

Н. М. Прокопчук, В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко

Термічні перетворення аморфних акваамінодифосфатів кобальту (II) — нікелю (II) — цинку*(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)**The data of the complex thermal analysis of hydrated cobalt (II) — nickel (II) — zinc amino diphosphates are presented. The order of the processes occurring at the simultaneous loss of ammonia and water is established. It is shown that, depending on the ratio between metals in the initial substances, the final products of thermolysis are isostructural to either cobalt (II) diphosphate or nickel (II) diphosphate.*

Дослідження термічних перетворень хімічних сполук має важливе значення для визначення меж стабільності та властивостей речовин, які можна використовувати як термостійкі технічні матеріали, наприклад, пігменти, каталізатори, люмінофори, а також для встановлення температурних режимів утворення нових зневоднених речовин. Дегідратацію подвійних і потрійних гідратованих аміачних дифосфатів описано в роботах [1, 2], однак термоліз кожної нової сполуки такого типу має свої специфічні особливості, вивчення яких є предметом наукового і практичного значення. Отже, метою авторів даної роботи було вивчення закономірностей термічних перетворень аморфних акваамінодифосфатів кобальту (II) — нікелю (II) — цинку та дослідження умов утворення з них кристалічних безаміачних зневоднених потрійних дифосфатів.

Комплексний термічний аналіз речовин у режимі динамічного нагрівання здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D. Рентгенофазовий аналіз проводили дифрактометром ДРОН-УМ1, за допомогою монохроматичного $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання. Монохроматором слугував монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ $4 \dots 80^\circ$. Крок сканування $0,05^\circ$, час експозиції в точці $3 \dots 9$ с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи $K_{\alpha 1}$ -компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної решітки твердих дифосфатів, індиціювання рентгенограм та фазовий аналіз здійснювали за комп'ютерними програмами, розробленими на основі методик [3, 4].

Аніонний склад фосфатів вивчали методом якісної та кількісної висхідної паперової хроматографії [5, 6].

Досліджено серію зразків загальної формули $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_z(\text{P}_2\text{O}_7)_y \cdot n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$, де $x = 1,0-2,0$; $y = 1,5-2,0$; $n = 2,0-2,6$; $m = 7,5-11,2$. Для детального термічного аналізу було вибрано зразок, у якому мольне співвідношення між катіонами $\text{Co}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1,0 : 1,0 : 1,0$. Зразок складу $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 2,24\text{NH}_3 \cdot 7,48\text{H}_2\text{O}$ отримано шляхом насичення механічної суміші гідратованих дифосфатів кобальту (II), нікелю (II) і цинку газоподібним аміаком при кімнатній температурі [7].

Знайдено, %: CoO 12,08; NiO 12,16; ZnO 13,20; P_2O_5 34,32; NH_3 6,10; H_2O 22,06.

Розраховано для $\text{Co}_4\text{Ni}_4\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_6 \cdot 9\text{NH}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (або $\text{CoNiZn}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 2,25\text{NH}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$), %: CoO 12,07; NiO 12,05; ZnO 13,11; P_2O_5 34,65; NH_3 6,18; H_2O 21,93.

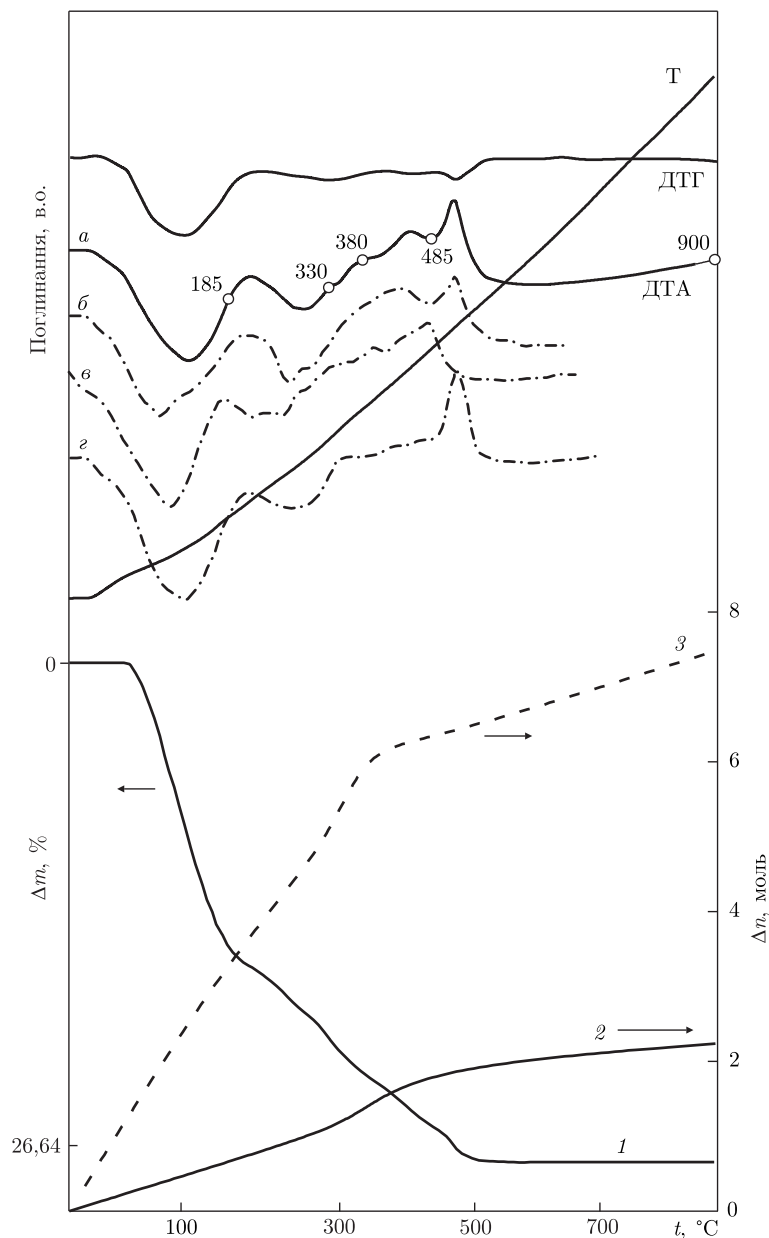


Рис. 1. Криві ДТГ і ДТА $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 2,24\text{NH}_3 \cdot 7,48\text{H}_2\text{O}$ (а).
 1 — Загальна втрата маси зразка при динамічному нагріві зі швидкістю $2,5 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$; 2 — втрата NH_3 ;
 3 — втрата H_2O з речовини при нагріванні; криві ДТА $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 2,60\text{NH}_3 \cdot 7,88\text{H}_2\text{O}$ (б),
 $\text{Co}_{2,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 2,02\text{NH}_3 \cdot 10,38\text{H}_2\text{O}$ (в), $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 2,26\text{NH}_3 \cdot 11,22\text{H}_2\text{O}$ (г);
 Δm — зміна маси, %; Δn — зміна кількості речовини, моль; T — температура. Цифри на кривій ДТА —
 точки відбору зразків

Термоліз акваамінодифосфату кобальту (II) — нікелю (II) — цинку вивчали у інтервалі температур від 20 до 900 °C. Як видно з кривої ДТА, процес супроводжується двома потужними ендоефектами з мінімумами при 138 і 185 °C та двома слабкими — при 350 і 409 °C (рис. 1). Максимум першого екзоэффекту спостерігається при 454 °C, а максимум другого, більш інтенсивного, який накладається на менший за енергією ендотермічний, — при 500 °C.

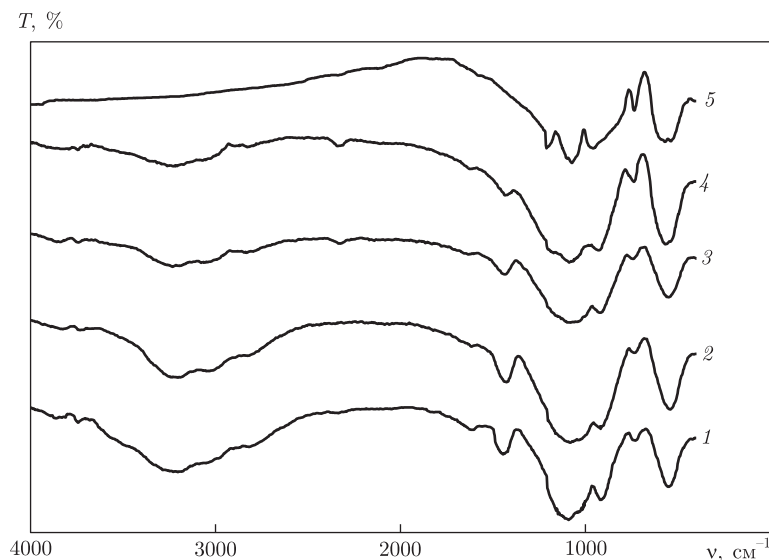


Рис. 2. ІЧ-спектри продуктів нагрівання $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5}\cdot 2,24\text{NH}_3\cdot 7,48\text{H}_2\text{O}$ до $185\text{ }^\circ\text{C}$ (1), $330\text{ }^\circ\text{C}$ (2), $380\text{ }^\circ\text{C}$ (3), $485\text{ }^\circ\text{C}$ (4), $900\text{ }^\circ\text{C}$ (5), що відповідають точкам відбору зразків, наведеним на рис. 1

Згідно з даними рентгенофазового аналізу, вихідна сполука та проміжні продукти нагрівання до $485\text{ }^\circ\text{C}$ — аморфні, тоді як зневоднений і безаміачний кінцевий продукт — кристалічний ізоструктурний дифосфату нікелю (II) [8] (просторова група $\text{P}15$). Параметри елементарної комірки $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5}$ наведено у табл. 1.

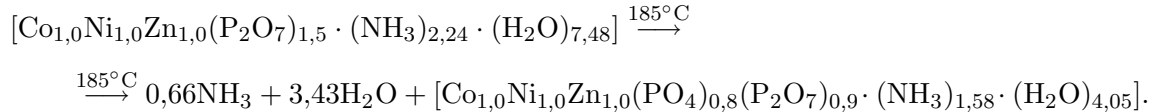
ІЧ-спектри продуктів нагріву в інтервалі температур від 185 до $900\text{ }^\circ\text{C}$ зображено на рис. 2. Смоги, що відповідають коливанням координованих молекул аміаку й води спостерігаються на спектрах усіх зразків, включно до $485\text{ }^\circ\text{C}$. Слід зазначити, що їх інтенсивність знижується з підвищенням температури та збільшенням втрати води й аміаку (криві 1–4) із зразків, а у кінцевому продукті термолізу (крива 5) відсутня взагалі. Встановлено наявність у спектрах всіх зразків асиметричних і симетричних валентних коливань групи $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, які спостерігаються в області $1145 \dots 905\text{ cm}^{-1}$ у вигляді сильних смуг поглинання. Слабкі смуги спостерігаються при $750 \dots 555\text{ cm}^{-1}$, які відносяться до коливань містків $\text{P}-\text{O}-\text{P}$, $\text{O}-\text{P}-\text{O}$. У області біля 480 cm^{-1} у спектрах спостерігаються валентні коливання зв'язку $\text{Me}-\text{O}$.

Втрата маси зразком спостерігається в інтервалі температур від 75 до $540\text{ }^\circ\text{C}$. На термогравіметричній кривій чітко виділяються дві стадії втрати маси зразком (див. рис. 1, крива 1). За даними хімічного аналізу, при нагріванні зразка до $185\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 2) після

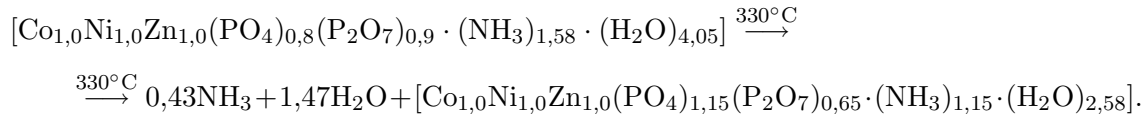
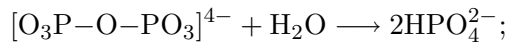
Таблиця 1. Кристалохімічні характеристики кінцевих продуктів термолізу акваамінодифосфатів кобальту (II) — нікелю (II) — цинку (сингонія моноклінна)

Формула сполуки	Параметри елементарної комірки				Об'єм комірки, nm^3
	a, нм	b, нм	c, нм	γ , град	
$\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5}$	1,319(3)	0,829(7)	0,897(7)	104,925	0,9495(3)
$\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$	1,318(3)	0,823(4)	0,900(0)	104,572	0,9456(3)
$\text{Co}_{2,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$	0,694(5)	0,830(2)	0,899(4)	113,566	0,4751(2)
$\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$	0,695(8)	0,829(6)	0,905(4)	113,338	0,4798(9)

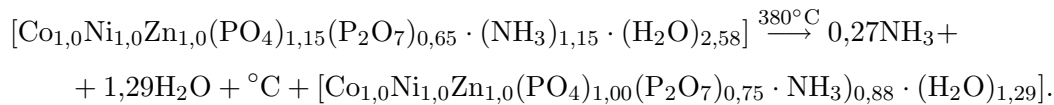
видалення менше одного моля аміаку і понад три молей води зростає вміст P₂O₅ у формі PO₄³⁻, що можна описати такою схемою:



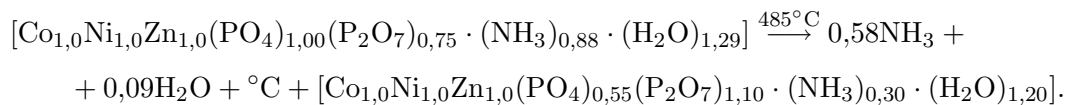
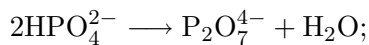
При нагріванні акваамінодифосфату кобальту (II) — нікелю (II) — цинку до 330 °C втрачається приблизно половина аміаку і більша частина води. Відбувається інтенсивна деструкція дифосфатного аніона до монофосфату за рахунок процесу внутрішньомолекулярного гідролізу зв'язку P—O—P, що можна зобразити схемами:



У інтервалі 330... 380 °C видаляється ще частина аміаку й води. За рахунок конденсації протонованих монофосфатів вміст диформи зростає:



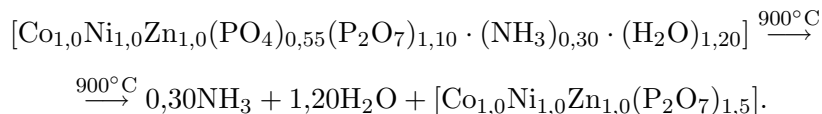
При подальшому підвищенні температури починається кристалізація фосфату, що супроводжується слабким екзоэффектом з максимумом при 454 °C та подальшим сильним екзоэффектом, початок якого фіксується при 485 °C. При цьому втрати аміаку й води становлять приблизно 87 і 84% від їхньої початкової кількості. Знижується вміст моноформи за рахунок конденсації до дифосфату, згідно зі схемою перетворень:



Таблиця 2. Зміна речовинного та хімічного складу акваамінодифосфату кобальту (II) — нікелю (II) — цинку в процесі нагріву

Температура отримання зразка, °C	Брутто-склад зразків	Розподіл P ₂ O ₅ , % (відн.)		Видалено H ₂ O і NH ₃ з вихідної сполуки, моль	
		PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	NH ₃	H ₂ O
Вихідний	1,0CoO · 1,0NiO · 1,0ZnO · 1,5P ₂ O ₅ · 2,24NH ₃ · 7,48H ₂ O	—	~ 100	0	0
185	1,0CoO · 1,0NiO · 1,0ZnO · 1,5P ₂ O ₅ · 1,58NH ₃ · 4,05H ₂ O	32,30	67,70	0,66	3,43
330	1,0CoO · 1,0NiO · 1,0ZnO · 1,5P ₂ O ₅ · 1,15NH ₃ · 2,58H ₂ O	46,21	53,78	1,09	4,90
380	1,0CoO · 1,0NiO · 1,0ZnO · 1,5P ₂ O ₅ · 0,88NH ₃ · 1,29H ₂ O	37,50	62,50	1,36	6,19
485	1,0CoO · 1,0NiO · 1,0ZnO · 1,5P ₂ O ₅ · 0,30NH ₃ · 1,20H ₂ O	18,58	81,42	1,94	6,28
900	1,0CoO · 1,0NiO · 1,0ZnO · 1,5P ₂ O ₅	—	~ 100	2,24	7,48

По завершенні термолізу акваамінодифосфату кобальту (II) — нікелю (II) — цинку при 540 °С відбувається повна конденсація монофосфат-аніона до $P_2O_7^{4-}$:



Зіставлення термічних характеристик (див. рис. 1, криві *a* — *z*) акваамінодифосфатів кобальту (II) — нікелю (II) — цинку з іншими співвідношеннями між іонами металів (див. табл. 1) свідчить про їх однотипність, оскільки кінцеві продукти термолізу всіх сполук кристалічні та представлені однією фазою, параметри елементарних комірок яких наведено у табл. 1. Зневоднені безаміачні сполуки складу $Co_{1,0}Ni_{2,0}Zn_{1,0}(P_2O_7)_{2,0}$ та $Co_{1,0}Ni_{1,0}Zn_{1,0}(P_2O_7)_{1,5}$ ізоструктурні між собою та з дифосфатом нікелю(II) $Ni_2P_2O_7$ [8], тоді як $Co_{2,0}Ni_{1,0}Zn_{1,0}(P_2O_7)_{2,0}$ та $Co_{1,0}Ni_{1,0}Zn_{2,0}(P_2O_7)_{2,0}$ ізоструктурні дифосфату кобальту (II) [9].

Таким чином, в результаті вивчення термічних перетворень акваамінодифосфатів кобальту (II) — нікелю (II) — цинку з різним співвідношенням між катіонами металів встановлено, що всі кінцеві продукти нагріву представлені однією кристалічною фазою. Якщо у вихідній сполуці переважає мольна частка кобальту (II) або цинку, то зневоднений дифосфат ізоструктурний дифосфату кобальту (II), за інших умов — дифосфати є ізоструктурними дифосфату нікелю (II).

1. *Копилевич В. А., Жилляк І. Д., Войтенко Л. В.* Гетерометалельные аквааминодифосфаты // Журн. общ. химии. — 2006. — **76**, вып. 9. — С. 1445–1451.
2. *Жилляк І. Д.* Акваамінодифосфати Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cd^{2+} : Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. — Київ, 2006. — 18 с.
3. *Нахмансон М. С., Фекличев В. Г.* Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами. — Ленинград: Машиностроение, 1990. — 357 с.
4. *Karpets M. V., Milman Yu. V., Varabash O. M. et al.* The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti // Intermetallics. — 2003. — No 11. — P. 241–249.
5. *Белявская Т. А., Большова Т. А., Брыкина Г. Д.* Хроматография неорганических веществ (практическое руководство). — Москва: Высш. шк., 1986. — 207 с.
6. *Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф.* Триполифосфаты и их применение. — Минск: Наука и техника, 1969. — 536 с.
7. *Пат. № 21981.* — Україна, МПК C01B 25/45. Аморфна потрійна сіль акваамінопірофосфату нікелю (II) — кобальту (II) — цинку / В. А. Копілевич, Н. М. Прокопчук, Л. В. Войтенко. — № у 2006. — 11627; Заяв. 06.11.2006. — Опубл. 10.04.2007. — Бюл. № 4.
8. *Lukaszewicz K.* Crystal Structure of alpha- $Ni_2P_2O_7$ // Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences // Serie des Sci. Chim. — 1967. — No 15. — P. 47–51.
9. *Forsyth J., Wilkinson S., Pastery S., Wanklyn B.* The magnetic structure of cobalt diphosphate $Co_2P_2O_7$ // J. Phys. and Cond. Mater. — 1989. — P. 169–178.