

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

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КИСЛОГО ДИФОСФАТА ИТТЕРБИЯ YbHP_2O_7

**НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного
университета*

***Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Кислый дифосфат иттербия YbHP_2O_7 кристаллизуется в системе $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ в качестве стабильной фазы в интервале 150–175 °С в широком диапазоне соотношений реагентов. Параметры его орторомбической элементарной ячейки $a = 11,994(1)$, $b = 6,870(1)$, $c = 6,846(1)$ Å [1]. Соединение относится к семейству изоструктурных дифосфатов редкоземельных металлов LnHP_2O_7 ($\text{Ln} = \text{Tb--Lu, Y}$) [2], впервые полученных авторами настоящей работы. Следует отметить, что дифосфат иттербия аналогичного состава упоминается в литературе [3], однако выполненные нами прецизионные исследования синтезированного соединения с тождественной дифрактограммой показали, что фосфор в нем содержится в виде монофосфат- и дифосфат-анионов в соотношении $\text{PO}_4^{3-} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1 : 1$, а само соединение является смешанным по аниону фосфатом $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [1].

Кислые олигофосфаты лантаноидов – достаточно малочисленная и мало изученная группа соединений [2, 4]. При этом особый интерес представляет их термическое поведение, т. к. наличие РОН групп открывает дополнительные возможности для химических превращений при нагревании и образования промежуточных соединений, что было показано нами ранее на примере термического разложения $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [5].

Цель настоящей работы – изучение термического поведения кислого дифосфата иттербия YbHP_2O_7 в интервале температур 30–1000 °С.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный YbHP_2O_7 получали согласно [1] взаимодействием оксида иттербия Yb_2O_3 о. с. ч. с концентрированной H_3PO_4 х. ч. ($\rho = 1,7$) при 150 °С с применением метода тонкого слоя [6]. 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 анализа (РФА; дифрактометр HZG 4A, Германия; CuK_α -излучение,

Ni-фильтр), химического анализа и количественной бумажной хроматографии [7].

Термическое разложение образца выполняли с применением синхронного термического анализа (СТА, термоанализатор NETZSCH STA449C Jupiter, Германия; скорость нагрева 10 К/мин, инертная атмосфера – N₂) в интервале температур 30–1000 °С. Фазовый состав промежуточных продуктов термического разложения контролировали с помощью РФА (запись дифрактограмм порошковых образцов в электронном виде проводили на дифрактометре ДРОН-3, CoK_α-излучение, Ni-фильтр). Индексирование порошковых дифрактограмм, записанных в интервале углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ со скоростью 1 град/мин с использованием кремниевого стандарта, выполняли, применяя программу TREOR90 [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные при нагревании кислого дифосфата иттербия YbHP₂O₇ в интервале температур 30–1000 °С, приведены на рис. 1.

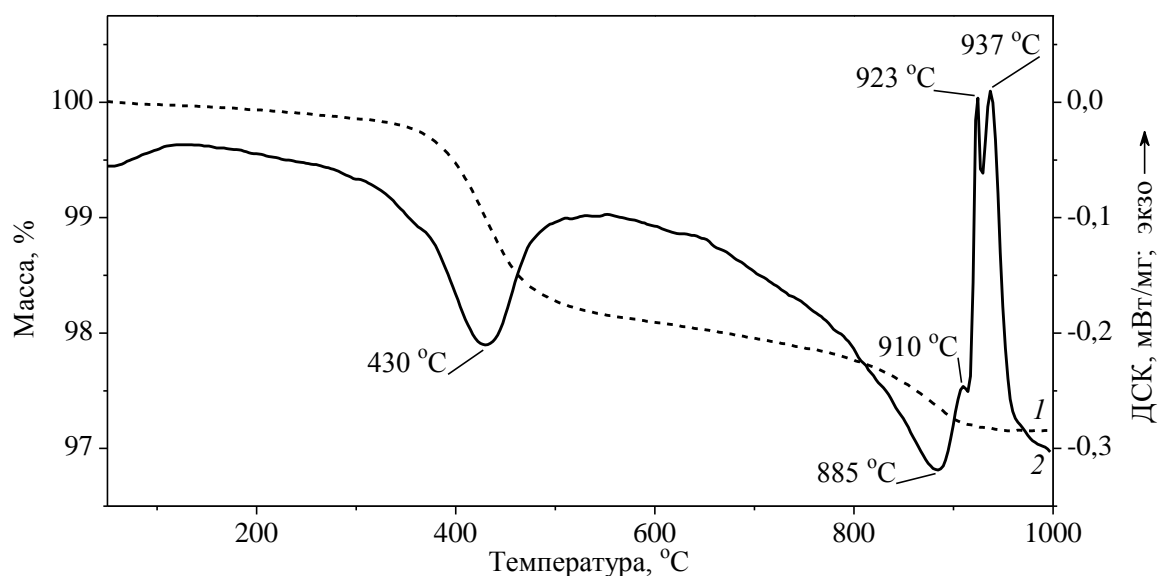


Рис. 1. Кривые ДСК (1) и ТГ (2) YbHP₂O₇

Как следует из данных рис. 1, вещество характеризуется достаточно высокой термической устойчивостью. Оно начинает заметно терять вес только выше 350 °С, что мало характерно для кислых фосфатов, большинство которых разлагается в интервале температур 150–350 °С [9]. Терморазложение YbHP₂O₇ происходит в два этапа. На первом этапе (350–550 °С) отмечается потеря до 1,7 % массы, что соответствует 2/3

содержащейся в нем воды в составе кислых РОН групп (выраженная ступенька на кривой ТГ, которой соответствует пик на кривой ДСК с минимумом при 430 °С). Образующаяся при этом промежуточная фаза относительно термически устойчива вплоть до 750 °С (потеря массы в интервале 600–750 °С не превышает 0,2 %). По данным количественной бумажной хроматографии, образец, нагретый до 600 °С, содержит фосфор только в виде дифосфат- и тетрафосфат-анионов в мольном соотношении $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} : \text{P}_4\text{O}_{13}^{6-} = 1 : 1$. Этот факт с учетом исходного состава, потери массы на первой и второй стадиях терморазложения (в интервале 750–900 °С образец теряет оставшиеся 0,7 % массы) позволяет утверждать, что промежуточный продукт является смешанным по аниону кислым дифосфатом-тетрафосфатом иттербия состава $\text{Yb}_3\text{H}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})$. По данным РФА, последний имеет кристаллическое строение (рис. 2, кривая 2). При этом следует особо отметить, что его дифрактограмма лишь незначительно отличается от дифрактограммы исходного вещества (рис. 2, кривая 1): отмечается небольшое смещение наиболее интенсивных рефлексов и появляется несколько дополнительных слабоинтенсивных рефлексов в интервале $2\theta = 30\text{--}60$ градусов, что указывает на топотаксиальный характер дегидратации YbHP_2O_7 на первой стадии.

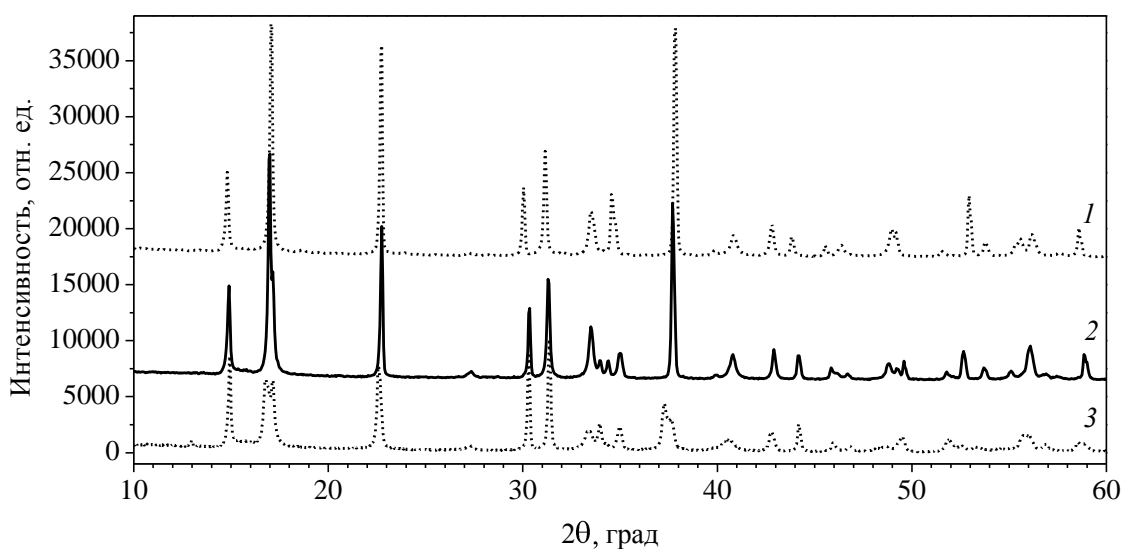


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы (CoK_α -излучение) исходного YbHP_2O_7 (1) и продуктов его нагревания при 600 (2) и 825 °С (3)

Как следует из данных рис. 2, кристаллическая решетка исходного YbHP_2O_7 настолько устойчивая, что сохраняет общий мотив после термической дегидратации с образованием $\text{Yb}_3\text{H}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})$ и даже при частичной дегидратации последнего, о чем свидетельствует вид порош-

ковой дифрактограммы продукта, нагретого до 825 °С и потерявшего более 80 % воды за счет конденсации кислых РОН групп (рис. 2, кривая 3).

Отдельного рассмотрения заслуживает вторая стадия термического разложения YbHP_2O_7 , существенно «сдвинутая» в высокотемпературную область (ступенька на кривой ТГ в интервале 750–900 °С, которой соответствует эндоэффект на кривой ДСК с минимумом при 885 °С). Дело в том, что конденсация РОН групп при терморазложении кислых фосфатов обычно завершается до 500–550 °С [9]. Однако в случае, когда РОН группы изолированы друг от друга, их конденсация, как правило, происходит выше 600 °С. Подобное явление отмечалось при исследовании смешанного по аниону кислого дифосфата-циклотетрафосфата индия $\text{In}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{12})$ [10, 11]. Вероятно, и в нашем случае в образующемся на первой стадии терморазложения $\text{Yb}_3\text{H}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})$ кислые РОН группы изолированы друг от друга, и их конденсация наступает только с разрушением «жесткой» кристаллической решетки, образованной катионами иттербия и фосфатными анионами.

Завершение дегидратации YbHP_2O_7 выше 900 °С сопровождается тремя перекрывающимися экзоэффектами на кривой ДСК с максимумами при 910, 923 и 927 °С. Согласно данным РФА, нагретый до 900–910 °С образец представляет собой кристаллическое вещество, фосфор в котором находится только в виде тетрафосфатного аниона, а дифрактограмма весьма близка к таковой для ранее изученных тетрафосфатов $\text{Ln}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$) [12, 13]. В табл. 1 приведены дифрактометрические характеристики полученного нами $\text{Yb}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, на основании которых с использованием данных [14] вычислены его кристаллографические характеристики: орторомбическая сингония, пространственная группа $C222_1$, $a = 17,113(1)$, $b = 6,914(1)$, $c = 8,476(1)$ Å, $Z = 4$ (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 32$, $F_{20} = 44$, $M_{30} = 23$, $F_{30} = 35$, $M_{35} = 20$, $F_{35} = 34$).

Таблица 1

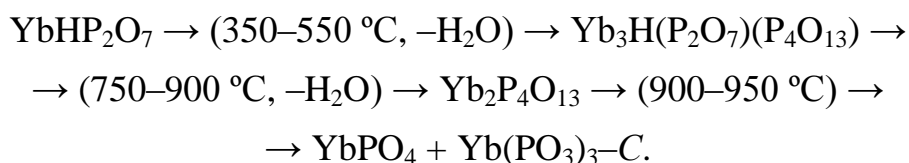
Дифрактометрические характеристики $\text{Yb}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$

hkl	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$, Å	I , %	hkl	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$, Å	I , %
2 0 0	10,33	10,33	8,56	4	0 1 3	40,53	40,53	2,224	15
2 1 0	14,71	14,70	6,02	85	6 0 2	40,98	40,99	2,201	10
1 1 1	17,34	17,33	5,11	15	0 4 0	42,63	42,63	2,119	15
4 0 0	20,75	20,75	4,28	100	8 1 0	43,61	43,60	2,074	30
3 1 1	22,76	22,75	3,904	10	2 4 0	44,00	43,99	2,056	10
4 1 0	23,27	23,27	3,820	70	1 4 1	45,02	45,02	2,012	30
2 2 0	23,40	23,41	3,798	50	1 2 3	–	45,05	–	–
1 2 1	25,16	25,17	3,537	100	4 4 0	47,86	47,87	1,899	10

0 0 2	25,75	25,75	3,457	85	0 4 2	50,46	50,48	1,807	10
2 1 2	29,78	29,78	2,998	25	7 3 1	51,10	51,10	1,786	30
5 1 1	30,99	30,98	2,883	4	0 3 3	–	51,10	–	–
6 0 0	31,34	31,34	2,852	25	8 1 2	51,33	51,33	1,779	35
6 1 0	33,12	33,11	2,703	30	5 4 1	–	52,44	–	–
4 0 2	33,30	33,29	2,688	45	5 2 3	52,46	52,47	1,743	35
1 3 1	34,67	34,67	2,585	40	0 0 4	52,93	52,93	1,729	10
4 1 2	34,99	34,98	2,562	30	10 0 0	53,51	53,51	1,711	10
5 2 1	36,13	36,12	2,484	35	8 3 0	53,70	53,70	1,706	30
3 3 1	37,80	37,81	2,378	50	9 2 1	54,48	54,49	1,683	10
2 0 3	–	40,50	–	–	2 5 0	55,19	55,19	1,663	20
7 1 1	–	40,53	–	–	7 1 3	55,83	55,84	1,645	4

Тетрафосфат иттербия $\text{Yb}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ является промежуточным соединением в схеме термического разложения дифосфата YbHP_2O_7 . Установлено, что он существует в узком интервале температур и при дальнейшем нагревании разлагается с образованием смеси кристаллических тетрагонального монофосфата YbPO_4 и моноклинного полифосфата $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ (форма С), кристаллографические характеристики которых приведены в [14–16].

Учитывая вышесказанное, термическое разложение YbHP_2O_7 в интервале 30–1000 °С может быть представлено следующей схемой:



В заключение авторы выражают благодарность к. х. н. Ляхову А. С. за запись дифрактограмм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования термического разложения кислого дифосфата иттербия YbHP_2O_7 в интервале температур 30–1000 °С установлено, что вещество разлагается в две стадии. На первой стадии, протекающей по топотаксиальному механизму в интервале 350–550 °С, образуется новый смешанный по аниону кислый дифосфат-тетрафосфат иттербия $\text{Yb}_3\text{H}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})$, устойчивый до 750 °С. На второй стадии в интервале 750–900 °С происходит полная дегидратация вещества с образованием нового среднего тетрафосфата $\text{Yb}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, который при дальнейшем нагревании разлагается с образованием смеси кристаллических тетрагонального монофосфата YbPO_4 и моноклинного полифосфата $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ (форма С). В результате анализа дифрактометрических данных порошкового образца $\text{Yb}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ вычислены его кристаллографические характери-

стики: орторомбическая сингония, пространственная группа $C222_1$, $a = 17,113(1)$, $b = 6,914(1)$, $c = 8,476(1)$ Å

ЛИТЕРАТУРА

1. *Selevich A., Khurs K., Lyakhov A., Lesnikovich A.* // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 234–239.
2. *Лесникович А. И., Воробьева С. А., Селевич А. Ф.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 12–27.
3. *Чудинова Н. Н., Балагина Г. М., Шкловер Л. П.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 11. С. 2075–2082.
4. *Durif A.* Crystal chemistry of condensed phosphates. New York, 1995. 408 p.
5. *Селевич К. А., Хурс К. И., Лесникович А. И., Селевич А. Ф.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 79–86.
6. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39, № 8. С. 1386–1390.
7. *Продан Е. А., Шаикова И. Л., Галкова Т. Н.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 12. С. 2304–2309.
8. *Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M.* // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367–379.
9. *Лепилина Р. Г., Смирнова Н. М.* Термограммы неорганических фосфатных соединений: Справочник. Л.: Наука, 1984. 334 с.
10. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 2. С. 305–313.
11. *Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Selevich A. F., Lesnikovich A. I.* // Z. Kristallogr. 2003. Vol. 218. P. 32–36.
12. *Argaval D.; Hummel F. A.* // J. Electrochem. Soc. 1980. Vol. 127. P. 1550–1554.
13. *Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Selevich A. F. et al.* // Z. Kristallogr. 2002. Vol. 217. P. 605–608.
14. *Мельников П. П., Комиссарова Л. Н., Бутузова Т. А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2110–2112.
15. *Чудинова Н. Н.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 5. С. 833–837.
16. *Milligan W. O., Millica D. F., Beall G. W., Boatner L. A.* // Acta Crystallogr. 1983. Vol. C39. P. 23–24.

Поступила в редакцию 18.12.2010.