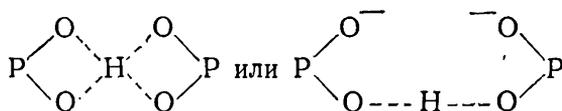


изменяется при диссоциации протонов фосфоновых групп: наблюдается смещение сигналов в области рН 2—3,66 (две фосфоновые группы, см. рис. 2), рН 6—7,5 (фосфоновая и спиртовая), рН 10—11 (фосфоновая).

Для системы метаниобат калия — оксиэтилидендифосфонат калия практически не наблюдается смещения сигналов ОЭДФ при рН < 4,5 по отношению к форме $K_2H_3C_2P_2O_7H_3$ и в области рН 6—10 по отношению к $K_4HC_2P_2O_7H_3$. По-видимому, связывание с ниобием (наличие комплексов в этих условиях доказано) не сдвигает сигнал CH_3 -группы ОЭДФ по сравнению с той формой, которая входит в комплекс. Смещение сигналов связано с присоединением протонов к несвязанным фосфоновым группам. Это согласуется со схемой, предложенной для моноядерного комплекса ($C_{OЭДФ} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Изменение положения перегибов при более высоких концентрациях (рН-потенциометрия) в сочетании с данными ПМР дает сведения о группах, которые участвуют в полимеризации. Присоединение четырех протонов в интервале рН 10—11 свидетельствует о том, что при более высоких концентрациях с ниобием связано четыре фосфорильных кислорода и имеются свободные

-группы, через которые может происходить образование полимерных цепочек с участием водородных связей:



Повышение рН во времени в растворах с концентрацией ОЭДФ 0,1 моль/л может быть связано с увеличением степени полимеризации: димер переходит в тример и т. д.

1. Голуб А. М., Нгуен Чонг Уен, Григоренко Ф. Ф. Ниобаты свинца.— Журн. неорганической химии, 1969, 14, № 5, с. 1160—1164.
2. Голуб А. М., Черниченко Т. Ф., Михайличенко Н. И. Образование комплексов ниобия с оксиэтилидендифосфоновой кислотой.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 4, с. 346—349.
3. О комплексообразующих свойствах оксиэтилидендифосфоновой кислоты / М. И. Кабачник, Р. П. Ластовский, Т. Я. Медведь и др. — Докл. АН СССР, 1967, 177, № 3, с. 582—585.
4. Wada H., Fernando O. Interaction of Methanediolhydroxyphosphonic Acid and Ethane dihydroxy 1,1 diphosphonic Acid with Alkaline Earth Metal Ions.— Anal. Chem., 1972, 44, N 9, p. 1640—1643.
5. Черниченко Т. Ф., Михайличенко Н. И. ИК-спектры поглощения оксиэтилидендифосфонатов ниобия и тантала.— Укр. хим. журн., 1979, 49, № 12, с. 1235—1237.
6. Лемпрей Х. Химические соединения тантала и ниобия.— В кн.: Ниобий, тантал и их сплавы. М.: Металлургия, 1966, с. 285—303.

Донецкий медицинский институт
Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 25.01.83

УДК 546.311'39'683.1'185.

СИНТЕЗ ТЕТРАФОСФАТОВ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

О. В. Емельянов, К. М. Бойко, В. В. Скопенко

Систематические данные о получении сравнительно чистых тетрафосфатов (4Р) одновалентных металлов [1, 2] в литературе отсутствуют. Получена в хроматографически чистом состоянии и изучена лишь кристаллическая соль аммония [3—5].

Мы синтезировали $M'_6P_4O_{13} \cdot xH_2O$ (где M' —Li, Na, K, Rb, Cs, Tl и NH_4) путем реакций экстракционного обмена между тетрафосфатом бензидиния и гидроксидом соответствующего металла.

Чистоту тетрафосфатов контролировали с помощью бумажной хроматографии [6, 7]. Опыты проводили при температуре от 0 до $+5^\circ$. Хроматографически чистый 4Р бензидиния получали из 4Р аммония [3], загрязненного моно- и дифосфатом (рис. 1), используя принцип селективного осаждения полифосфатов бензидином в зависимости от

Анион фосфата	а			б						
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
Моно	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○
Ди	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○
Три	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Тетра	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Пента	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Лития	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Натрия	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Калия	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Рубидия	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Цезия	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Таллия	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Рис. 1. Хроматограммы синтезированных соединений. а—Свежеполученные: 1—тетрафосфат аммония, исходное вещество; 2 — $(NH_4)_6P_4O_{13} \cdot 2H_2O$, $Rb_6P_4O_{13} \cdot 3H_2O$, $Cs_6P_4O_{13} \cdot 2H_2O$; 3 — $Li_6P_4O_{13} \cdot 6H_2O$, $Na_6P_4O_{13} \cdot 2H_2O$, $K_6P_4O_{13} \cdot H_2O$, $Tl_6P_4O_{13}$. б — Тетрафосфаты после хранения в течение 1 мес при $5-7^\circ$ над $CaCl_2$ (1, 6), H_2SO_4 (2—5) и 4 мес при $20 \pm 5^\circ$ (7): 1 — $Li_6P_4O_{13} \cdot 6H_2O$; 2 — $Na_6P_4O_{13} \cdot 2H_2O$; 3 — $K_6P_4O_{13} \cdot H_2O$; 4 — $Rb_6P_4O_{13} \cdot 3H_2O$; 5 — $Cs_6P_4O_{13} \cdot 2H_2O$; 6 — $Tl_6P_4O_{13}$; 7 — $(NH_4)_6P_4O_{13} \cdot 2H_2O$.

pH [8]. Осаждение вели из 10—15 %-ного раствора сырого тетрафосфата аммония 2 %-ным раствором бензидина в 3 %-ной HCl . Бензидин, гидроксиды лития, натрия, калия и аммония использовали квалификации «х. ч.». Растворы гидроксидов рубидия, цезия и таллия получали из соответствующих сульфатов [9] с соблюдением мер защиты от CO_2 . Фосфор определяли волуметрическим титрованием фосфомолибдата [10], щелочные металлы и таллий — атомно-адсорбционной спектрофотометрией, воду — по потере массы при нагревании, аммиак — отгонкой.

Для получения $M'_6P_4O_{13}$ твердый 4Р бензидиния взбалтывали с двукратным избытком 1—1,5 н. раствора соответствующего гидроксида в присутствии хлороформа, который экстрагировал образующийся при этом бензидин, а из водных фаз, содержащих $M'_6P_4O_{13}$, последние высаливали органическими растворителями. Экстракцию хлороформом повторяли 2—3 раза.

Для получения хроматографически чистого 4Р аммония 10 г порошкообразного 4Р бензидиния экстрагировали смесь 200 мл 1 н. водного раствора аммиака и 350 мл хлороформа. Экстракцию повторяли, добавляя 150 мл хлороформа. Из профильтрованного водного слоя продукт высаливали метанолом. Выход тетрафосфата аммония составлял $\sim 85\%$ от теоретического.

Тетрафосфаты лития и таллия также высаливали метанолом, а натрия, калия, рубидия и цезия — ацетоном. Поскольку последние образуются в виде некристаллизующихся масел, их вначале очищали пере-высаливанием и повторной промывкой ацетоном, а затем переводили в твердое состояние. Для этого маслообразный 4Р натрия повторно обрабатывали при энергичном перемешивании метанолом, а 4Р калия, рубидия и цезия — смесью метанола с триэтилортоформиатом, взятых в соотношении 1:1, 1:2 и 1:3 соответственно. Образовавшиеся твердые продукты отфильтровывали, промывали указанными смесями растворителей и высушивали в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 . Выход тетрафосфатов натрия, калия и рубидия составлял $\sim 65\%$, а лития, цезия и таллия — $\sim 80\%$. Тетрафосфаты 4Р рубидия, цезия и таллия выделены впервые.

Разработанный метод синтеза позволяет существенно ускорить процесс, а также увеличить выход и чистоту продуктов по сравнению с методикой, описанной в [1].

Результаты химического анализа полученных веществ приведены

в табл. 1. Все они, кроме 4Р таллия, содержат в своем составе воду. Как видно из хроматограмм (рис. 1), свежеприготовленные тетрафосфаты аммония, рубидия и цезия являются хроматографически чистыми, а лития, натрия и калия немного загрязнены; соль таллия загрязнена дифосфатом на ~20—30 %; при длительном хранении в твердом состоянии они разлагаются. Наиболее устойчивым в этом отношении является 4Р аммония.

Из полученных тетрафосфатов кристаллическими являются соли аммония, цезия и таллия, а остальные — рентгеноаморфны. В табл. 2 приведены результаты рентгенографического исследования 4Р цезия.

Таблица 1
Химический анализ выделенных соединений

Формула	Фосфор, %		Щелочной металл (аммоний), %		Вода, %	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
$(\text{NH}_4)_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,1	26,02	21,3	21,46	—	7,56
$\text{Li}_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25,8	25,72	9,0	8,65	22,1	22,44
$\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23,7	24,49	26,4	27,27	8,1	7,12
$\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,5	21,20	39,3	40,14	3,5	3,08
$\text{Rb}_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13,9	13,79	56,3	57,06	6,1	6,01
$\text{Cs}_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,8	10,63	68,0	68,43	3,14	3,09
$\text{Tl}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$	8,2	7,96	78,8	78,62	0,2	—

Таблица 2
Межплоскостные расстояния и интенсивности пиков в дифрактограмме $\text{Cs}_6\text{P}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

d/n	I	d/n	I	d/n	I
6,08	15	3,40	45	2,57	14
5,61	20	3,28	26	2,47	18
5,26	15	3,20	67	2,33	24
4,87	23	3,18	75	2,30	25
4,41	60	3,14	44	2,24	13
4,29	50	3,09	46	2,197	13
4,14	78	3,03	67	2,077	15
4,08	50	3,00	52	2,024	23
3,89	40	2,93	100	1,954	43
3,72	70	2,88	17	1,858	25
3,58	40	2,78	38	1,851	23
3,55	45	2,62	17	1,814	25
3,45	32				

Термографическое исследование синтезированных веществ проводили в сочетании с хроматографией и рентгенографией. При нагревании гидратированных образцов вначале происходит дегидратация и термогидролиз 4Р-аниона, а при высоких температурах — плавление продуктов поликонденсации. При термическом разложении тетрафосфата лития основными продуктами являются дифосфат, образующийся при 530°, и полифосфат. При термогидролизе 4Р натрия и калия образуются трифосфаты (290 и 340° соответственно), кроме того, при разложении соли калия образуется и нерастворимый полифосфат. Термограммы тетрафосфатов рубидия, цезия и таллия и хроматограммы продуктов их термического разложения приведены на рис. 2 и 3. В процессе разложения 4Р рубидия образуются кристаллические трифосфат (300°) и нерастворимый полифосфат (340°). Эндозффект при 600°, возможно,

отвечает плавлению последнего. Для 4Р цезия экзоэффект при 110° соответствует кристаллизации кислого ортофосфата, а экзоэффект при 180°, очевидно, полиморфному превращению в смеси орто- и дифосфатов. При 360 и 430°, по-видимому, происходят реакции конденсации моно- и дифосфатов с образованием аморфных три-, тетра- и полифосфатов. При 900° в смеси преобладают дифосфат и нерастворимый полифосфат. Для безводного 4Р таллия при 120° наблюдается оплавление

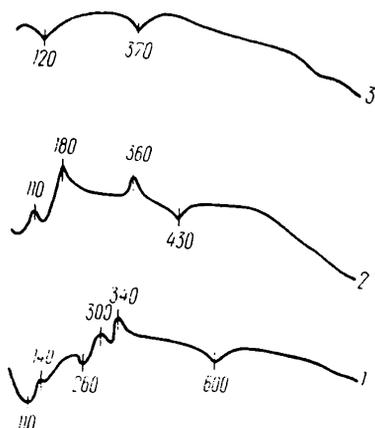


Рис. 2. Термоэффекты на термограммах тетрафосфатов: 1 — $Rb_6P_4O_{13} \cdot 3H_2O$; 2 — $Cs_6P_4O_{13} \cdot 2H_2O$; 3 — $Tl_6P_4O_{13}$.

Анион фосфата	$Rb_6P_4O_{13} \cdot 3H_2O$				$Cs_6P_4O_{13} \cdot 2H_2O$				$Tl_6P_4O_{13}$		
	110°	340°	600°	900°	110°	180°	360°	900°	120°	370°	1800°
Моно-	●	●	○	○	●	●	○	○	●	○	●
Ди-	●	●	○	○	○	○	○	○	●	●	●
Три-	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	○
Тетра-	●	●	○	○	●	○	○	○	●	○	○
Пента-	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Гекса-	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Гепта-	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Окта-	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Полу- Пяти- старта	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Рис. 3. Хроматограммы продуктов термического разложения тетрафосфатов.

образца с образованием смеси моно- — пента- и полифосфатов. Дальнейшее нагревание приводит к упрощению состава этой смеси. При 370° в ней доминирует трифосфат, а при 800° — дифосфат.

ИК-спектры выделенных соединений указывают на то, что с изменением металла (I) структура 4Р-аниона также существенно не изменяется по сравнению с 4Р натрия [11]. В ИК-спектрах $M_6P_4O_{13}$ наблюдается некоторое понижение значений колебательных частот связей Р—О с увеличением атомного номера металла. Так, для тетрафосфата цезия $\nu_{as} PO_2$ составляет 1240 cm^{-1} , а для 4Р натрия — 1252 cm^{-1} [11].

1. Thilo E., Rätz R. Über die Konstitution des Natrium tetrametaphosphates und Eigenschaften der Tetraphosphate.— Z. anorg. Chem., 1949, 260, N 4/5, S. 255—266.
2. Quimby O. T. Soluble crystalline polyphosphates — their purification, analysis and properties.— J. Phys. Chem., 1954, 58, N 8, p. 603—618.
3. Griffith E. J. The preparation of ammonium tetrapolyphosphate, $(NH_4)_6 P_4O_{13} \cdot 6H_2O$. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, N 8, p. 1381—1383.
4. Farr T. D., Willard J. W. Solubility in system $NH_3 - H_3PO_4 - H_4P_2O_7 - H_5P_3O_{10} - H_6P_4O_{13} - H_2O$ at 0 °C. — J. Chem. Eng. Data 1972, 17, N 3, p. 317—319.
5. Waerstad K. R., Mc. Clellan G. H. Crystal data for ammonium tri- and tetrapolyphosphates.— J. Appl. Crystallogr., 1974, 7, N 3, p. 404—405.
6. Pfrengle O. Die Papierchromatographie der Kondensierten Phosphate. — Z. Analyt. Chem., 1957, 158, N 2, S. 81—92.
7. Kollof R. H. The rapid, trace analysis of phosphate mixtures by a paper chromatographic, densitometric procedure.— Anal. Chem., 1961, 33, N 3, p. 373—379.
8. Bush N., Ebel J. P. Recherches sur les poly et metaphosphates.— VI. Resultats complementaires sur le fractionnement des polyphosphates par les composés organiques basiques.— Bull. Soc. chim. France, 1956, N 5, p. 758—761.
9. Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. Г. Брауэра.— М.: Изд-во иностр. лит., 1956.—896 с.
10. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. Н. Гофман.— М.: Изд-во иностр. лит., 1957.—1016 с.
11. Bues W., Gehrke H.-W. Schwingungsspektren von Schmelzen, Gläsern und Kristallen des Natrium — di-, tri- und tetraphosphats. — Z. Anorg. Chem., 1956, 288, N 5/6, S. 291—306.