

13. *Selevich A. F., Lyakhov A. S.* // The 6<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Phosphate Materials: Book of abstracts. La Rochelle, France, 2008. P. 0—7.
14. *Литвин Б. Н., Маслобоев В. А.* Редкоземельные фосфаты. Л., 1989. 208 с.
15. *Averbuch-Pouchot M.-T., Durif A.* Topics in phosphate chemistry. Singapore, 1996. 404 p.
16. *Durif A.* Crystal chemistry of condensed phosphates. New York, 1995. 408 p.
17. *Bagieu-Beucher M., Tranqui D.* // Bull. Soc. franc. miner. cristallogr. 1970. Т. 93, № 5—6. P. 505—508.
18. *Мельников П. П., Комисарова Л. Н., Бутузова Т. А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2110—2112.
19. *Кузнецов В. Г., Петушкова С. М., Тананаев И. В.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14, № 10. С. 2753—2757.
20. *Krstanovic J. R.* // Acta Crystallogr. 1958. Vol. 11. P. 896—897.
21. *Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M.* // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367—379.
22. *Продан Е. А., Шашкова И. Л., Галкова Т. Н.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 12. С. 2304—2309.
23. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М., 1974. 360 с.
24. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М., 1969. 1206 с.
25. *Дорохова Г. И., Карпов О. Г.* // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 4. С. 677—680.

УДК 546.668'185

К. А. СЕЛЕВИЧ, К. И. ХУРС,  
А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, А. Ф. СЕЛЕВИЧ

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КИСЛОГО МОНОФОСФАТА — ДИФОСФАТА ИТТЕРБИЯ $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Смешанный по аниону кислый монофосфат-дифосфат иттербия  $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  кристаллизуется в системе  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  в качестве стабильной фазы при 125 °С в широком диапазоне соотношений реагентов [1]. Следует отметить, что фосфат иттербия с тождественной дифрактограммой ранее был идентифицирован как кислый дифосфат  $\text{YbHP}_2\text{O}_7$  [2], однако некоторые расхождения в данных химического анализа синтезированного вещества по сравнению с рассчитанными заставили усомниться в корректности предлагаемой формулы. В результате выполненного нами прецизионного анализа анионного состава с применением количественной бумажной хроматографии было установлено, что фосфор в веществе содержится в виде монофосфат- и дифосфат-анионов в соотношении  $\text{PO}_4^{3-} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1 : 1$  [1], а само соединение является смешанным по аниону фосфатом.

Смешанные по аниону и к тому же кислые фосфаты — достаточно малочисленная группа соединений [3]. При этом особый интерес представляет их термическое поведение, т. к. наличие различных по составу кислых анионов открывает дополнительные возможности для химических превращений при нагревании и образования промежуточных соединений.

Цель настоящей работы — изучение термического поведения смешанного по аниону монофосфата-дифосфата иттербия  $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  в интервале температур 30—1000 °С.

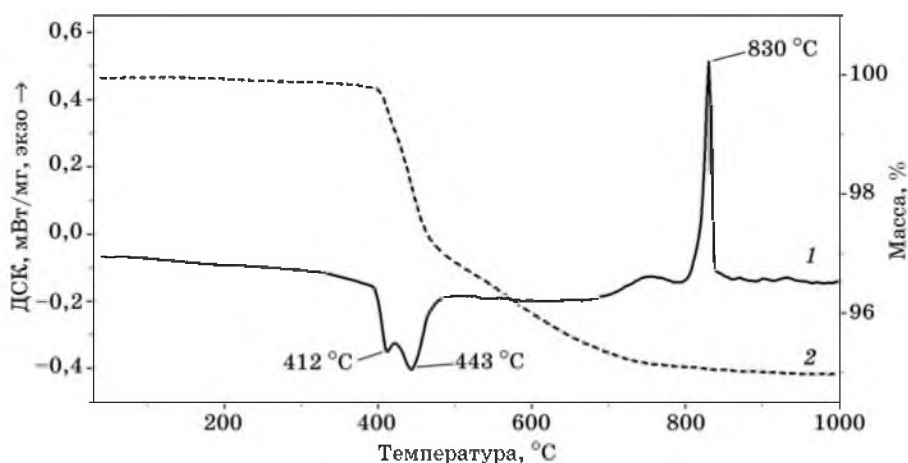
### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный  $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  получали согласно [1] взаимодействием  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  о. с. ч. с концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  х. ч. ( $\rho = 1,7$ ) при 125 °С с применением метода тонкого слоя [4]. Вещество отделяли от маточного раствора-расплава водно-ацетоновой смесью (вода : ацетон = 1 : 1) на стеклянном фильтре, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Чистоту полученного соединения контролировали с применением рентгенофазового (РФА; дифрактометр HZG 4A, Германия;  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) и химического анализов.

Термическое разложение образца выполняли с применением синхронного термического анализа (СТА, термоанализатор NETZSCH STA449C Jupiter, Германия; скорость нагрева 10 К/мин, инертная атмосфера —  $\text{N}_2$ ) в интервале температур 30—1000 °С. Фазовый состав промежуточных продуктов термического разложения контролировали с помощью РФА. При необходимости для идентификации соединений применяли количественную бумажную хроматографию [5], а индексирование порошковых дифрактограмм, записанных в интервале углов  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  со скоростью 1 град/мин с использованием кремниевого стандарта, выполняли с использованием программы TREOR90 [6].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные при нагревании смешанного по аниону кислого монофосфата-дифосфата иттербия  $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  в интервале температур 30—1000 °С, приведены на рисунке.



Кривые ДСК (1) и ТГ (2)  $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Как следует из данных рисунка, вещество характеризуется высокой термической устойчивостью. Оно начинает терять вес выше  $400^\circ\text{C}$ , что весьма нехарактерно для кислых фосфатов, большинство которых разлагается в интервале температур  $150\text{—}300^\circ\text{C}$  [7]. Терморазложение кислого монофосфата-дифосфата иттербия происходит в несколько этапов. На первом этапе ( $400\text{—}450^\circ\text{C}$ ) отмечается быстрая потеря до  $2/3$  содержащейся в нем воды (выраженная ступенька на кривой ТГ, которой соответствует комбинированный пик на кривой ДСК с минимумами при  $412$  и  $443^\circ\text{C}$ ). Оставшаяся часть воды удаляется в широком интервале температур ( $550\text{—}650^\circ\text{C}$ ), который также «сдвинут» в высокотемпературную область. Следует отметить, что конденсация  $\text{POH}$  групп при терморазложении кислых фосфатов обычно завершается до  $500\text{—}550^\circ\text{C}$  [7]. Однако в случае, когда  $\text{POH}$  группы изолированы друг от друга, их конденсация, как правило, происходит выше  $600^\circ\text{C}$ . Подобное явление отмечалось при исследовании смешанного по аниону кислого дифосфата-циклотетрафосфата индия  $\text{In}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{12})$  [8, 9]. Вероятно, и в нашем случае на первой стадии терморазложения  $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  образуются кислые анионы,  $\text{POH}$  группы которых удалены друг от друга. В результате их конденсация заканчивается при температуре  $600\text{—}650^\circ\text{C}$ .

Согласно данным РФА, продукт терморазложения, полученный при нагревании  $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  до  $650^\circ\text{C}$ , представляет собой смесь кристаллических веществ, одно из которых идентифицируется как полифосфат иттербия  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$  (форма *C*). В соответствии с результатами количественной бумажной хроматографии фосфор в исследованном продукте терморазложения находится в виде монофосфата и длинноцепочечного фосфата с молярным соотношением  $1 : 3$ . Эти данные свидетельствуют, что вторым продуктом в смеси является монофосфат иттербия, а сам продукт представляет собой эквимолекулярную смесь  $\text{YbPO}_4$  и  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ . Поскольку дифрактограмма порошкового образца  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$  известна [10, 11], нами предпринята попытка получить дифрактограмму (основные рефлексы)  $\text{YbPO}_4$  путем вычитания последней из дифрактограммы смеси. В таблице приведены полученные нами дифрактометрические характеристики монофосфата иттербия, на основании которых вычислены параметры его тетрагональной ячейки:  $a = 6,855(1)$ ,  $c = 17,464(1)$  Å (критерии достоверности результатов индексирования:  $M_{20} = 63$ ,  $F_{20} = 71$ ,  $M_{25} = 62$ ,  $F_{25} = 74$ ).

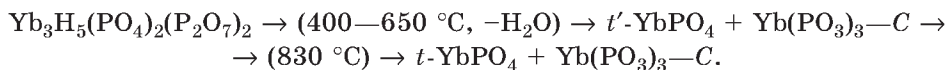
Таким образом, полученные данные по идентификации второго компонента смеси не противоречат тому, что им является новая кристаллическая модификация монофосфата иттербии. Как и известная модификация  $\text{YbPO}_4$  (тетрагональная сингония, пр. гр.  $I4_1/amd$ ,  $Z = 4$  [12]), новая форма монофосфата иттербия также относится к тетрагональной сингонии, однако имеет другие параметры элементарной ячейки и, возможно, другую пространственную группу. Далее для удобства мы будем обозначать известную модификацию как  $t\text{-YbPO}_4$ , а новую —  $t'\text{-YbPO}_4$ . Следует отметить, что окончательные выводы о существовании  $t'\text{-YbPO}_4$  и ее кристаллографических характеристиках даст полный рентгеноструктурный анализ вещества, однако для этого необходимо разработать методику получения его в чистом виде.

Дифрактометрические характеристики  $\text{YbPO}_4$ 

$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксц}}$	$d_{\text{эксц}}, \text{Å}$	$I, \%$	$h k l$	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксц}}$	$d_{\text{эксц}}, \text{Å}$	$I, \%$
1 0 1	13,87	13,87	6,38	25	0 0 8	41,33	41,33	2,183	15
1 0 3	20,00	20,00	4,44	55	3 0 3	42,47	42,46	2,127	20
0 0 4	20,32	20,33	4,37	40	3 1 2	42,96	42,96	2,104	15
1 1 2	20,95	20,95	4,24	25	3 0 5	47,51	47,52	1,912	15
2 0 0	25,98	25,98	3,428	100	3 2 1	48,10	48,10	1,890	7
1 0 5	28,66	28,67	3,111	90	1 0 9	48,73	48,73	1,868	20
2 1 1	29,56	29,57	3,019	10	3 1 5	49,45	—	—	—
2 1 3	33,00	33,00	2,712	7	2 0 8	49,46	49,46	1,841	10
2 0 4	33,20	33,21	2,696	10	3 2 3	50,46	50,46	1,807	10
1 1 6	35,96	35,96	2,495	55	3 1 6	52,60	52,60	1,739	30
0 0 7	35,97	—	—	—	2 2 7	52,61	—	—	—
2 2 0	37,07	37,07	2,423	15	4 0 0	53,42	53,42	1,714	10
2 1 5	39,06	39,06	2,304	15	3 2 5	54,94	54,94	1,670	10
3 0 1	39,75	39,75	2,266	4	2 1 9	56,04	56,04	1,640	10

При дальнейшем повышении температуры на кривой ДСК отмечается интенсивный экзоэффект с максимумом при  $830^\circ\text{C}$  (без потери веса на кривой ТГ), обусловленный полиморфным переходом  $t'$ - $\text{YbPO}_4$  в  $t$ - $\text{YbPO}_4$ . Последнее установлено по данными РФА: образец, нагретый до  $850^\circ\text{C}$ , представляет собой смесь  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$  и  $t$ - $\text{YbPO}_4$ .

Учитывая вышесказанное, термическое разложение  $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  может быть представлено следующей схемой:



Таким образом, при нагревании  $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  разлагается с образованием смеси полифосфата и монофосфата иттербия, существующего в двух кристаллических модификациях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования термического разложения смешанного по аниону кислого монофосфата-дифосфата иттербия  $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  в интервале температур  $30\text{—}1000^\circ\text{C}$  установлено, что вещество разлагается выше  $400^\circ\text{C}$  с образованием смеси полифосфата  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$  и новой кристаллической модификации монофосфата  $\text{YbPO}_4$  (тетрагональная сингония, параметры элементарной ячейки:  $a = 6,855(1)$ ,  $c = 17,464(1)$  Å), претерпевающего полиморфный переход при  $830^\circ\text{C}$ . Конечным продуктом терморазложения является смесь  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3\text{—C}$  и известного тетрагонального  $\text{YbPO}_4$ .

ЛИТЕРАТУРА

1. *Selevich A., Khurs K., Lyakhov A., Lesnikovich A.* // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 234—239.
2. *Чудинова Н. Н., Балагина Г. М., Шкловер Л. П.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 11. С. 2075—2082.
3. *Durif A.* Crystal chemistry of condensed phosphates. New York, 1995. 408 p.
4. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39, № 8. С. 1386—1390.
5. *Продан Е. А., Шашкова И. Л., Галкова Т. Н.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 12. С. 2304—2309.
6. *Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M.* // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367—379.
7. *Лепилина Р. Г., Смирнова Н. М.* Термограммы неорганических фосфатных соединений: Справочник. Л.: Наука, 1984. 334 с.
8. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Журн. неорг. химии. 2000. Т. 45, № 2. С. 305—313.
9. *Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Selevich A. F., Lesnikovich A. I.* // Z. Kristallogr. 2003. Vol. 218. P. 32—36.
10. *Мельников П. П., Комиссарова Л. Н., Бутузова Т. А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2110—2112.
11. *Чудинова Н. Н.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 5. С. 833—837.
12. *Milligan W. O., Millica D. F., Beall G. W., Boatner L. A.* // Acta Crystallogr. 1983. Vol. C39. P. 23—24.

УДК 541.138:544.164

Д. В. СВИРИДОВ, Т. В. СВИРИДОВА,  
А. Л. БЕЛАНОВИЧ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ  
ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ  
ПРОДУКТАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
МОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Разработка методов инженерии поверхности металлов с целью придания им оптически-селективных свойств является одной из приоритетных задач при создании перспективных систем преобразования солнечной энергии. Актуальность поиска новых подходов, позволяющих эффективно управлять спектральными характеристиками металлических поверхностей с тем, чтобы обеспечить высокий уровень оптического поглощения в видимом спектральном диапазоне в сочетании с низкой излучательной способностью в инфракрасной области спектра (последнее необходимо для эффективной трансформации энергии солнечного излучения в тепловую [1]), обусловлена сложностью и энергоемкостью используемых для этого технологических приемов, включающих анодное окисление (в том числе и в экстремальных условиях), окислирование (в том числе и высокотемпературное), плазменное на-