографические характеристики тетрасульфимидатов лантанидов

Соединение	Кристаллографические характеристики		
$NdHO_8S_4N_4 \cdot 8H_2O$	$a = 7,436 \text{ \AA}$, $\beta = 98,32^\circ$	$b = 15,514 \text{ \AA}$, пр. гр. $P2_1/c$	$c = 14,669 \text{ \AA}$, $Z = 4$
$HoHO_8S_4N_4 \cdot 5H_2O$	$a = 7,586 \text{ \AA}$	$b = 26,827 \text{ \AA}$	$c = 14,505 \text{ \AA}$
$YbHO_8S_4N_4 \cdot 5H_2O$	$a = 7,606 \text{ \AA}$	$b = 26,826 \text{ \AA}$	$c = 14,514 \text{ \AA}$

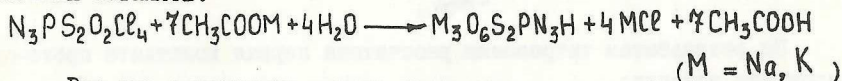
ДИСУЛЬФИМИДАТОМОНОФОСФИМАТЫ

Для отработки методики синтеза соединений, содержащих данный анион, проведено исследование методом хроматографии на бумаге гидролиза дисульфифосфонитрилхлорида в водном растворе бикарбоната аммония при различных температурах. В результате были найдены оптимальные условия получения соли аммония по реакции:



1 г $N_3PS_2O_2Cl_4$, 6 г NH_4HCO_3 в 30 мл воды, температура 20–40°C, время 8–4 часа. Из водного раствора соединения осаждали этанолом.

Для получения солей натрия и калия использовали ацетаты щелочных металлов:



Все эти соединения хорошо растворимы в воде. В нейтральном растворе, по данным хроматографии на бумаге, анион остается неизменным в течении месяца. При добавлении нитрата серебра к водному раствору сульфимидатофосфимата натрия всегда выпадает тетра серебряная соль, независимо от взятого количества $AgNO_3$. Результаты анализа и состав полученных соединений представлены в табл. 5

Таблица 5

Результаты химического анализа и состав полученных соединений

Соединение	Найдено, %				Вычислено, %			
	M	P	S	N	M	P	S	N
$(\text{NH}_4)_3\text{O}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H}$	-	10,7	21,9	28,8	-	10,8	22,1	29,2
$\text{Na}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	18,1	8,2	17,3	10,9	18,4	8,3	17,1	11,2
$\text{Na}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,0	9,1	18,6	-	20,3	9,2	18,8	-
$\text{K}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H}$	33,2	8,8	18,4	11,5	33,4	8,8	18,2	11,9
$\text{Ag}_4\text{N}_3\text{PS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	61,2	4,4	8,9	-	61,5	4,4	9,1	-

На кривой потенциметрического титрования (рис.5) раствора $\text{Na}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H}$ раствором HCl проявляется только один скачок изменения pH при отношении мольных концентраций HCl и $\text{Na}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H}$, равном 1. Это указывает на высокую степень протонирования лиганда по первой ступени: $\text{HN}_3\text{PS}_2\text{O}_6^{3-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HN}_3\text{PS}_2\text{O}_6\text{H}^{2-}$

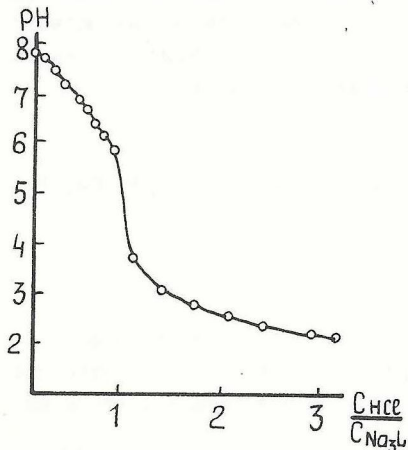


Рис.5 Потенциметрическое титрование 0,00242 моль/л раствора $\text{Na}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H}$ (50 мл) 0,1 М раствором HCl

По результатам титрования рассчитана первая константа протонирования лиганда:

$$K_1^{\text{H}} = \frac{[\text{HL}]}{[\text{H}][\text{L}]} = \frac{1}{K_3}, \quad \text{L} = \text{HN}_3\text{PS}_2\text{O}_6^{3-}$$

Для расчета K_1^{H} сначала находили функцию образования:

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{HCl}} - [\text{H}]}{C_{\text{Na}_3\text{L}}}, \quad \text{где } C_{\text{HCl}} - \text{концентрация раствора соляной кислоты, } C_{\text{Na}_3\text{L}} - \text{концентрация раствора } \text{Na}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H},$$

$[\text{H}]$ - концентрация ионов водорода.

Функция образования связана с константой протонирования выражением:

$$\bar{n} = \frac{K_1^H [CH]}{1 + K_1^H [CH]}$$

Затем рассчитывали функцию φ :

$$\varphi = \frac{\bar{n}}{[CH]} = \frac{K_1^H}{1 + K_1^H [CH]}$$

Величину находили экстраполяцией функции φ на нулевое значение концентрации ионов водорода: $\lim_{[CH] \rightarrow 0} \varphi = K_1^H$ (рис.6).

Найденное значение $K_1^H = 4,2 \cdot 10^6$, что соответствует величине третьей константы диссоциации $K_3 = 2,4 \cdot 10^{-7}$. Такая величина константы указывает на то, что в нейтральном растворе примерно половина ионов сульфимидатофосфимата находится в протонированной форме (рис.7).

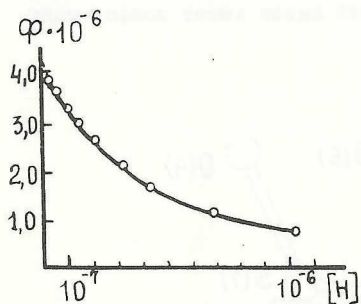


Рис.6 Графическое определение

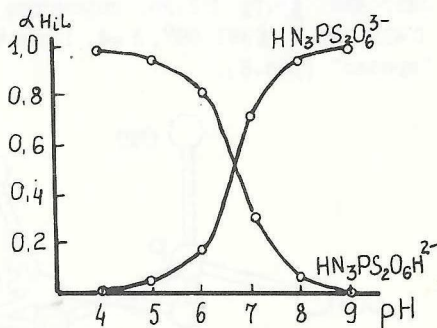
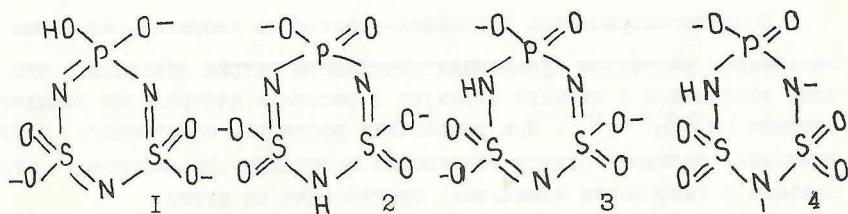


Рис.7 Распределение анионных форм в зависимости от pH

В сульфимидатофосфиматах натрия, калия и аммония циклический анион может иметь одну из следующих таутомерных форм:



Таутомерная форма (I) исключается, так как на ИК спектре

$K_3O_6S_2PN_3H$ присутствует полоса в области 3200 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям группы $-NH$. Сильное уширение линии $N1s$ (2,8 эв) в рентгеноэлектронном спектре $Na_3O_6S_2PN_3H \cdot 2H_2O$ позволяет предположить наличие трех неэквивалентных атомов азота в цикле. Это исключает таутомерные формы (1) и (2). Таутомерная форма (4) также может быть исключена, поскольку, как было установлено при исследовании сульфимидатов лантанидов, "сульфазановая" таутомерная форма в этих соединениях не реализуется.

Предположение о существовании лиганда в таутомерной форме (3) было сделано на основании литературных данных по реакциям замещения дисульфодифосфонитрилхлорида и качественного рассмотрения электронного строения лиганда. Данные рентгеноструктурного анализа кристаллов $Na_3O_6S_2PN_3H \cdot 2H_2O$ подтвердили предположение о существовании лиганда в таутомерной форме (3).

Соединение $Na_3O_6S_2PN_3H \cdot 2H_2O$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/m$, параметры ячейки: $a = 7,832\text{ \AA}$, $b = 9,954\text{ \AA}$, $c = 13,281\text{ \AA}$, $\beta = 91,09^\circ$, $Z = 4$. Циклический анион имеет конформацию "кресло" (рис.8).

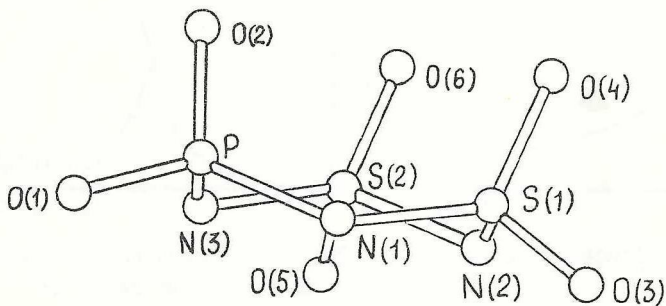
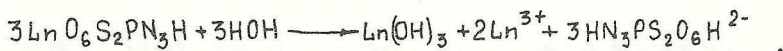
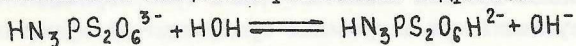


Рис.8 Строение циклического аниона $HN_3PS_2O_6^{3-}$

Кондуктометрическое титрование растворов хлоридов некоторых лантанидов раствором сульфимидатофосфимата натрия показало, что ионы лантанидов и лиганда образуют в растворе нейтральный комплекс состава $LnO_6S_2PN_3H$. При упаривании раствора, содержащего этот комплекс, выпадает осадок гидроксида лантанида. По-видимому, это связано с гидролизом комплекса, протекающим по схеме:

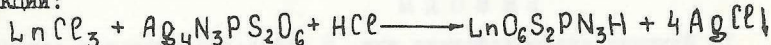


что объясняется смещением равновесия гидролиза



так как сульфимидофосфимовая кислота слабая.

Поэтому для получения соединений лантанидов использовали сульфимидатофосфимат серебра. Комплексы в растворе получали по реакции:



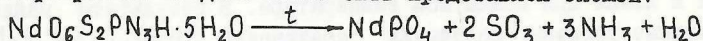
После отделения хлорида серебра соединения из раствора осаждали этанолом (табл.6). Все соединения рентгеноаморфные.

Таблица 6

Результаты анализа и состав сульфимидатофосфиматов лантанидов

Соединение	Найдено, %			Вычислено, %		
	Ln	S	P	Ln	S	P
$\text{LaO}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	28,5	13,1	6,5	28,9	13,3	6,5
$\text{NdO}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30,8	13,9	6,6	30,4	13,7	6,6
$\text{ErO}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	33,2	12,8	6,0	32,9	12,6	6,1
$\text{LuO}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	34,1	12,1	5,9	34,5	12,4	6,0

При нагревании $\text{NdO}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ циклический анион устойчив до 200°C (скорость нагрева 15 град/мин). В области температур от 250 до 400°C образуются, кроме линейных амидо- и имидосульфатов, полимерные фосфаты и сульфатофосфаты. Конечным продуктом нагревания при 800°C является ортофосфат неодима. В итоге пиролиз сульфимидатофосфимата неодима может быть представлен схемой:



Продукты нагревания сульфимидатофосфимата натрия в области температур от 200 до 400°C также содержат, наряду с линейными амидо- и имидосульфатами, полимерные фосфаты и сульфатофосфаты. Но в конечном итоге при 600°C образуются сульфат и полифосфат натрия.

У нового лиганда в отличие от триметафосфимата и трисульфимидата делокализация внутрициклических π -связей отсутствует. Это приводит к неравномерному распределению заряда (δ^-) на атомах азота гетероцикла. Поэтому увеличивается подвижность протона имидной группы во фрагменте S-N-P, по сравнению с подвижностью протонов во фрагментах P-N-P триметафосфимата.

Сульфимидофосфимовая кислота является более слабой кислотой, чем трисульфимид. В растворе ионы лантанидов образуют с сульфими-

датофосфиматом более прочный комплекс, чем с трисульфимидатом.

В ходе превращений при нагревании сульфимидатофосфиматов, наряду с линейными амидо- и имидосульфатами, образуются полимерные продукты. Состав конечных продуктов нагревания определяется природой металла и составом соединения.

В В О Д Ы

1. Изучено взаимодействие три- и тетрасульфимидатов серебра с хлоридами лантанидов и разработаны методики получения 27 новых соединений: $\text{LnO}_6\text{S}_3\text{N}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Ho}$), $\text{LnO}_6\text{S}_3\text{N}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$); $\text{LnHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$), $\text{LnHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$); $\text{LnHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$), $\text{LnHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$).

2. Изучение термических превращений три- и тетрасульфимидатов $\text{NdO}_6\text{S}_3\text{N}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErO}_6\text{S}_3\text{N}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{YbHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ показало, что циклические анионы в зависимости от условий нагревания устойчивы до 150–200°C. На промежуточных стадиях нагревания, в области температур от 250 до 350°C, образуются линейные амидо- и имидосульфаты с числом атомов серы в цепи не больше трех. Конечным продуктом нагревания являются сульфаты лантанидов.

3. Рентгеноструктурным исследованием кристаллов $\text{NdO}_6\text{S}_3\text{N}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NdHO}_8\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ установлено, что в соединениях лантанидов циклические анионы имеют "сульфазеновую" таутомерную форму, и связь металл - лиганд осуществляется через атомы кислорода.

4. Изучен гидролиз дисульфофосфонитрилхлорида в водном растворе NH_4HCO_3 при различных температурах и в растворах ацетатов натрия и калия при комнатной температуре. В результате найдены оптимальные условия получения соединений $(\text{NH}_4)_3\text{O}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H}$, $\text{Na}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{O}_6\text{S}_2\text{PN}_3\text{H}$, содержащих новый неальтернантный гетероциклический анион - сульфимидатофосфимат. Взаимодействием сульфимидатофосфимата натрия с нитратом серебра получена тетрабромная соль состава $\text{Ag}_4\text{N}_3\text{PS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5. С привлечением различных физических методов (ИК спектроскопии, рентгеноэлектронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа) проведено изучение строения сульфимидатофосфимата в соединениях натрия и калия, показано, что имидная группа в цикле находится между атомом фосфора и атомом серы.

6. Потенциометрически установлено, что сульфимидофосфимовая кислота является сильной по двум первым ступеням диссоциации и слабой по последней ступени диссоциации. Рассчитана величина тре-

твей константы диссоциации $K_3 = 2,4 \cdot 10^{-7}$ (ионная сила $\sim 0,01$).

7. Методом кондуктометрического титрования установлено, что в водном растворе сульфимидатофосфимат с ионами лантанидов образует нейтральный комплекс. С учетом кислотно-основных равновесий при взаимодействии соли серебра с хлоридами лантанидов получены соответствующие этому комплексу соединения лантанидов: $LnO_6S_2PN_3H \cdot 6H_2O$ ($Ln = La, Er, Lu$) и $NdO_6S_2PN_3H \cdot 5H_2O$.

8. Изучены особенности термических превращений аниона при нагревании $Na_3O_6S_2PN_3H \cdot 4H_2O$ и $NdO_6S_2PN_3H \cdot 5H_2O$. Установлено, что анион устойчив до $\sim 200^\circ C$, а на промежуточных стадиях нагревания ($250-400^\circ C$), кроме линейных амидо- и имидосульфатов, образуются полимерные фосфаты и сульфатофосфаты. Состав конечных продуктов нагревания определяется природой металла и составом соединения.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Розанов И.А., Копьева М.А., Береснев Э.Н., Сокол В.И. Трисульфимидаты РЗЭ. - Координац. химия, 1981, т.7, № 5, с. 711-715.

2. Розанов И.А., Береснев Э.Н., Копьева М.А. Определение констант диссоциации циклодинитридоимидодисульфатфосфорной кислоты. - Ж. неорган. химии, 1981, т.26, № 9, с. 2424-2426.

3. Розанов И.А., Береснев Э.Н., Сокол В.И., Копьева М.А. Синтез, свойства и строение трисульфимидатов РЗЭ. В кн.: Тезисы докладов XIУ Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иванова, 1981, с. 395.

4. Розанов И.А., Копьева М.А., Береснев Э.Н. Определение констант диссоциации циклодинитридоимидодисульфатфосфорной кислоты. В кн.: Тезисы докладов У Всесоюзной конференции "Фосфаты 81". Ленинград, 1981, с. 335.

5. Порай-Кошиц М.А., Сокол В.И., Копьева М.А. Трисульфимидаты РЗЭ. Кристаллическая структура $[Nd(H_2O)_6O_6S_2N_3]$. - Координац. химия, 1982, т.8, № 5, с. 702 - 708.

6. Розанов И.А., Береснев Э.Н., Копьева М.А., Сокол В.И. Тетрасульфимидаты лантанидов. - Ж. неорган. химии, 1983, т.28, № 5, с. 1149-1152.

7. Сокол В.И., Копьева М.А., Розанов И.А. Стереохимические особенности комплексов РЗЭ с неорганическими N, P, S - гетероциклическими лигандами. В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Новосибирск, 1983, с. 146.

Копьева

Подписано к печати 23.02.84. Т-00440.
Объем 1,25 п.л. Зак. 72. Тираж 100 экз.

Офсетное производство типографии КЗ
издательства "Наука"
Москва К-31, ул. Жданова, 12/1.