

И. А. РОЗАНОВ, В. Р. БЕРДНИКОВ, академик И. В. ТАНАНАЕВ,
П. А. ЧЕЛЫЦОВ

ТРИМЕТАФОСФИМАТЫ МНГОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ.
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ
 $\text{LaCl}_3 - \text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 - \text{H}_2\text{O}$

В последнее время было установлено, что метафосфиматы некоторых металлов могут найти практическое применение, например, для получения электроизоляционных материалов (¹). Однако сведения об этом классе соединений крайне ограничены. Немногочисленные работы, посвященные метафосфиматам, затрагивают главным образом только соединения щелочных, щелочноземельных элементов и серебра (²⁻¹⁰). Из триметафосфиматов (ТМФ) многовалентных металлов упоминается только о соединении состава $\text{H}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_3\}$ (¹¹). В связи с этим представлялось интересным установить условия образования триметафосфиматов других многовалентных металлов и изучить их физико-химические свойства.

В настоящей статье изложены результаты исследования взаимодействия в системе $\text{LaCl}_3 - \text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 - \text{H}_2\text{O}$. Триметафосфимат натрия $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ был получен гидролизом тримерного фосфонитрилхлорида $(\text{PNCl}_2)_3$ по методу (⁴). Стехиометрию исходного раствора LaCl_3 устанавливали методом, аналогичным описанному в (¹²). Взаимодействие LaCl_3 с $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ изучали методом остаточных концентраций (¹³). Концентрация LaCl_3 в системе составляла $5 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Смеси готовили добавлением раствора LaCl_3 к раствору $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ при непрерывном перемешивании и затем доводили объем системы до 100 мл. Отношение $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ к La^{3+} в исходных смесях (n) изменялось от 0,25 до 6. После приготовления смесь перемешивали при помощи мешалки при 25° до состояния равновесия в течение 24 час., затем раствор отделяли от осадка

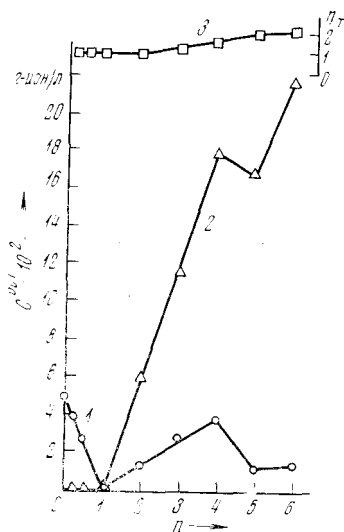
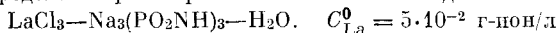


Рис. 1. Система $\text{LaCl}_3 - \text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 - \text{H}_2\text{O}$: 1 — $C_{\text{La}}^{\text{ост}}$; 2 — $C_{\text{ТМФ}}^{\text{ост}}$; 3 — n_t

фильтрованием, осадок отжимали на прессе и сушили до постоянного веса на воздухе.

В растворе определяли остаточные концентрации La^{2+} ($C_{\text{La}}^{\text{ост}}$) и триметафосфимата ($C_{\text{ТМФ}}^{\text{ост}}$). Твердые фазы анализировали на содержание лантана, натрия, фосфора и азота. Лантан определяли оксалатным методом, натрий — методом пламенной фотометрии, азот — по Дюма. Для определения фосфора гравиметрически (¹⁴) необходимо предварительно триметафосфимат-пон количественно разложить до ортофосфат-иона. Для этого пробу прокалывали при 450° в течение 1 часа, остаток растворяли в конц. HCl и полученный раствор нагревали на песчаной бане в течение 1 часа.

Определение растворимости и состава осадков в системе



n	$C_{\text{La}}^{\text{ост}}, \text{ г-ион/л}$	$C_{\text{ТМФ}}^{\text{ост}}, \text{ г-ион/л}$	$\Delta C_{\text{La}} = C_{\text{La}}^0 - C_{\text{La}}^{\text{ост}}, \text{ г-ион/л}$	$\Delta C_{\text{ТМФ}} = C_{\text{ТМФ}}^0 - C_{\text{ТМФ}}^{\text{ост}}, \text{ г-ион/л}$	$n_T = \frac{\Delta C_{\text{ТМФ}}}{\Delta C_{\text{La}}}$
0,25	$3,86 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$1,2282 \cdot 10^{-2}$	1,08
0,5	$2,608 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$2,392 \cdot 10^{-2}$	$2,482 \cdot 10^{-2}$	1,04
1,0	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$4,969 \cdot 10^{-2}$	$4,983 \cdot 10^{-2}$	1,003
2,0	$1,043 \cdot 10^{-2}$	$5,91 \cdot 10^{-2}$	$3,957 \cdot 10^{-2}$	$4,09 \cdot 10^{-2}$	1,03
3,0	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$11,6 \cdot 10^{-2}$	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	1,31
4,0	$3,77 \cdot 10^{-2}$	$17,9 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	1,70
5,0	$1,122 \cdot 10^{-2}$	$16,7 \cdot 10^{-2}$	$3,878 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	2,13
6,0	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$21,5 \cdot 10^{-2}$	$3,74 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	2,27

Результаты эксперимента представлены на рис. 1 и в табл. 1. Как видно из этих данных, при взаимодействии $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ с LaCl_3 в области n от 0,25 до 1 происходит постепенное уменьшение остаточных концентраций La^{3+} , эквивалентное количеству прибавленного триметафосфимата. Остаточные концентрации $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ имеют в этом интервале близкие

Таблица 2

Химический анализ и состав триметафосфиматов редкоземельных элементов

	Найдено					Состав соединений
	М, %	Р, %	Н, %	H_2O^* , %	М : $(\text{PO}_2\text{NH})_3$: H_2O	
La	29,4	19,7	8,7	20,9	1 : 1,0 : 5,5	La $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5,5 \text{ H}_2\text{O}$
Pr	28,7	19,07	8,25	23,3	1 : 1,0 : 6,32	Pr $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
Nd	29,5	19,03	8,46	22,6	1 : 1,0 : 6,11	Nd $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
Sm	30,4	18,8	8,23	22,3	1 : 1,0 : 6,14	Sm $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
Eu	30,9	18,4	8,62	22,8	1 : 0,98 : 6,26	Eu $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
Gd	31,0	18,3	8,23	22,9	1 : 1,0 : 6,45	Gd $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$
Tb	32,3	19,7	8,27	18,1	1 : 1,04 : 4,93	Tb $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
Dy	32,0	18,5	8,28	21,4	1 : 1,0 : 6,01	Dy $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
Ho	32,2	16,8	8,61	25,5	1 : 0,93 : 7,28	Ho $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
Er	32,3	19,2	8,72	19,4	1 : 1,07 : 5,60	Er $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
Yb	33,0	18,7	7,62	19,9	1 : 1,05 : 5,76	Yb $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
Lu	33,1	18,7	8,43	19,8	1 : 1,06 : 5,82	Lu $(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$

* Вода определена по разности.

между собой значения, равные $\sim 2 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л, соответствующие, очевидно, растворимости осадка*. Рассчитанные по остаточным концентрациям отношения $(\text{PO}_2\text{NH})_3$ к La в твердых фазах для этих точек равны 1 (n_T на рис. 1 и в табл. 1). Приведенные данные свидетельствуют о том, что при $0,25 \leq n \leq 1$ образуется одна конгруэнтно растворимая твердая фаза с $n = 1$. Химический анализ осадка, выделенного при $n = 1$, позволил установить состав образующегося триметафосфимата лантана — $\text{La}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5,5 \text{ H}_2\text{O}$ (см. табл. 2).

Из кривой n_T рис. 1 видно, что соединение указанного состава существует до $n = 2$, хотя $C_{\text{La}}^{\text{ост}}$ возрастает, по-видимому, вследствие процесса комплексообразования. В дальнейшем, однако, состав осадка, находящегося в равновесии с раствором, начинает непрерывно изменяться в сторону

* Несколько более высокие значения $C_{\text{ТМФ}}^{\text{ост}}$ при избытке лантана в растворе, по-видимому, могут быть вызваны комплексообразованием со стороны лантана или влиянием ионной силы раствора.

увеличения отношения $(\text{PO}_2\text{NH})_3^3 : \text{La}^{3+}$, пока при $n = 5$ не достигает значения, равного 2. Это значение сохраняется и в точке $n = 6$, что позволяет сделать вывод об образовании в системе еще одного инконгруэнтного растворимого соединения, имеющего минимальную растворимость в точке с $n = 5$. Дальнейшее возрастание растворимости, по-видимому, обусловлено образованием более сложных комплексов.

На основании химического анализа твердой фазы, выделенной при $n = 5$, установлено, что она имеет состав $\text{Na}_3\text{La}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (най-дено %: Na 9,16; La 16,7; P 22,49; N 10,2; H_2O (по разности) 17,54; $\text{Na} : \text{La} : (\text{PO}_2\text{NH})_3 : \text{H}_2\text{O} = 3,27 : 1 : 2,02 : 8,12$).

Соединение $\text{La}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ — кристаллическое, а $\text{Na}_3\text{La} \cdot [(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — аморфное. Оба соединения бесцветны, нерастворимы в воде, спирте, ацетоне и эфире; в конц. HCl растворяются с разложением.

Получены также триметафосфиматы других редкоземельных элементов. Метод синтеза заключался в прибавлении при интенсивном перемешивании к раствору $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ($5 \cdot 10^{-2}$ мол/л) эквимольного раствора соответствующего хлорида р.з.э. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 час., отфильтрованную твердую фазу отжимали под прессом и сушили до постоянного веса на воздухе. Химический анализ полученных фосфиматов и их состав приведены в табл. 2.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. W. Ainger, J. M. Herbert, *Special Ceramics*, London, 1960, p. 168. ² A. M. Ficquelinnot, C. R., **202**, 423 (1936). ³ A. M. Ficquelinnot, *Ann. chim.*, (Paris), **12**, 169 (1939). ⁴ M. L. Nielsen, T. J. Morrow, *Inorg. Synth.*, **6**, 97 (1960). ⁵ F. H. Pollard, G. Nickless, R. W. Warrender, *J. Chromatogr.*, **9**, 485 (1962). ⁶ W. Waněk, E. Thilo, *Zs. Chem.*, **7**, 108 (1967). ⁷ H. N. Stokes, *Chem. Ber.*, **28**, 437 (1895). ⁸ H. N. Stokes, *Am. Chem. J.*, **18**, 629 (1896). ⁹ D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4555. ¹⁰ K. Lunkwitz, E. Steger, *Zs. anorg. Chem.*, **358**, 111 (1968). ¹¹ R. Schenk, G. Römer, *Chem. Ber.*, **57**, 1343 (1924). ¹² G. Gran, *Analyst*, **77**, 661 (1952). ¹³ И. В. Тананаев, *Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР*, **20**, 277 (1950). ¹⁴ C. H. Perrin, *J. Assoc. Agric. Chem.*, **41**, 758 (1958).