



УДК 546.185:543.226

## ТЕРМОЛІЗ АКВААМІНОДИФОСФАТІВ ПЕРЕХІДНИХ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ ЯК СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ

**В.А.Копілевич\***, доктор хімічних наук

**Л.В.Войтенко\***, **І.Д. Жилияк\*\***, **Д.А. Савченко\***, **Н.М. Прокопчук\***, кандидати хімічних наук

\* Національний університет біоресурсів і природокористування України

\*\* Уманський національний університет садівництва

Узагальнено результати досліджень процесів термолізу акваамінодифосфатів перехідних двовалентних металів Co, Ni, Cu, Zn і Cd, об'єднаних в групи за ознакою монометалічних, подвійних та потрійних солей. Зроблено висновки про вплив складу вихідних сполук і температури на склад та фізико-хімічні характеристики продуктів термолізу.

**Вступ.** Процеси дегідратації фосфатів і поліфосфатів – важливий ланцюг окремих стадій технології виробництва хімічних реактивів, мінеральних добрив, люмінофорів, пігментів, каталізаторів, спеціальних цементів і скла, сегнетоелектриків та інших матеріалів сучасної техніки [1–4]. Тому дані про закономірності процесів зневоднення гідратованих фосфатів потрібні для визначення температурних інтервалів стійкості певних сполук та набуття окремими формами фосфатів таких специфічних особливостей, як індивідуальність складу та структури, забарвлення, дисперсність, каталітична активність, протонна провідність тощо.

Основні принципи процесів дегідратації фосфатів і поліфосфатів двовалентних металів розроблялися протягом останніх 40 років [5–8] з природною еволюційною зміною понять та уявлень по мірі розвитку рівня техніки термічного аналізу та аналізу речовинного складу

фосфатних аніонів. Сьогодні залишаються актуальними такі питання дослідження термолізу дифосфатів двовалентних металів:

– вибір нових фосфатних матеріалів для одержання термічним шляхом сполук із заданими властивостями;

– встановлення кількісних стехіометричних показників, що характеризують закономірності процесів поліконденсації та деструкції дифосфат-аніонів;

– визначення умов здійснення стадійної дегідратації кристалогідратів для одержання нових сполук та матеріалів.

Тому метою цієї роботи було встановлення закономірностей утворення складних комплексів дифосфатів перехідних металів індивідуального речовинного складу шляхом термолізу їх акваамінокомплексів.

Оскільки традиційний термічний аналіз базується на лінійному законі нагрівання, а процес термічної дисоціації, наприклад кристалогідратів, розглядається як оборотна реакція [9, 10]

$[MeO_x(H_2O)_y(P_2O_5)_z] \leftrightarrow [MeO_x(H_2O)_{y-1}(P_2O_5)_z] + H_2O$ , то одержані з його допомогою дані про температури термічної дисоціації будуть залежати і від природи речовини, парціального тиску водяної пари в реакторі, і від швидкості нагрівання ( $\beta$ ). Тобто склад продуктів дегідратації дифосфатів при їх нагріванні в динамічних умовах з невеликою швидкістю та не в герметичному реакторі має наближатися до рівноважного складу проміжних сполук, які утворюються на окремих стадіях процесу зневоднення. При цьому одночасно досягається максимальне наближення до умов технології термічного синтезу речовин.

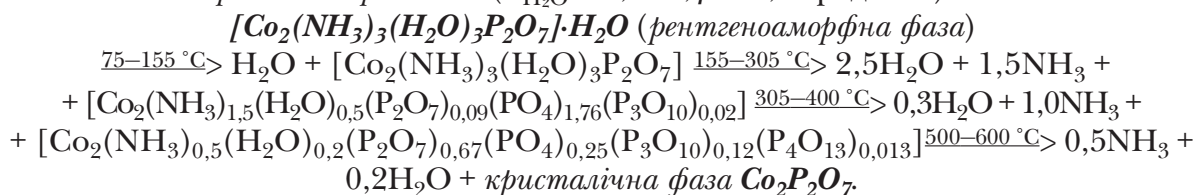
**Методика** визначення вмісту хімічних перетворень, що відбуваються при термолізі дифосфатів, включала виконання диференційно-термічного аналізу акваамінодифосфатів двовалентних перехідних металів Co, Ni, Cu, Zn, Cd при їх нагріванні зі швидкістю 2,5–5 град·хв<sup>-1</sup> у платинових тиглях з кришкою до характерних точок ДТА- і ТГ-кривих, де відбирали зразки проміжних продуктів термолізу, та досліджували їх методами хімічного

аналізу [8], ІЧ-спектроскопії [11], рентгенографії [12] та кількісної паперової хроматографії [5].

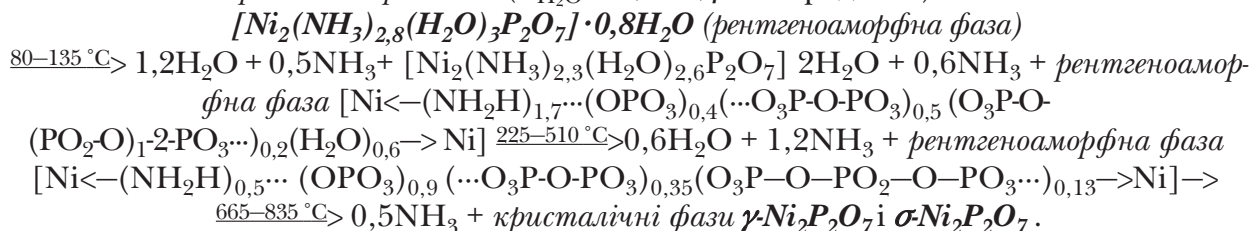
**Результати та їх аналіз.** Дані літератури та запити науки, техніки і виробництва [4–6, 13] свідчать, що найбільш поширеними процесами термічних перетворень за участю фосфатів є такі, що при їх зневодненні супроводжуються або конденсацією аніону (одержання зневоднених дифосфатів і поліфосфатів), або деструкцією з утворенням сумішай окремих сполук.

**Термоліз монометалічних акваамінодифосфатів.** Базовою реакцією для вивчення особливостей утворення безводних індивідуальних середніх дифосфатів двовалентних перехідних металів є термоліз їх гідратованих форм  $(Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O)$  [14]. Нижче в схемах процесів термолізу акваамінодифосфатних комплексів Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd, складених за результатами комплексних досліджень [15–20], курсивом вказано вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти, що мають за певних умов стабільний (індивідуальний) склад:

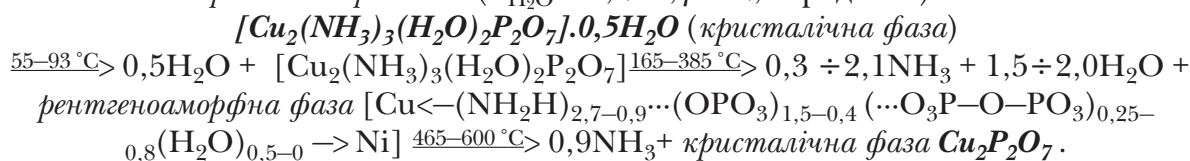
– динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 2,5$  град·хв<sup>-1</sup>):



– динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):

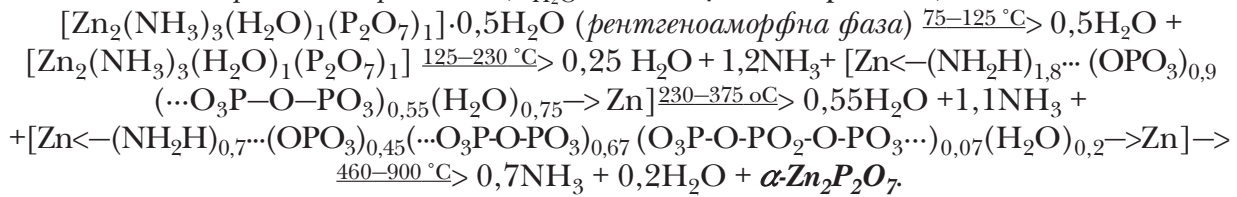


– динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 2,5$  град·хв<sup>-1</sup>):

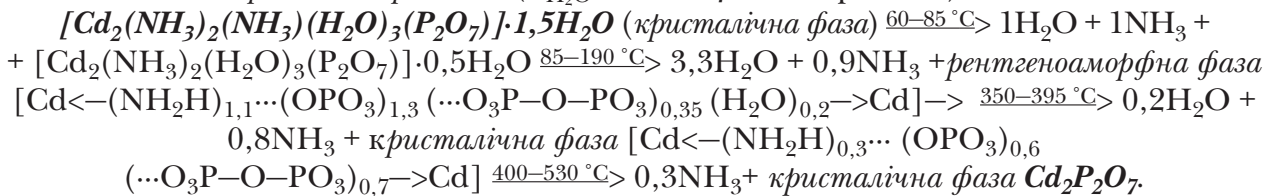




– динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 2,5$  град·хв<sup>-1</sup>) :



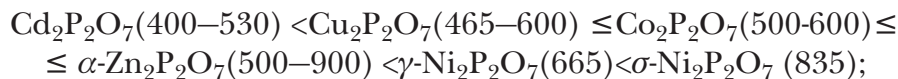
– динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 2,5$  град·хв<sup>-1</sup>) :



Співставлення схем термічних перетворень акваамінодифосфатних комплексів Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd дозволяє зробити висновки про те, що механізм їх термолізу в цілому близький до процесів зневоднення відповідних гідратованих середніх дифосфатів двовалентних d-ме-

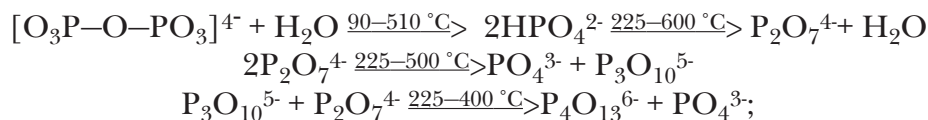
талів [14] і характеризується наступним:

– процес термолізу полягає у постадійному видаленні NH<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O із акваамінодифосфатного комплексу з утворенням кінцевих кристалічних середніх дифосфатів за зростаючим температурним рядом у такому порядку (у °C) :



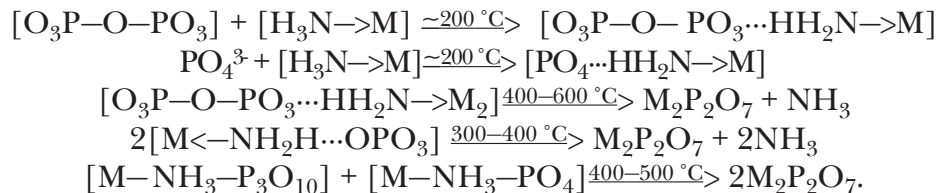
– у процесі термічного видалення NH<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O із акваамінодифосфатного комплексу відбувається внутрішньомолекулярний гідроліз за катіоном і дифосфатним аніо-

ном, що супроводжується одночасною деструкцією і конденсацією фосфатних аніонів з різним ступенем їх конверсії в залежності від катіону d-металу:



– остання стадія термолізу акваамінофосфатних комплексів супроводжується видаленням незначної залишко-

вої кількості NH<sub>3</sub> за вже повної відсутності H<sub>2</sub>O, що є свідченням протолізу за участю аміаку:

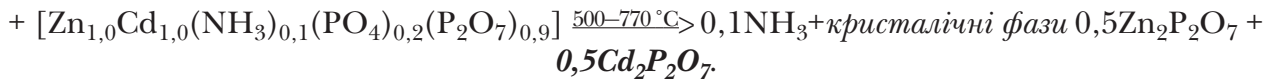


**Термоліз подвійних акваамінодифосфатів.** Такого типу процеси можуть бути цікавими для одержання подвійних поліфосфатів (дифосфатів) з регульованою катіонною складовою, що виявляють такі цінні технічні властивості, як оптичні, електронні, електричні, магнітні [21–23]. Нижче в схемах процесів тер-

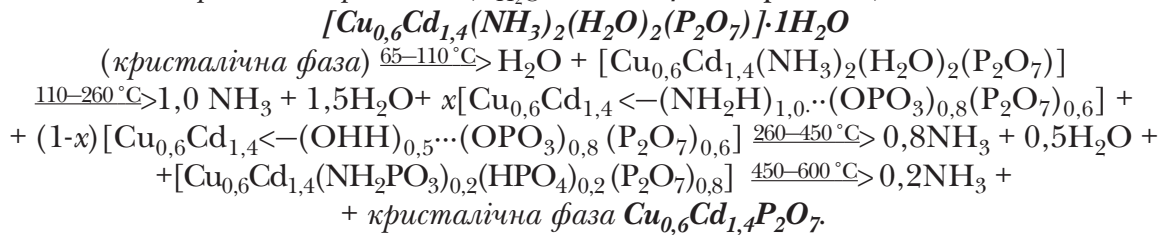
молізу аквааміномонофосфатних комплексів з подвійними катіонами із ряду Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd, складених за результатами комплексних досліджень [24–30], курсивом вказано вихідні речовини та проміжні й кінцеві продукти, що мають за певних умов стабільний (індивідуальний) склад:

- динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):  
 $[CoNi(NH_3)(H_2O)_3P_2O_7] \cdot 2H_2O$  (рентгеноаморфна фаза)  
 $70-160^\circ C > 2H_2O + [CoNi(NH_3)(H_2O)_3P_2O_7]_{160-330^\circ C} > 2,4H_2O + 0,7NH_3 +$   
 $+ [CoNi(NH_3)_{0,3}(H_2O)_{0,6}(P_2O_7)_{0,42}(PO_4)_{0,83}(P_3O_{10})_{0,11}]_{330-520^\circ C} > 0,3NH_3 +$   
 $+ 0,6H_2O +$  кристалічна фаза  $CoNiP_2O_7$ .
- динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):  
 $[(CoCu)_2(NH_3)_6(H_2O)_6(P_2O_7)_2] \cdot H_2O$  (кристалічна фаза)  $65-120^\circ C > 0,5H_2O + 0,5NH_3 +$   
 $+ [(CoCu)_2(NH_3)_{5,5}(H_2O)_6(P_2O_7)_2] \cdot 0,5H_2O_{120-165^\circ C} > 0,5H_2O + 0,7NH_3 +$   
 $+ [(CoCu)_2(NH_3)_{4,8}(H_2O)_6P_2O_7(PO_4)_2]_{165-405^\circ C} > 6H_2O + 4,1NH_3 +$   
 $+ \text{рентгеноаморфна фаза} [(CoCu)_2(NH_3)_{0,7}(P_2O_7)_{1,20}(PO_4)_{0,80}(P_3O_{10})_{0,18}(P_4O_{13})_{0,07}]_{405-500^\circ C} > 0,7NH_3 + 0,02H_2O +$  кристалічна фаза  $2CoCuP_2O_7$ .
- динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):  
 $[Co_{1,0}Zn_{1,0}(P_2O_7)(NH_3)_{1,6}(H_2O)_{3,3}]$  (рентгеноаморфна фаза)  $60-140^\circ C > 0,2NH_3 +$   
 $+ 2,1H_2O + [Co_{1,0}Zn_{1,0}(PO_4)_{0,85}(P_2O_7)_{0,57}(NH_3)_{1,4}(H_2O)_{1,3}]_{140-280^\circ C} > 0,4NH_3 + 0,4H_2O +$   
 $+ [Co_{1,0}Zn_{1,0}(PO_4)_{1,03}(P_2O_7)_{0,48}(NH_3)_{1,0}(H_2O)_{0,9}]_{280-320^\circ C} > 0,4NH_3 + 0,2H_2O +$   
 $+ [Co_{1,0}Zn_{1,0}(PO_4)_{0,87}(P_2O_7)_{0,56}(NH_3)_{0,6}(H_2O)_{0,7}]_{320-363^\circ C} > 0,3NH_3 + 0,4H_2O +$   
 $+ [Co_{1,0}Zn_{1,0}(PO_4)_{0,62}(P_2O_7)_{0,69}(NH_3)_{0,3}(H_2O)_{0,3}]_{500-630^\circ C} > 0,3NH_3 + 0,3H_2O +$   
 $+ \text{кристалічна фаза} [Co_{1,0}Zn_{1,0}(P_2O_7)]$ .
- динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):  
 $[(Ni_{0,9}Cu_{1,1})_2(NH_3)_5(NH_3)(H_2O)_5(P_2O_7)_2] \cdot 2H_2O$  (рентгеноаморфна фаза)  $70-110^\circ C > 2H_2O +$   
 $+ [(Ni_{0,9}Cu_{1,1})_2(NH_3)_5(NH_3)(H_2O)_5(P_2O_7)_2]_{110-165^\circ C} > NH_3 + 3H_2O +$   
 $+ [(Ni_{0,9}Cu_{1,1})_2(NH_3)_5(H_2O)_2(P_2O_7)_{1,1}(PO_4)_{1,8}]_{170-395^\circ C} > 3NH_3 + 1,96H_2O +$   
 $+ [(Ni_{0,9}Cu_{1,1})_2(NH_3)_2(H_2O)_{0,04}(P_2O_7)_{1,1}(PO_4)_{1,4}(P_3O_{10})_{0,13}]_{395-435^\circ C} > 0,7NH_3 +$   
 $+ 0,04H_2O + [(Ni_{0,9}Cu_{1,1})_2(NH_3)_{1,3}(P_2O_7)_{0,45}(PO_4)_{1,9}(P_3O_{10})_{0,4}]_{475-700^\circ C} > 1,3NH_3 +$   
 $+ \text{кристалічна фаза} Ni_{0,9}Cu_{1,1}P_2O_7$ .
- динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):  
 $[(NiZn)_2(NH_3)_6(H_2O)_4(P_2O_7)_2] \cdot H_2O$  (рентгеноаморфна фаза)  $70-105^\circ C > H_2O +$   
 $+ [(NiZn)_2(NH_3)_6(H_2O)_4(P_2O_7)_2]_{105-170^\circ C} > 2,2H_2O + 1,6NH_3 + [(NiZn)_2(NH_3)_{4,4}$   
 $(H_2O)_{1,8}(P_2O_7)_{1,5}(PO_4)]_{170-350^\circ C} > 1,0H_2O + 2,4NH_3 + [(NiZn)_2(NH_3)_2(H_2O)_{0,8}(P_2O_7)_{1,2}$   
 $(PO_4)_{1,6}]_{350-495^\circ C} > 0,76H_2O + 1,2NH_3 + [(NiZn)_2(NH_3)_{0,8}(H_2O)_{0,04}(P_2O_7)_{1,2}(PO_4)_{0,7}$   
 $(P_3O_{10})_{0,3}]_{550^\circ C} > 0,04H_2O + 0,8NH_3 + \text{кристалічна фаза} 2NiZnP_2O_7$ .
- динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):  
 $[(Ni_{0,9}Cd_{1,1})_2(NH_3)_2(NH_3)(H_2O)_4(P_2O_7)] \cdot 2H_2O$  (кристалічна фаза)  $70-170^\circ C > 2H_2O +$   
 $+ 0,8NH_3 + [(Ni_{0,9}Cd_{1,1})_2(NH_3)_2(NH_3)_{0,2}(H_2O)_4(P_2O_7)]_{170-350^\circ C} > NH_3 + 4H_2O +$   
 $+ 2[(Ni_{0,9}Cd_{1,1})_2(NH_2H)_{0,6} \dots (OPO_3)_2]_{350-525^\circ C} > 1,2NH_3 + \text{кристалічна фаза} 2Ni_{0,9}Cd_{1,1}P_2O_7$ .
- динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):  
 $[(CuZn)_2(NH_3)_6(H_2O)_3(P_2O_7)_2] \cdot 2H_2O$   
 $70-115^\circ C > 2H_2O + \text{рентгеноаморфна фаза} [(CuZn)_2(NH_3)_6(H_2O)_3(P_2O_7)_2]_{115-300^\circ C} > 4NH_3 +$   
 $2,9H_2O + [(CuZn)_2(NH_3)_2(H_2O)_{0,1}(PO_4)_{1,4}(P_2O_7)_{1,1}(P_3O_{10})_{0,15}]_{300-390^\circ C} > 0,8NH_3 +$   
 $0,1H_2O + [(CuZn)_2(NH_3)_{1,2}(PO_4)_{1,12}(P_2O_7)_{1,20}(P_3O_{10})_{0,16}]_{390-460^\circ C} > 1,2NH_3 +$   
 $\text{кристалічна фаза} 2CuZnP_2O_7$ .
- динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 2,5$  град·хв<sup>-1</sup>):  
 $[Zn_{1,0}Cd_{1,0}P_2O_7(NH_3)_{2,1}(H_2O)_{1,9}]$  (кристалічна фаза)  $70-150^\circ C > 1,0NH_3 + 0,9H_2O +$   
 $+ \text{рентгеноаморфна фаза} [Zn_{1,0}Cd_{1,0}(NH_3)_{1,1}(H_2O)_{1,0}(PO_4)_{0,2}(P_2O_7)_{0,9}]_{150-382^\circ C} >$   
 $0,9NH_3 + 0,9H_2O + [Zn_{1,0}Cd_{1,0}(NH_3)_{0,2}(H_2O)_{0,1}(PO_4)_{0,4}(P_2O_7)_{0,8}]_{382-410^\circ C} > 0,1NH_3 + 0,1H_2O +$





– динамічний режим нагрівання (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ~ 0,2 ат, β = 5 град·хв<sup>-1</sup>) :

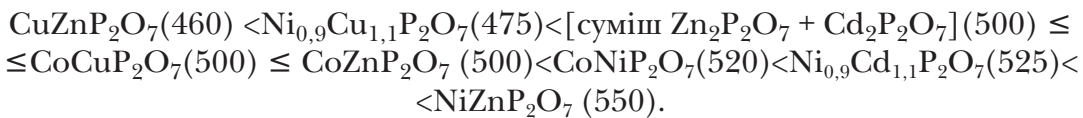


Співставлення схем термічних перетворень комплексних солей акваамінодифосфатів Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd подвійного типу за катіонною складовою дозволяє зробити висновки про те, що механізм їх термолізу в цілому близький до процесів зневоднення монометалічних акваамінодифосфатів і характеризується наступними закономірностями:

– термоліз подвійних акваамінофосфатів у більшості випадків, незалежно від їх

катіонного складу, завершується утворенням подвійних дифосфатів стехіометричного складу відповідно до вихідної сполуки;

– процес термолізу полягає у поступовому видаленні NH<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O із акваамінодифосфатного комплексу з утворенням кінцевих середніх дифосфатів за температури, яка залежить від катіонного складу обпалюваної речовини (початкові температури кристалізації кінцевого продукту вказано у °C) :



– глибина конденсації монофосфатного аніону в процесі термолізу також залежить від катіонного складу акваамінодифосфат-

ного комплексу і, як наслідок, цього від інтенсивності донорно-акцепторної взаємодії катіонів d-металів з молекулами H<sub>2</sub>O і NH<sub>3</sub>:

Початкові речовини	Конверсія P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> , %			Кінцеві продукти
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>5-</sup>	P <sub>4</sub> O <sub>13</sub> <sup>6-</sup>	
[CoNi(NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	42	17		CoNiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[(CoCu) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	50	14	7	CoCuP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[CoZn(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )·(NH <sub>3</sub> ) <sub>1,6</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>3,3</sub> ]	52			CoZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[(Ni <sub>0,9</sub> Cu <sub>1,1</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	48	30		Ni <sub>0,9</sub> Cu <sub>1,1</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[(NiZn) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	40	22	сл.	NiZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[(Ni <sub>0,9</sub> Cd <sub>1,1</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	83			Ni <sub>0,9</sub> Cd <sub>1,1</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[(CuZn) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	45	12		CuZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[ZnCdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2,1</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1,9</sub> ]	35			суміш Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Cd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[Cu <sub>0,6</sub> Cd <sub>1,4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )]·1H <sub>2</sub> O	39			Cu <sub>0,6</sub> Cd <sub>1,4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

**Термоліз гетерометалічних акваамінодифосфатів.** Прикладів термолізу гідратованих дифосфатів, що містять три катіони металів в літературі не знайдено, однак безводні продукти складу Cs<sub>3</sub>CaFe(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> вивчалися раніше [31] у розрізі особливостей їх кристалічної структу-

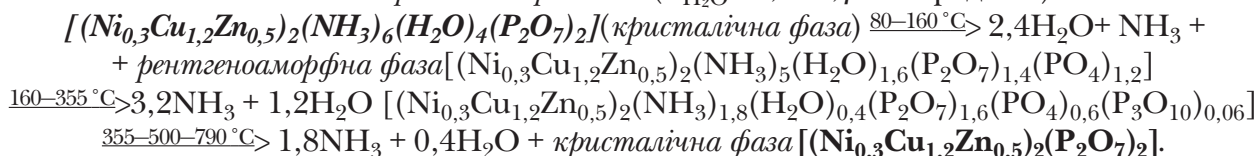
ри з метою пошуку нових матеріалів з цінними оптичними, електронними, електричними та магнітними властивостями. Тому пошук у цьому напрямі може бути перспективним.

Нижче в схемах процесів термолізу гетерометалічних аквааміномонофосфат-

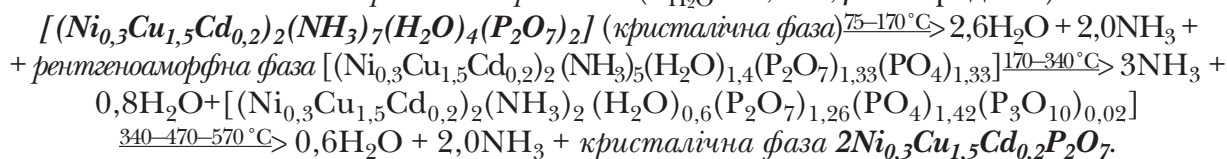
них комплексів Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd, складених за результатами комплексних досліджень [30, 32–35], курсивом

вказано вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти, що мають за певних умов стабільний (індивідуальний) склад:

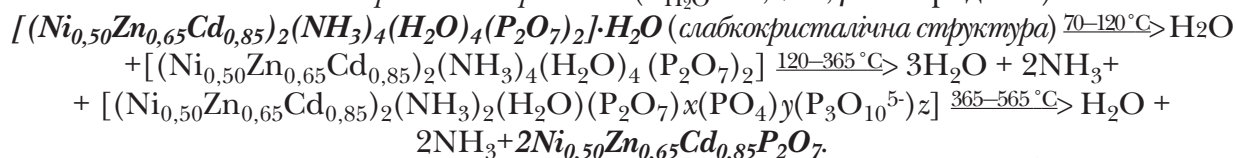
– динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):



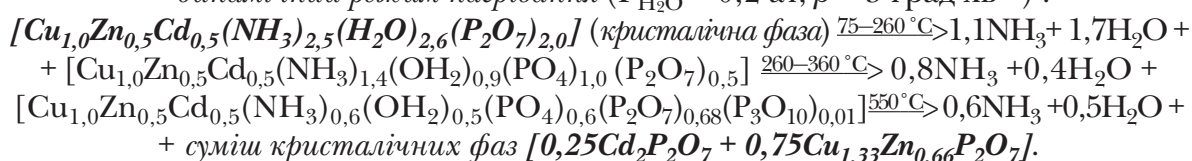
– динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):



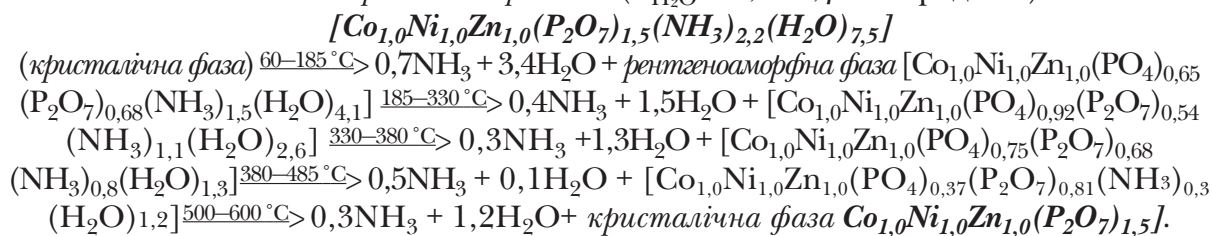
– динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):



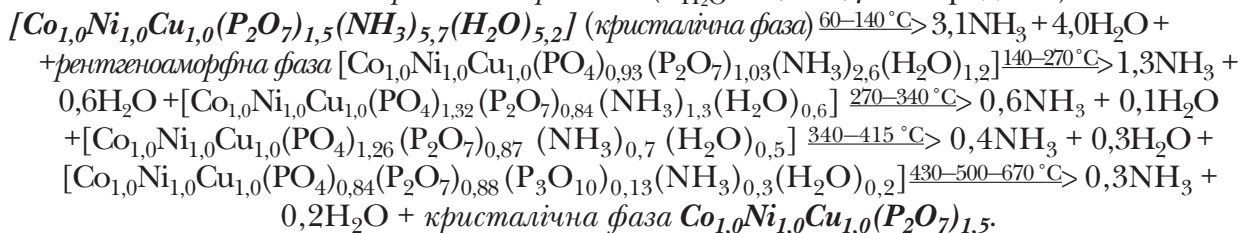
– динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):



– динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):



– динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):

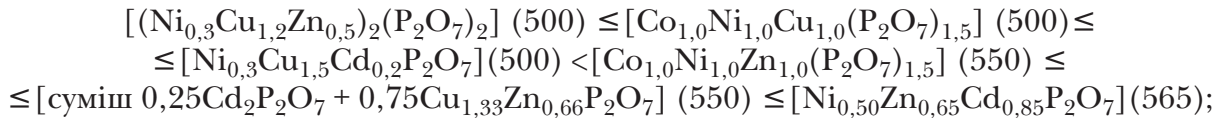


Аналізуючи схеми термічних перетворень потрійних комплексних солей акваамінодифосфатів Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd можна прийти до висновку про те, що механізм їх термолізу в цілому близький до процесів зневоднення подвійних акваамінофосфатів і характеризується такими закономірностями:

– термоліз потрійних акваамінодифосфатів у більшості випадків завершується або утворенням потрійних дифосфатів стехіометричного складу відповідно до вихідної сполуки, або утворенням суміші подвійних дифосфатів, де один із трьох металів входить до складу індивідуального дифосфату;



– процес термолізу полягає у постадійному видаленні  $\text{NH}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}$  із аквааміномонодифосфатного комплексу з утворенням кінцевих середніх фосфатів за



– глибина конденсації або деструкції дифосфатного аніону в процесі термолізу залежить від катіонного складу акваамінодифосфатного комплексу і, як наслідок цього, від інтенсивності донорно-акцепторної взаємодії катіонів d-металів з молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NH}_3$ .

Аналіз співвідношення складу вихідних гетерокатіонних акваамінодифосфатів та кінцевих продуктів термолізу після видалення летких компонентів засвідчує, що мольне співвідношення катіонів металів зберігається незмінним, причому після закінчення процесу нагрівання утворюється кристалічна фаза, навіть якщо вихідний дифосфат був рентгеноаморфним. Винятками з цієї закономірності є два випадки – подвійна сполука  $[\text{Zn}_{1,0}\text{Cd}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH}_3)_{2,1}(\text{H}_2\text{O})_{1,9}]$  і потрійна  $[\text{Cu}_{1,0}\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}(\text{NH}_3)_{2,5}(\text{H}_2\text{O})_{2,6}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}]$ , причому обидві вони – кристалічні. Кінцевими продуктами термолізу є суміш кристалічних фаз – відповідно  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  +  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  та  $0,25\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 0,75\text{Cu}_{1,33}\text{Zn}_{0,66}\text{P}_2\text{O}_7$ . Очевидно, що спільним для цих виключень є поєднання у вихідній сполуці двох катіонів – цинку та кадмію. Тому для пояснення логічно допустити наявність фізичної причи-

температури, яка залежить від катіонного складу обпалюваної речовини (температури початку кристалізації кінцевих продуктів термолізу в  $^\circ\text{C}$ ):

ни, що не дозволяє вказаним катіонам утриматися у межах однієї кристалічної ґратки. Однак розгляд з позицій ізоморфних заміщень, де провідним чинником вважається йонний радіус металів, пов'язаний із проблемою вибору із чисельних варіантів підходів до визначання та інтерпретації цієї величини [36]. У даному випадку нами обрано результати роботи [37], де наведено йонні кристалографічні радіуси як розрахункові, так і у кристалах та розчині. Однотипність даних забезпечено оригінальним підходом – стандартом прийнято радіус йону  $\text{O}_2^-$ , рівним 0,140 нм. Співставлення одержаних результатів наведено в таблиці.

Очевидно, що радіус йонів  $\text{Cd}^{2+}$  у кристалах є найбільшим. Крім того, йони  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$  за електронною будовою атомів, на відміну від решти, мають повністю заповнені d-підрівні. За даними, наведеними у таблиці, така ж тенденція різниці між йонними радіусами  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$  (різниця біля 30%) спостерігається у розчині, аналогом якого аморфна фаза розчин-розплаву акваамінодифосфатів.

Отже, судячи з даних щодо складу початкових, проміжних та кінцевих продук-

**Таблиця. Йонні радіуси двовалентних металів (для координаційного числа 6) [37] та їх співвідношення**

Йон	Величина, нм		
	в кристалі	у розчині	Розрахункові середні значення
Ni	0,070 ± 0,002	0,067 ± 0,001	0,071 ± 0,003
Co	0,074 ± 0,001	0,072 ± 0,001	0,074 ± 0,002
Cu	0,075 ± 0,002	0,072 ± 0,001	0,075 ± 0,002
Zn	0,076 ± 0,002	0,070 ± 0,007	0,076 ± 0,002
Cd	0,096 ± 0,003	0,102 ± 0,002	0,090 ± 0,005



тів термолізу гетерокатіонних (подвійних та потрійних) акваамінофосфатів, видалення летких лігандів (аміаку та води) відбувається ступінчасто з обов'язковою стадією аморфізації продуктів термолізу, ознаками якої є процеси внутрішньомолекулярного гідролізу і протолізу дифосфатних аніонів та поліконденсації.

Кінцеві продукти термолізу у двох випадках представлено не однією, а двома кристалічними фазами. Очевидно, що критичним фактором, що призводить до руйнування вихідної однофазної системи, є од-

ночасна присутність у сполуках йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , що мають значну різницю у йонних радіусах та сумарний вміст яких переходить певну критичну межу по відношенню до більш однорідних за радіусом йонів ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). Очевидно, що у цьому випадку вирішальним чинником збереження ізоморфних позицій заміщення катіонних поліедрів є не стільки різниця їх йонних радіусів, як просторовий чинник формування кристалічної ґратки кінцевого продукту в процесі видалення летких компонентів, коли її об'єм значно зменшується.

### Література

1. Жданов Ю.Ф. Химия и технология полифосфатов. — М.: Химия, 1979. — 240 с.
2. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Химия и технология метафосфатов. — Минск: Изд-во "Университетское", 1985. — 192 с.
3. Бектуров А.Б., Серазетдинов Д.З., Урих В.А. Физико-химические основы получения полифосфатных удобрений. — Алма-Ата: Наука, 1979. — 248 с.
4. Копілевич В.А. Фосфати двовалентних металів як перспективні матеріали сучасної техніки та виробництва. І. Практичне використання структури та фізичних властивостей фосфатів (стан питання) // Аграрна наука і освіта. — 2007. — 8, № 5–6. — С. 38–47.
5. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. — К.: Наук. думка, 1987. — 216 с.
6. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. — Рига: Зинатне, 1987. — 371 с.
7. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений: Справочник. — Л.: Наука, 1984. — 334 с.
8. Копілевич В.А. Синтез та термічні перетворення індивідуальних і азотвмісних фосфатів марганцю(II), кобальту(II), міді(II), цинку: Дис. ...д-ра хім. наук. — К.: Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України, 1994. — 605 с.
9. Продан Е.А. Неорганическая топохимия. — Мн.: Наука и техника, 1986. — 240 с.
10. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. — Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1989. — 111 с.
11. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. — М.: Мир, 1964. — 300 с.
12. Нахмансон М.С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материала в рентгено-дифракционными и спектральными методами. — Л.: Машиностроение, 1990. — 357 с.
13. Копілевич В.А., Войтенко Л.В., Абарбарчук Л.М., Панчук Т.К. Термічна дегідратація фосфатів як спосіб одержання нових матеріалів // Аграрна наука і освіта. — 2001. — 2, №3–4. — С. 19–24.
14. Копілевич В.А., Щегров Л.Н., Панчук Т.К. Термические превращения  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$  // Журн. неорган. химии. — 1993. — 38, № 5. — С. 792–795.
15. Копілевич В.А., Войтенко Л.В., Жилияк І.Д. Про термічні перетворення аміачних дифосфатів двовалентних металів // Аграрна наука і освіта. — 2006. — 7, №3–4. — С. 35–39.
16. Копілевич В.А., Жилияк І.Д., Войтенко Л.В. Получение и термические превращения гидратированного аммиачного комплекса дифосфата кадмия // Неорганические материалы. — 2005. — 41, №12. — С. 1488–1492.
17. Копілевич В.А., Жилияк І.Д., Войтенко Л.В. Гидратированный аммиачный дифосфат цинка, выделенный из водно-аммиачных растворов, и его термические свойства // Журнал прикладной химии. — 2005. — 78, Вып. 7. — С. 1060–1064.
18. Копілевич В.А., Жилияк І.Д., Войтенко Л.В. Термічні перетворення гідратованого аміачного дифосфату кобальту(II) // Вопросы химии и химической технологии. — 2005. — №5. — С. 68–72.
19. Копілевич В.А., Жилияк І.Д., Войтенко Л.В., Затовський І.В. Термічні перетворення гідратованого аміачного дифосфату нікелю(II) // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — №5. — С. 115–118.
20. Kopilevich V.A., Voitenko L.V., Zhilyak I.D. Synthesis and Thermal Transformations of Hydrated Copper(II) Ammoniate Diphosphate // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2005. — 50, №11. — P. 1654–1659.
21. Ropp R. C. Manganese-activated cadmium pyrophosphate phosphors // J. Electrochem. Soc. —





1962. – **109**, № 7. – P. 569–574.
22. Sz?renyi T., Sz?llosy L., Szanka K. Dependence on concentration and temperature of Mn<sup>2+</sup> luminescence in zinc metaphosphate classes // *Acta Phys. Chem.* – 1974. – **20**, № 4. – P. 371–377.
23. Brown J. J., Hummel F. A. Phase equilibria and manganese-activated luminescence in portions of the system Zn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Mg(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. // *J. Electrochem. Soc.* – 1964. – **111**, №6. – P. 660–665.
24. Копілевич В.А., Жилияк І.Д., Войтенко Л.В. Синтез і термічні превращення гидратированного аммиачного дифосфата меди(II)-цинка // *Журнал прикладной химии.* – 2005. – 78, Вып. 12. – С. 1950–1953.
25. Копілевич В.А., Жилияк І.Д., Войтенко Л.В. Термічні перетворення гидратованого аміачного дифосфату Со(II)-Cu(II) // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2005. – №6. – С. 99–102.
26. Копілевич В.А., Жилияк І.Д., Войтенко Л.В., Слободяник М.С., Затовський І.В., Савченко Д.А. Одержання дифосфатів купруму(II)-кадмію шляхом термолізу дифосфатів акваамінокупруму(II)-кадмію // *Біоресурси і природокористування.* – 2010. – **2**, №3–4. – С. 36–44.
27. Савченко Д.А., Копілевич В.А., Войтенко Л.В., Прокопчук Н.М., Жилияк І.Д. Синтез і термічні перетворення подвійного акваамінодифосфату цинку-кадмію // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2011. – №6. – С. 155–158.
28. Жилияк І.Д., Копілевич В.А., Войтенко Л.В., Савченко Д.А., Прокопчук Н.М. Синтез і термічні властивості гетеро метального акваамінодифосфату NiCuP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3NH<sub>3</sub>·3.5H<sub>2</sub>O // *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного у-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія.* – 2011. – №18. – С. 35–40.
29. Прокопчук Н.М. Дослідження термічних перетворень твердих гетерокатіонних акваамінодифосфатів кобальту(II)-цинку // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2013. – №3. – С. 162–165.
30. Жилияк І.Д. Акваамінодифосфати Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> та Cd<sup>2+</sup> : Дис... канд. хім. наук: 02.00.01 / Національний аграрний ун-т. – К., 2006. – 203 с.
31. Strutynska N.Yu., Baumer V.N., Zatovsky I.V., Babaryk A.A., Slobodyanik N.S. The triple pyrophosphate Cs<sub>3</sub>CaFe(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> // *Acta Cryst. Sec. C.* – 2010. – №66. – P. 139–141.
32. Копілевич В.А., Жилияк І.Д., Войтенко Л.В. Термічні перетворення гетерометального дифосфату акваамінонікелю(II)-міді(II)-цинку // *Доповіді Національної академії наук України.* – 2009. – №4. – С. 142–147.
33. Савченко Д.А., Копілевич В.А., Войтенко Л.В., Слободяник Н.С., Жилияк І.Д., Скрізь Н.А. Синтез і термічні превращення гидратированного аммиачного комплекса меди(II)-цинка-кадмія // *Укр. хим. журнал.* – 2009. – **75**, №4. – С. 80–85.
34. Прокопчук Н.М., Копілевич В.А., Войтенко Л.В. Термічні перетворення аморфних акваамінодифосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-цинку // *Доповіді Національної академії наук України.* – 2008. – №2. – С. 145–149.
35. Прокопчук Н.М. Термічні перетворення потрійних акваамінодифосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II) // *Вісник Донецького національного університету: Серія А "Природничі науки"*, 2013. – №2. – С. 134–138.
36. Петьков В.И., Грудзинская Е.Ю. Изоморфизм. Твердые растворы. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 144 с.
37. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // *Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, Химия.* – 2008. – **49**, № 6. – С. 363–383.

## АННОТАЦІЯ

**Копілевич В.А., Войтенко Л.В., Жилияк І.Д., Савченко Д.А., Прокопчук Н.М.** Термоліз акваамінодифосфатів перехідних двувалентних металів як спосіб отримання нових матеріалів // *Біоресурси і природокористування.* – 2014. – **6**, №1–2. – С. 31–39.

Обобщены результаты исследования процессов термоліза акваамінодифосфатів перехідних двувалентних металів Co, Ni, Cu, Zn и Cd, объединенных в группы по признаку монометаллических, двойных и тройных солей. Сделаны выводы о влиянии состава исходных соединений и температуры на состав и физико-химические характеристики продуктов термоліза.

## SUMMARY

**V. Kopilevich, L. Voitenko, I. Zhiliak, D. Savchenko, N. Prokopchuk.** Thermolysis of transition divalent metal aquaaminediphosphates as preparation method of new materials // *Biological Resources and Nature Management.* – 2014. – **6**, №1–2. – P. 31–39.

The experimental data on thermolysis of transition divalent metals (Co, Ni, Cu, Zn, and Cd) aquaaminediphosphates has been summarized. The metal salts are united into groups basing on cation composition: monometal, double, and triple ones and estimated. The influence of initial composition of compounds and temperature on physical and chemical properties of thermolysis products has been proved.