

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

МУРАШОВ  
Дмитрий Алексеевич

ТЕТРАМЕТАФОСФИМАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

/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 - 1980

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

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: кандидат химических наук, старший научный сотрудник И.А.Розанов

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук, профессор Ю.А.Устынюк  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Б.В.Левин

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

Защита состоится "14" мая 1980 года в 10 часов на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата химических наук /К 002.37.01/ в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "11" апреля 1980 г.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук Иванчикова И.Ф.Аленчикова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. В химии редкоземельных элементов /РЗЭ/ теоретически и практически важный раздел составляют соли лантанидов с различными фосфорными кислотами и их производными. Так, комплексы РЗЭ с орто- и пирофосфат-ионами обнаруживают примечательно высокие константы устойчивости, сравнимые с константами устойчивости этилендиаминтетраацетатов и диэтилентриаминпентаацетатов. Перспективными комплексообразующими агентами в отношении катионов РЗЭ являются алкил- и аминокилфосфоновые кислоты. Сольваты хлоридов, нитратов РЗЭ с трибутилфосфатом и его аналогами представляют одни из немногих в химии РЗЭ аддуктов, пригодных для использования в экстракционных процессах разделения. Ценными оптическими свойствами обладают конденсированные фосфаты РЗЭ, - ультрафосфаты и метафосфаты, отличающиеся высокой люминесцентной активностью.

Дальнейшее расширение круга фосфорсодержащих соединений РЗЭ за счет родственных производных и новых соединений рассмотренного класса представляется целесообразным как с чисто научной, так и прикладной точек зрения. К числу таких новых соединений можно отнести метафосфиматы и, в частности, тетраметафосфиматы РЗЭ, исследуемые в настоящей работе. Лежащие в их основе циклические анионы  $(PO_2NH)_n^{4-}$  / $n = 3, 4, \dots$ / по своему строению наиболее близки к циклическим метафосфатам.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Исследование тетраметафосфиматов РЗЭ предполагало решение довольно широкого круга вопросов, что позволило бы составить достаточно полную характеристику новой группы соединений.

С этой целью изучено взаимодействие в водной среде катионов РЗЭ с гетероциклическим тетраметафосфимат-анионом  $(PO_2NH)_4^{4-}$  /далее обозначается как  $TMPm^{4-}$ /. Определены условия образования

тетраметафосфиматов РЗЭ различной стехиометрии. Охарактеризовано химическое поведение полученных солей в растворе и в твердой фазе при нагревании. Соединения изучены методами рентгеноструктурного и люминесцентного анализа, ИК спектроскопии, термогравиметрии и др.

На основе полученных данных представляло интерес установление корреляций между физико-химическими свойствами тетраметафосфиматов РЗЭ и их строением, а также сопоставление тетраметафосфиматов с триметафосфиматами, тетраметафосфатами и другими фосфорсодержащими производными.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Состав соединений контролировали химическим анализом твердых фаз или методом остаточных концентраций по И. В. Тананаеву. ИК спектры записывали в области  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле и в отдельных случаях в таблетках KBr. Термограммы снимали в воздушной атмосфере в области температур  $20 - 800^\circ$  на венгерском Q-дерииватографе с четырехканальным самописцем. Люминесцентные свойства изучали на экспериментальной установке, выполненной в ИОНХ им. Н. С. Курякова: спектры люминесценции возбуждались ксеноновой лампой ДКСШ-500, анализировались с помощью монохроматора МЦР-3 и регистрировались фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62 в диапазоне  $0,8 - 1,2 \text{ мкм}$ . Дифрактограммы снимали на установках ДРОН-0,5 /Fe-излучение/ и ДРСН-1,0 /Cu-излучение/. Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом дифрактометре Р2 фирмы "Синтекс" с Mo-излучением.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Несмотря на то, что первые представители метафосфимовых кислот и их солей были получены еще в конце прошлого века, систематические исследования метафосфиматов в основном были предприняты только начиная с 60-х годов нашего столетия

[1-3], а серия публикаций по метафосфатам, точнее триметафосфатам, d- и f-переходных металлов была начата лишь в последнее десятилетие [4-7]. Тетраметафосфаты в настоящее время представлены довольно ограниченной группой соединений, включающей соли щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия, таллия, серебра и свинца [1, 8-11]. Сведения о тетраметафосфатах РЗЭ в литературе отсутствуют.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ. В результате исследования систем хлорид лантанида - тетраметафосфат щелочного металла - вода обнаружено селективное действие циклического аниона тетраметафосфатной кислоты на катионы РЗЭ, которое, как удалось установить, связано с высокой конформационной лабильностью 8-членных циклов. В тетраметафосфатах РЗЭ для циклического аниона найден ряд конформационно изомерных состояний, реализация которых в конкретном соединении определяется, помимо прочих факторов, природой лантанида. Вследствие этого среди одноатомных тетраметафосфатов РЗЭ по ряду лантанидов могут быть выделены отдельные представители и группы, различающиеся кинетикой, условиями образования и некоторыми физико-химическими свойствами. Подобная дифференциация лантанидов в ряду может служить принципиальной основой процессов их разделения.

Тетраметафосфаты РЗЭ обладают пьезоэлектрическими и люминесцентными свойствами. Наиболее высокую люминесцентную активность проявляют кристаллические соли с отношением  $\text{Ln}(\text{TMPO})_2 : \text{Ln} = 2:1$ . В структуре этих соединений катионы РЗЭ изолированы друг от друга в комплексных анионах  $[\text{Ln}(\text{TMPO})_2]^{5-}$  и имеют нецентросимметричную координационную сферу, что благоприятствует проявлению указанных свойств.

Установлено, что одним из направлений термического превращения

тетраметафосфатов РЗЭ является образование тетраметафосфатов РЗЭ. Последние представляют интенсивно исследуемый в настоящее время класс конденсированных фосфатов, — перспективных оптических материалов.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты работы представлены на XII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений, на Конференции научных сотрудников ИОНХ им. Н. С. Курнакова 1978 г., включены в Общегодовой отчет ИОНХ за 1978 г., а также в материалы готовящейся к изданию 6-томной монографии "Неорганическая химия редкоземельных элементов" под общей редакцией И. В. Танаева.

ПУБЛИКАЦИИ. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в центральных химических журналах.

ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация изложена на 168 страницах машинописного текста, иллюстрирована 36 рисунками и 31 таблицей и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список цитируемой литературы, содержащий 88 наименований, и приложение.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В части первой рассматриваются циклические метафосфаты, метафосфиматы и фосфонитрилы /фосбазены/, как представители фосфорсодержащих альтернативных гетероциклических соединений. Проводится сравнение низших /три- и тетрамерных/ членов двух гомологических серий, — ряда анионов метафосфимовых кислот и ряда циклических метафосфат-анионов. Сопоставляются структурно-молекулярные характеристики тримерных и тетрамерных циклов: состояние связей, валентные углы, межатомные расстояния, пространственная геометрия. Рас-

рассматривается гидролитическая и термическая устойчивость циклических анионов, их способность к координации, особенности взаимодействия с катионами РЗЭ.

Проведенный анализ и обобщение литературных данных позволили составить необходимые предварительные представления о структурных и химических особенностях циклического аниона тетраметафосфимовой кислоты.

Вторая часть посвящена описанию эксперимента. Исследование тетраметафосфиматов РЗЭ включало следующие основные этапы: получение и идентификацию исходных продуктов, — хлоридов РЗЭ и тетраметафосфиматов щелочных металлов; исследование взаимодействия в системах  $L_nCl_3 - M_4(TMPm) - H_2O$ , где  $L_n = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$  и  $M = Na, K, Rb, Cs$ ; исследование строения и физико-химических свойств тетраметафосфиматов РЗЭ.

Согласно приведенному общему плану, вторая часть содержит краткое описание методик синтеза тетраметафосфиматов щелочных металлов и хлоридов РЗЭ и аналитические данные, подтверждающие чистоту и индивидуальность полученных соединений; описание общей методики исследования систем  $L_nCl_3 - M_4(TMPm) - H_2O$ ; описание аналитических определений фосфора, лантанидов, щелочных металлов; краткие сведения об аппаратном оформлении использованных инструментальных методов.

В третьей части приводятся результаты исследования и проводится их обсуждение.

#### Взаимодействие в системах $L_nCl_3 - M_4(TMPm) - H_2O$ .

Системы  $L_nCl_3 - M_4(TMPm) - H_2O$ , изученные в работе, схематически представлены в табл. I. Аналитические данные для исследованных систем /исходные молярные отношения  $n = M_4(TMPm) : L_nCl_3$ , начальные  $C_{TMPm}^0$ ,  $C_{L_n}^0$  и остаточные  $C_{TMPm}^{ост}$ ,  $C_{L_n}^{ост}$  концентрации, со-

держание Р, Ln и М в твердых фазах/ в реферате опущены с целью сокращения объема материала.

Таблица I.

Сводная таблица изученных систем  $LnCl_3 - M_4(TtMPm) - H_2O$

$\begin{matrix} Ln \\ M \end{matrix}$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Na	+	+				+				+				+
K	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rb	+		+				+				+			+
Cs	+		+				+				+			+

В табл.2 приводится состав продуктов, образующихся при взаимодействии хлоридов РЗЭ с тетраметафосфатами щелочных металлов в водной среде. В зависимости от исходного отношения n могут быть получены соли с различным отношением  $n^T = TtMPm : Ln$ :

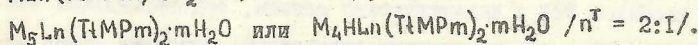
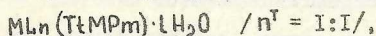
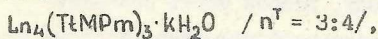


Таблица 2.

Тетраметафосфаты РЗЭ,

образующиеся в системах  $LnCl_3 - M_4(TtMPm) - H_2O$

$n^T = 3:4$	$n^T = 1:1$	$n^T = 2:1$
$La_4(TtMPm)_3 \cdot 25H_2O$	$NaLa(TtMPm) \cdot 5H_2O$	$Na_5La(TtMPm)_2 \cdot 16H_2O$
$La_4(TtMPm)_3 \cdot 22H_2O$	$KLa(TtMPm) \cdot 3H_2O$	$K_5La(TtMPm)_2 \cdot 10H_2O$
$La_4(TtMPm)_3 \cdot 31H_2O$	$RbLa(TtMPm) \cdot 4H_2O$	$Rb_5La(TtMPm)_2 \cdot 13-15H_2O$
$La_4(TtMPm)_3 \cdot 36H_2O$	$CsLa(TtMPm) \cdot 5H_2O$	$Cs_5La(TtMPm)_2 \cdot 18-20H_2O$
$Ce_4(TtMPm)_3 \cdot 20H_2O$	$NaCe(TtMPm) \cdot 4H_2O$	$Na_5Ce(TtMPm)_2 \cdot 21H_2O$
$Ce_4(TtMPm)_3 \cdot 22H_2O$	$KCe(TtMPm) \cdot 2H_2O$	$K_5Ce(TtMPm)_2 \cdot 12H_2O$
		$K_4HCe(TtMPm)_2 \cdot 18H_2O$



Таблица 2  
/продолжение/.

$n^T = 3:4$	$n^T = 4:1$	$n^T = 2:1$
$Pr_4 (TtMPm)_3 \cdot 35 H_2O$	$KPr (TtMPm) \cdot 5 H_2O$	$K_4HPr (TtMPm)_2 \cdot 20 H_2O$ $Rb_5Pr (TtMPm)_2 \cdot 12-14 H_2O$ $Cs_5Pr (TtMPm)_2 \cdot 16 H_2O$
$Nd_4 (TtMPm)_3 \cdot 24 H_2O$	$KNd (TtMPm) \cdot 6 H_2O$	$K_4HNd (TtMPm)_2 \cdot 21 H_2O$
$Sm_4 (TtMPm)_3 \cdot 20 H_2O$	$KSm (TtMPm) \cdot 4 H_2O$	$K_4HSm (TtMPm)_2 \cdot 18 H_2O$
$Eu_4 (TtMPm)_3 \cdot 34 H_2O$	$NaEu (TtMPm) \cdot 6 H_2O$	$Na_5Eu (TtMPm)_2 \cdot 20 H_2O$
$Eu_4 (TtMPm)_3 \cdot 24 H_2O$	$KEu (TtMPm) \cdot 5 H_2O$	$K_4HEu (TtMPm)_2 \cdot 20 H_2O$
$Gd_4 (TtMPm)_3 \cdot 29 H_2O$	$KGd (TtMPm) \cdot 6 H_2O$	$K_4HGd (TtMPm)_2 \cdot 17 H_2O$
$Gd_4 (TtMPm)_3 \cdot 29 H_2O$	$RbGd (TtMPm) \cdot 5 H_2O$	$Rb_5Gd (TtMPm)_2 \cdot 13-14 H_2O$
$Gd_4 (TtMPm)_3 \cdot 25 H_2O$	$CsGd (TtMPm) \cdot 4 H_2O$	$Cs_5Gd (TtMPm)_2 \cdot 14-18 H_2O$
$Tb_4 (TtMPm)_3 \cdot 18 H_2O$	$KTb (TtMPm) \cdot 4 H_2O$	$K_4HTb (TtMPm)_2 \cdot 18-19 H_2O$
$Dy_4 (TtMPm)_3 \cdot 18 H_2O$	$KDy (TtMPm) \cdot 4 H_2O$	$K_4HDy (TtMPm)_2 \cdot 18-19 H_2O$
$Ho_4 (TtMPm)_3 \cdot 24 H_2O$	$NaHo (TtMPm) \cdot 4 H_2O$	$Na_5Ho (TtMPm)_2 \cdot 11 H_2O$
$Ho_4 (TtMPm)_3 \cdot 17 H_2O$	$KHo (TtMPm) \cdot 4 H_2O$	$K_4HHo (TtMPm)_2 \cdot 17-18 H_2O$
$Er_4 (TtMPm)_3 \cdot 17 H_2O$	$KEr (TtMPm) \cdot 4 H_2O$	$K_4HEr (TtMPm)_2 \cdot 18 H_2O$ $Rb_5Er (TtMPm)_2 \cdot 12-15 H_2O$ $Cs_5Er (TtMPm)_2 \cdot 16-17 H_2O$
$Tm_4 (TtMPm)_3 \cdot 15 H_2O$	$KTm (TtMPm) \cdot 4 H_2O$	$K_4HTm (TtMPm)_2 \cdot 18 H_2O$
$Yb_4 (TtMPm)_3 \cdot 32 H_2O$	$KYb (TtMPm) \cdot 6 H_2O$	$K_4HYb (TtMPm)_2 \cdot 18-19 H_2O$
$Lu_4 (TtMPm)_3 \cdot 27 H_2O$	$NaLu (TtMPm) \cdot 6 H_2O$	$Na_5Lu (TtMPm)_2 \cdot 10-14 H_2O$
$Lu_4 (TtMPm)_3 \cdot 16 H_2O$	$KLu (TtMPm) \cdot 4 H_2O$	$K_4HLu (TtMPm)_2 \cdot 17-18 H_2O$
$Lu_4 (TtMPm)_3 \cdot 23 H_2O$	$RbLu (TtMPm) \cdot 4 H_2O$	$Rb_5Lu (TtMPm)_2 \cdot 12-13 H_2O$
$Lu_4 (TtMPm)_3 \cdot 27 H_2O$	$CsLu (TtMPm) \cdot 4 H_2O$	$Cs_5Lu (TtMPm)_2 \cdot 14-15 H_2O$

Все три типа солей обнаружены в каждой из систем, независимо от природы лантанида и щелочного металла. Тетраметафосфиматы  $Ln_4 (TtMPm)_3 \cdot nH_2O$  аморфны и малорастворимы  $/P \sim 3 \cdot 10^{-4} M$  в 0,15 M растворе  $MCl$ /. Содержание в них гидратной воды зависит от темпе-

ратуры и влажности воздуха в процессе высушивания. Смешанные соли  $M Ln(TtMPm) \cdot nH_2O$  возможно имеют кристаллический характер, однако, исключительно мелкодисперсны и, видимо, склонны к выветриванию. Они практически нерастворимы в воде. Смешанные соли состава  $M_5 Ln(TtMPm)_2 \cdot mH_2O$  /  $M = Na, Rb, Cs$  / представляют собой выветривающиеся на воздухе кристаллы. В системах с  $K_4(TtMPm)$  лантан и перий также дают полизамещенные соли, а остальные лантаниды образуют кристаллические кислые производные  $K_4HLn(TtMPm)_2 \cdot nH_2O$ . Невыветрившиеся образцы кислых солей по составу близки к 1В-гидратам. Тетраметафосфаты РЗЭ 2:1 инконгруэнтно растворимы в воде.

На рис. I графически представлены аналитические данные для системы  $YbCl_3 - K_4(TtMPm) - H_2O$ . Следует отметить, что в ряду "кальциевых" систем аналогичный вид имеют кривые  $C_{Yb}^{ост} = f(n)$  и области существования тетраметафосфатов остальных лантанидов /исключая La и Ce /.

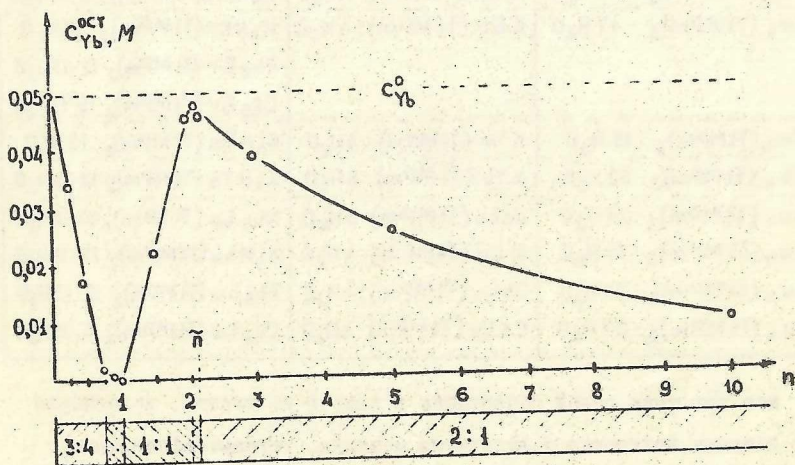


Рис. I. Кривая  $C_{Yb}^{ост} = f(n)$  и области существования тетраметафосфатов иттербия в системе  $YbCl_3 - K_4(TtMPm) - H_2O$ ;  $t \sim 20^\circ$ .

Как видно из рис. I, тетраметафосфат иттербия  $Yb_4(TMPm)_3 \cdot 32H_2O$ , а равно и аналогичные по составу соли других лантанидов, образуются в качестве индивидуальных фаз в области исходных отношений  $0 < n < 0,75$ . В интервале  $0,75 < n < 1$  в равновесии с раствором существуют фазы переменного состава, причем по мере увеличения  $n$ ,  $n^T$  растет от 0,75 до 1. Индивидуальные фазы  $KLn(TMPm) \cdot nH_2O$  образуются, начиная с  $n=1$ , однако, дальнейшее увеличение  $n$  сопровождается постепенным их растворением с образованием в растворе комплексных анионов  $[Ln(TMPm)_2]^{5-}$  /  $c_{Ln}^{ост}$  возрастает/. Полное растворение солей 1:1 происходит при  $\tilde{n}$ , несколько превышающих стехиометрическое значение  $n = 2$ . Из таких прозрачных растворов при стоянии выделяются кристаллы  $K_4HLn(TMPm)_2 \cdot mH_2O$ . Дальнейшее увеличение  $n$  не приводит к изменению состава кристаллических осадков, а лишь сопровождается понижением их растворимости.

Поведение РЗЭ в системах с тетраметафосфатами натрия, рубидия и цезия подобно рассмотренному выше случаю, о чем можно судить по приводимым на рис. 2-4 примерам, каждый из которых представляет ряд систем с одним и тем же щелочным металлом.

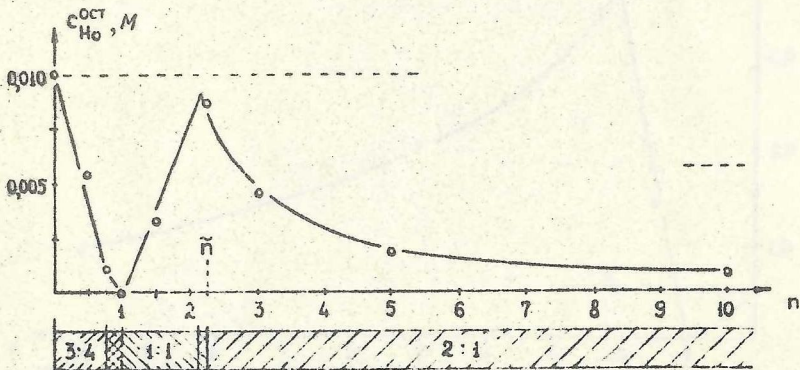


Рис. 2. Кривая  $c_{No}^{ост} = f(n)$  и области существования тетраметафосфатов гольмия в системе  $HoCl_3 - Ho_4(TMPm) - H_2O$ ; -----  $c_{No}^0$ ;  $t = 15^\circ$ .

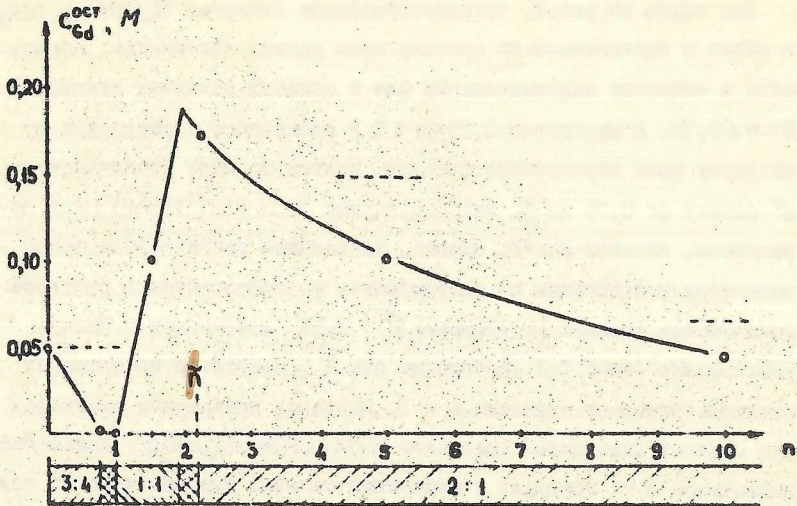


Рис. 3. Кривая  $C_{Gd}^{oct} = f(n)$  в области существования тетраметатосфиматов гадолиния в системе  $GdCl_3 - Rb_4(TMPm) - H_2O$ ; .....  $C_{Gd}^0$ ;  $t - 20^\circ$ .

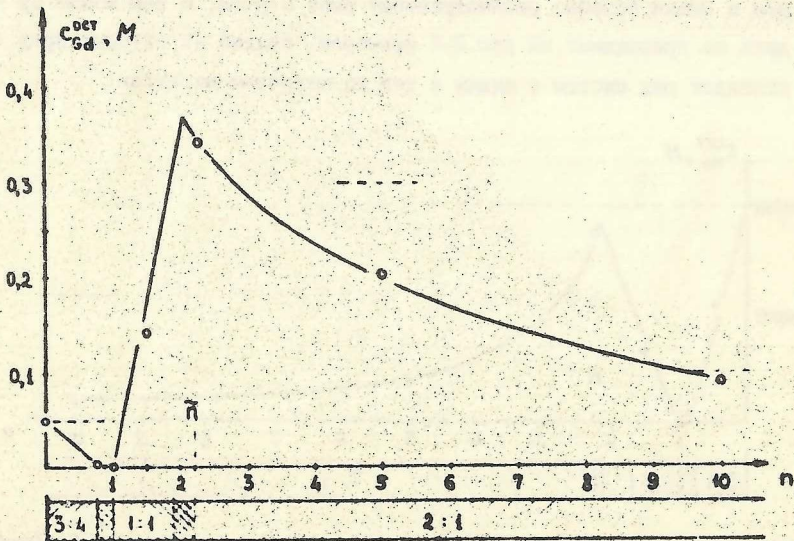


Рис. 4. Кривая  $C_{Gd}^{oct} = f(n)$  в области существования тетраметатосфиматов гадолиния в системе  $GdCl_3 - Cs_4(TMPm) - H_2O$ ; .....  $C_{Gd}^0$ ;  $t - 20^\circ$ .

По ряду щелочных металлов системы существенно различаются растворимостью кристаллических фаз 2:1.

Кратко характеризуя взаимодействие катионов  $\text{Ln}^{3+}$  с  $\text{TfMPm}^{4-}$ -анионом в водной среде в присутствии катионов щелочных металлов, можно отметить определяющую роль процессов образования трудно-растворимых соединений и реакций комплексообразования. Стехиометрия продуктов определяется исходным отношением  $\text{M}_4(\text{TfMPm}) : \text{LnCl}_3$ , причем области существования индивидуальных соединений частично перекрываются, обуславливая появление фаз переменного состава.

Количественная оценка констант устойчивости комплексов, образуемых РЗЭ с анионом тетраметафосфиновой кислоты, затруднена низкой растворимостью смешанных солей  $\text{MLn}(\text{TfMPm}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Все же можно полагать, что устойчивость их довольно высока, о чем свидетельствует тот факт, что РЗЭ в присутствии  $\text{TfMPm}^{4-}$ -ионов не могут быть оттитрованы этилендиаминтетрауксусной кислотой, хотя константы ее комплексов с РЗЭ весьма велики  $\lg K = 15,0 - 19,0/$ . Тетраметафосфиматы РЗЭ по отсутствию склонности к образованию гидроксокомплексов скорее сходны с диэтилентриаминпентаацетатами  $\lg K = 19,5 - 23,0/$  и несколько менее устойчивыми ортофосфатами  $\lg K = 19,2 - 20,2/$ , чем с комплексонатами средней устойчивости, - нитрилотриацетатами  $\lg K = 10,4 - 12,7/$ , этилендиаминдиацетатами  $\lg K = 7,0 - 9,4/$  и иминодиацетатами  $\lg K = 5,9 - 7,7/$ .

#### Метастабильные фазы и конформационная изомерия цикла

Несмотря на общее взаимное сходство систем  $\text{LnCl}_3 - \text{M}_4(\text{TfMPm}) - \text{H}_2\text{O}$ , при их более детальном рассмотрении можно отметить ряд явлений, в различной мере присущих тем или иным лантанидам или их группам. Причиной дифференцированного отклонения катионов  $\text{Ln}^{3+}$  к циклическому аниону тетраметафосфиновой кислоты является высокая конформационная лабильность 9-членного гетероцикла.

Описанные в литературе тетраметафосфиматы щелочных, щелочнозе-



ние "вторичной" фазы фиксируется лишь по прошествии двух недель. Для более тяжелых лантанидов, начиная с Tb, перехода фаз не отмечено в течение месяца. Увеличение  $n$  во всех случаях замедляет течение реакций. Превращения сопровождаются понижением  $\sigma_{Ln}^{oct}$  и практически полным переходом катионов  $Ln^{3+}$  в новую фазу.

В системе  $CeCl_3 - K_4(TtMPm) - H_2O$  при  $n = 10$  превращение соли  $K_4H_9Ce(TtMPm)_2 \cdot 18H_2O$  протекает по схеме /2/, при меньших значениях  $n$ , - по схеме /1/.

Продукты превращения /3/ по составу аналогичны исходным, "первичным" фазам, однако, отличаются от них низкой растворимостью в избытке тетраметафосфата калия и в растворах комплексонов.

В отличие от тетраметафосфатов 1:1 и 2:1, для солей 3:4 вторичные процессы не характерны.

Согласно данным ИК-спектроскопического исследования тетраметафосфатов РЗЭ, образующихся в системах  $LnCl_3 - K_4(TtMPm) - H_2O$  /на рис.5 представлены некоторые типичные спектры/, установлено следующее распределение конформационных состояний  $TtMPm^{4-}$ -аниона в соединениях /табл.3/.

Для тетраметафосфатов РЗЭ 3:4, не испытывавших в испытание о раствором вторичных превращений, найдена единственная конформация цикла "ванна", устойчивая во всем ряду солей от La до Lu /такая же пространственная геометрия цикла свойственна для него в растворе/.

В ряду смешанных солей 1:1 анион представлен тремя различными конформерами. В группе Tb - Lu конформация аниона "ванна" сохраняется при переходе его из раствора в осадок. В группе Pr - Gd конформация "ванна", принудительно фиксируемая в твердых фазах 1:1 в момент их образования, оказывается неустойчивой и в ходе вторичных превращений меняется на более устойчивую, - типа "кресла". При этом в рамках группы Pr - Gd лантаниды дифференцируются



Рис. 5. ИК спектры тетраметаксофосфатов РЗЭ: 1-  $\text{La}_4(\text{TAMPm})_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ,  
 2-  $\text{Lu}_4(\text{TAMPm})_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , 3-  $\text{KLa}(\text{TAMPm})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 4-  $\text{KSm}(\text{TAMPm})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 5-  $\text{KEr}(\text{TAMPm})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 6-  $\text{K}_5\text{La}(\text{TAMPm})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 7-  $\text{K}_4\text{HGd}(\text{TAMPm})_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ .

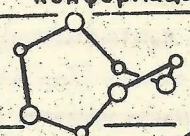
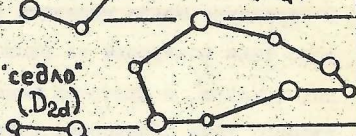
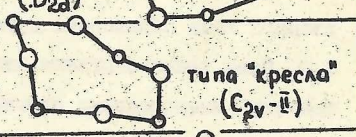
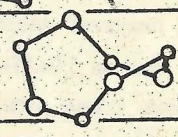
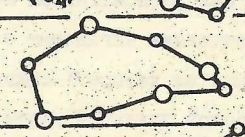
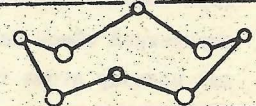


по скорости протекания вторичных процессов. В группе La, Ce образования "первичных" фаз 1:1 /с конформацией шикла "ванна"/, видимо крайне нестабильных, не происходит вообще и непосредственно выделяются устойчивые модификации с пространственной геометрией аниона "седло".

В тетраметафосфатах РЗЭ 2:1 анион существует в конформациях "седло" /La, Ce / и "корона" /Pr - Lu /. Для герия, как граничного элемента, могут быть получены производные обоих типов, -  $K_5Ce(TtMPm)_2 \cdot 12H_2O$  /с конформацией "седло"/ и  $K_4HfCe(TtMPm)_2 \cdot 18H_2O$  /с конформацией "корона"/, хотя протонированная соль легко претерпевает превращение по схеме /2/.

Таблица 3.

Конформационная изомерия  $TtMPm^{4-}$ -аниона в тетраметафосфатах РЗЭ

n <sup>+</sup>	Соединение	Ln	Конформация
3:4	$Ln_4(TtMPm)_3 \cdot kH_2O$	La-Lu	 "ванна" (S <sub>4</sub> )
1:1	$KLn(TtMPm) \cdot lH_2O$	La, Ce	 "седло" (D <sub>2d</sub> )
		Pr-Gd	 типа "кресла" (C <sub>2v</sub> -i)
		Tb-Lu	 "ванна" (S <sub>4</sub> )
2:1	$K_5Ln(TtMPm)_2 \cdot mH_2O$	La, Ce	 "седло" (D <sub>2d</sub> )
	$K_4HfLn(TtMPm)_2 \cdot mH_2O$	Pr-Lu	 "корона" (C <sub>4v</sub> )

ратуры и влажности воздуха в процессе высушивания. Смешанные соли  $M_n(Ln(TtMPm) \cdot nH_2O)$  возможно имеют кристаллический характер, однако, исключительно мелкодисперсны и, видимо, склонны к выветриванию.

Они практически нерастворимы в воде. Смешанные соли состава  $M_5Ln(TtMPm)_2 \cdot mH_2O$  /  $M = Na, Rb, Cs$  / представляют собой выветривающиеся на воздухе кристаллы. В системах с  $K_4(TtMPm)$  лантан и перий также дают полнозамещенные соли, а остальные лантаниды образуют кристаллические кислые производные  $K_4HLn(TtMPm)_2 \cdot mH_2O$ . Невыветрившиеся образцы кислых солей по составу близки к 1В-гидратам. Тетраметафосфаты РЗЭ 2:1 инконгруентно растворимы в воде.

На рис. I графически представлены аналитические данные для системы  $YbCl_3 - K_4(TtMPm) - H_2O$ . Следует отметить, что в ряду "калиевых" систем аналогичный вид имеют кривые  $c_{Ln}^{ост} = f(n)$  и области существования тетраметафосфатов остальных лантанидов /исключая La и Ce /.

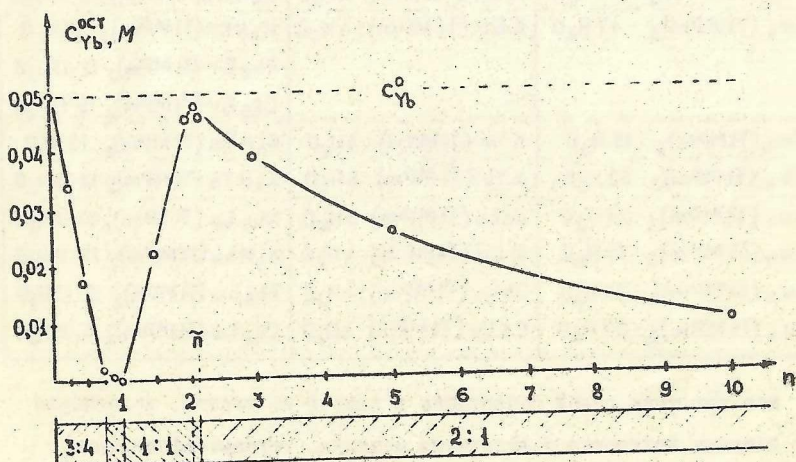


Рис. I. Кривая  $c_{Yb}^{ост} = f(n)$  и области существования тетраметафосфатов иттербия в системе  $YbCl_3 - K_4(TtMPm) - H_2O$ ;  $t = 20^\circ$ .

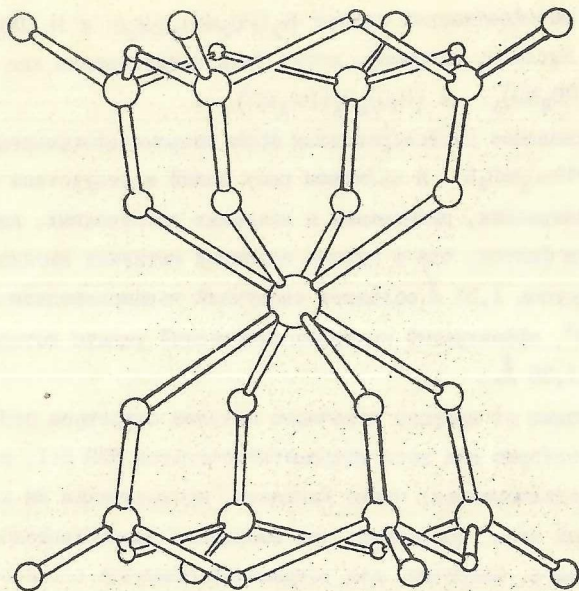


Рис.6. Строение комплексного аниона  $[Tm(TMPm)_2]^{5-}$ .

Средние значения внутрциклических валентных углов  $MPN$  и  $PNP$  составляют  $109,5$  и  $126,4^\circ$ , внешциклических  $OPN$  -  $118,7^\circ$ . Средние значения длины связей  $P-N$  и  $P-O$  равны соответственно  $1,68$  и  $1,50 \text{ \AA}$ , причем связи  $P-O$  в  $PO_2$ -группах выравнены. Хотя конфигурация  $TMPm^{4-}$ -аниона "корона" обнаружена только в тетраметафосфиматах РЗЭ, валентные углы и длины связей в цикле близки аналогичным параметрам аниона в солях с другими катионами.

В некоторых положениях катионов  $K^+$ , занимающих в структуре однократные позиции, статистически появляются молекулы  $H_2O$  /в одном случае из трех/. Замена катионов  $K^+$ , видимо, осуществляется теми молекулами воды, на которые мигрирует протон, то есть катионами  $H_3O^+$ . Аналогичная трактовка предложена в литературе для гидратов кислых метафосфиматов калия, рубидия и цезия, а также для

гидратов метафосфимовых кислот  $H_3(PO_2NH)_3 \cdot 2H_2O$  и  $H_4(PO_2NH)_4 \cdot 2H_2O$  [12,13]. Кислоты, например, могут быть представлены как  $(H_5O_2)H_2(PO_2NH)_3$  и  $(H_3O)_2H_2(PO_2NH)_4$ .

Существование протонированных форм тетраметафосфиматов РЗЭ  $K_4HLn(TMPrm)_2 \cdot mH_2O$  в калиевом ряду солей и отсутствие таковых в рядах натриевых, рубидиевых и цезиевых производных, видимо, связано с тем фактом, что в группе щелочных металлов именно ион калия с радиусом 1,33 Å обладает наилучшей взаимозаменяемостью с ионом  $H_3O^+$ , эффективный кристаллохимический радиус которого оценивается в 1,35 Å.

Независимо от природы щелочного металла островное строение, видимо, характерно для всех тетраметафосфиматов РЗЭ 2:1, в которых, согласно стехиометрии, число лигандов, приходящихся на каждый центральный атом, достаточно для насыщения координационной емкости последнего. Напротив, для тетраметафосфиматов 1:1 и 3:4 следует предполагать полимерное строение, то есть наличие цепей, слоев или каркасов, связующими звеньями в которых служат  $(TMPrm)^{4-}$ -анионы, выполняющие функцию мостиковых лигандов. В таком качестве один лиганд может участвовать в насыщении внутренней сферы более чем одного центрального атома.

Особенностью строения кислых солей  $K_4HLn(TMPrm)_2 \cdot mH_2O$  является нецентросимметричность координационных полиэдров атомов РЗЭ, представляющих собой квадратную антипризму. Благодаря отсутствию центра симметрии в ближайшем окружении атомов РЗЭ соединения обнаруживают пьезоэлектрический эффект и проявляют люминесцентную активность. В последнем случае важную роль играет также изолированный характер комплексных анионов  $[Ln(TMPrm)_2]^{5-}$  и большие расстояния  $L_n - L_n$ . Отрицательное влияние на люминесцентные свойства молекул кристаллизационной воды частично устраняется при обезвоживании соединений, которое, однако, происходит ступенчато и не для

одного из них не может быть осуществлено полностью /без разложения соединения/.

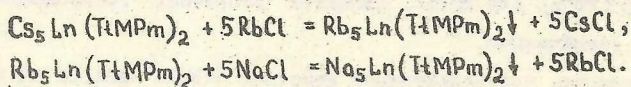
Разложение тетраметафосфатов РЗЭ, независимо от стехиометрии и природы лантанида и щелочного металла, начинается при температуре порядка 200° и в первую очередь затрагивает циклическую систему. В результате термоллиза, протекающего по схеме:



выделяется аммиак, при этом в реакции может участвовать как сохраняющаяся в соединении гидратная вода, так и атмосферная влага. В ходе термических превращений происходит формирование фосфатных структурных мотивов, причем их характер определяется стехиометрией исходных соединений, температурой и продолжительностью нагревания, составом окружающей газовой фазы. Так, одним из продуктов нагревания  $\text{Na}_5\text{Nd}(\text{TtMPm})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  является тетраметафосфат натрия-неодима, идентифицированный по данным люминесцентного анализа.

В кислых растворах тетраметафосфаты РЗЭ /как и соли других металлов/ также испытывают превращения, затрагивающие целостность циклов /медленно при комнатной температуре, быстрее при нагревании/. В этом случае конечными продуктами реакции являются ортофосфаты аммония и РЗЭ. В нейтральной среде соединения устойчивы как в отношении деструкции цикла, так и с точки зрения обычного кислотно-основного гидролиза, несмотря на то, что они образованы многоосновной кислотой средней силы и умеренно сильными основаниями.

Среди реакций обмена внешнесферными ионами можно отметить превращение более растворимых тетраметафосфатов РЗЭ в менее растворимые:



## В В О Д И

1. Изучено взаимодействие катионов  $Ln^{3+}$  с тетраметафосфат-анионом

$P_4O_{10}N_4H_4^{4-}$  / $TMPm^{4-}$ / в системах:

$LnCl_3 - Na_4(TMPm) - H_2O$ , где  $Ln = La, Ce, Eu, Ho, Lu$ ;

$LnCl_3 - K_4(TMPm) - H_2O$ , где  $Ln = La - Lu$  /кроме Pm/;

$LnCl_3 - M_4(TMPm) - H_2O$ , где  $Ln = La, Pr, Gd, Er, Lu$  и  $M = Rb, Cs$ .

2. Найдено, что в зависимости от исходного отношения

$n = M_4(TMPm) : LnCl_3$ , природы лантанида и щелочного металла

образуются тетраметафосфаты лантанидов следующего состава

/различающиеся отношением  $n^T = \text{лиганд} : \text{лантанид}/$ :

простые  $/n^T = 3:4/ Ln_4(TMPm)_3 \cdot nH_2O$  при  $0 < n < 0,75$ ;

смешанные  $/n^T = 1:1/ MLn(TMPm) \cdot nH_2O$  при  $1 \leq n \leq 2,1+4$ ;

смешанные  $/n^T = 2:1/ M_5Ln(TMPm)_2 \cdot mH_2O$  / $M = Na$ ;  $Ln = La, Ce,$

$Eu, Ho, Lu$ .  $M = K$ ;  $Ln = La, Ce$ .  $M = Rb, Cs$ ;  $Ln = La, Pr, Gd,$

$Er, Lu$  / при  $n \geq 2,1+4$ ;

смешанные кислые  $/n^T = 2:1/ K_4HLn(TMPm)_2 \cdot mH_2O$  / $Ln = Pr - Lu$  /

при  $n \geq 2,1+2,2$ ; / $Ln = Ce$  / при  $n = 10$ .

Области существования индивидуальных соединений частично перекрываются, обуславливая появление фаз переменного состава.

3. На основе данных исследования систем разработаны оптимальные условия синтеза тетраметафосфатов РЗЭ.

4. Обнаружено, что при различном времени перемешивания смесей метастабильные тетраметафосфаты 1:1 и 2:1 группы лантанидов  $La - Gd$  претерпевают "вторичные" превращения, заключающиеся в изменении их состава /переход соединений 2:1 в соединения 1:1/ или свойств /при сохранении состава соединений 1:1 изменяется физическое состояние осадков, растворимость в присутствии  $M_4(TMPm)$  или ЭДТА/. Продукты "вторичных" превращений являются устойчивыми.

5. Показано, что селективное действие  $TMPm^{4-}$ -аниона на катионы  $Ln^{3+}$

проявляющееся в существовании метастабильных тетраметафосфиматов лантанидов и в их "вторичных" превращениях, связано с конформационной лабильностью циклического лиганда. В результате исследования ИК спектров соединений установлено, что:

а/ в тетраметафосфиматах 3:4 лиганд присутствует в форме "ванны" /точечная группа симметрии  $S_4$  /;

б/ в устойчивых смешанных солях 1:1 цикл имеет конформацию "седло" / $D_{2d}$  / для La и Ce, типа "кресла" / $C_{2v}$ -II/ для Pr - Gd и форму "ванны" / $S_4$  / для Tb - Lu;

в/ в средних смешанных солях 2:1 анион обнаруживает конформацию "седло" / $D_{2d}$  / /La, Ce /, а в кислых - конформацию "корона" / $C_{4v}$  / /Pr - Lu/.

6. Изучена кристаллическая структура тетраметафосфимата

$K_4Nd(TMPm)_2 \cdot 18H_2O$ , кристаллизующегося в моноклинной сингонии. Подтверждено, что в этом соединении лиганд присутствует в форме "короны". Структура включает комплексный анион  $[Tm(TMPm)_2]^{5-}$ . Координационный полиэдр атома Tm представляет собой квадратную антипризму /к.ч. = 8/. Протон присутствует в виде катионов  $H_3O^+$ , статистически замещая ионы  $K^+$ .

7. Методом рентгенофазового анализа установлено, что все тетраметафосфиматы  $K_4M.Ln(TMPm)_2 \cdot nH_2O$  изоструктурны.

8. Термогравиметрически показано, что характер разложения соединений различной стехиометрии одинаков. Во всех случаях разложение начинается при температуре порядка  $200^\circ$  и сопровождается удалением азота в виде аммиака и образованием в конечном итоге конденсированных фосфатов. Одним из продуктов нагревания  $Na_5Nd(TMPm)_2 \cdot 12H_2O$  является циклотетрафосфат  $NaNd(PO_3)_4$  идентифицированный спектрально-люминесцентным методом.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Розанов И.А., Бердников В.Р., Береснев Э.Н., Мурашов Д.А. Взаимодействие в системе тетраметафосфат калия - хлорид празеодима - вода.- ДАН СССР, 1977, т.234, №1, с.83-85.
2. Розанов И.А., Мурашов Д.А., Бердников В.Р., Береснев Э.Н. Взаимодействие в системах тетраметафосфат калия - хлорид лантанида - вода.- Координационная химия, 1979, т.5, №9, с.1319-1324.
3. Сукова Л.М., Петров К.И., Розанов И.А., Мурашов Д.А. Об интерпретации колебательных спектров тетраметафосфатов РЗЭ.- ИХХ, 1979, №9, с.2396-2401.

Цитируемая литература

1. Steger E., Lunkwitz K. Natriumtetrametaphosphinat-Hydrate.- Z.anorg.allgem.Chem., 1961, B.313, s.262-270.
2. Pollard F.H., Nickless G., Warrender R.W. Chromatographic Studies on the Hydrolysis of Phosphorus Compounds.- J.Chromatogr., 1962, N°9, p.493-505.
3. Lunkwitz K., Steger E. Struktur des Trimetaphosphinat-Ions in Lösung und Kristall.- Spectrochim.acta, pt.A, 1967, v.23, p.2593-2604.
4. Розанов И.А., Бердников В.Р., Тананаев И.В., Чельцов П.А. Триметафосфаты многовалентных металлов. Изучение взаимодействий в системе  $\text{LaCl}_3 - \text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ .- ДАН СССР, 1971, т.201, №4, с.872-874.
5. Бердников В.Р. канд. диссертация "Исследование триметафосфатов алюминия, галлия, индия и редкоземельных элементов".- М.: ИОНХ им. Н.С.Курнакова, 1975.
6. Розанов И.А., Медведева Л.Н., Сокол В.И., Побединна А.Б. Триметафосфаты некоторых двух- и трехвалентных металлов.-



7. Розанов И.А., Медведева Л.Я., Береснев Э.Н., Сокол В.И.  
Тетраметафосфиматы меди.- Координационная химия, 1978, т.4, №5,  
с.684-687.
8. Steger E., Lunkwitz K. Tetrametaphosphimsäure, ihr Hydrat und  
die Deuteriumverbindungen.- Z.anorg.allgem.Chem., 1962, B.316,  
S.293-304.
9. Lunkwitz K., Steger E. Tetrametaphosphimate von K, Rb und  
Cs.- Z.anorg.allgem.Chem., 1968, B.358, S.111-124.
10. Steger E., Lunkwitz K. Tetrasilber- und Oktasilber-Tetrameta-  
phosphimate.- Z.anorg.allgem.Chem., 1961, B.313, S.271-280.
11. Steger E., Lunkwitz K. Zur Struktur des Tetrametaphosphimat-  
Anions in Lösung und Kristallen.- J.Mol.Struct., 1969, N°3,  
p.67-75.
12. Corbridg D.E.C. The Structural Chemistri of Phosphorus. Am-  
sterdam-London-New-York, 1974.
13. Attig B., Mootz D. Kristallstrukturen von Säurehydraten und  
Oksoniumsalzen.- Z.anorg.allgem.Chem., 1976, B.419, S.139-156.

Подписано к печати 2.04.80 г. Т-00443  
Зак. 245 I,4 п.л. Тир. 150 экз.

---

печатно-множительная лаборатория  
ИСИ АН СССР