

Н.М. Прокопчук

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ТВЕРДИХ ГЕТЕРОКАТІОННИХ АКВААМІНОДИФОСФАТІВ КОБАЛЬТУ(II)-ЦИНКУ

Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ

Методом комплексного термічного аналізу досліджено вперше синтезовані дифосфати $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$, де $x=0,5 \dots 1,5$; $n=1,2 \dots 2,3$; $m=2,4 \dots 4,2$. Згідно з результатами диференційно-термічного аналізу, термоліз цих сполук відбувається однотипно, кінцеві продукти кристалічні та ізоструктурні $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Визначено, що дифосфати є твердим розчином заміщення. Послідовність термічних перетворень встановлено за даними хімічного аналізу, паперової хроматографії та інфрачервоної спектроскопії.

Вступ

Термічний аналіз широко використовується для дослідження фізико-хімічних властивостей нових фосфатних матеріалів, встановлення меж їх термостабільності і умов виділення безводних, безаміачних сполук. Є дані про зневоднення ряду гетерокатіонних дифосфатів [1–4], але закономірності процесу видалення води й аміаку із подвійних акваамінодифосфатів кобальту(II)-цинку раніше не досліджено. Тому метою даної роботи було вивчення закономірностей термічних перетворень аморфних акваамінодифосфатів кобальту(II)-цинку та дослідження умов утворення з них кристалічних безаміачних зневоднених подвійних дифосфатів.

Експериментальна частина

Комплексний термічний аналіз фосфатів у режимі динамічного нагрівання здійснювали за допомогою дериватографа Q 1500 D. Нагрівання зразків виконували у повітряній атмосфері, використовуючи платинові конічні тиглі.

Рентгенофазовий аналіз виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне CuK_α -випромінювання. У якості монохроматора використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагіваному пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ 4–80°. Крок сканування складав 0,05°, час експозиції в точці – 3–9 с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи Kb_1 -компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної решітки твердих дифосфатів, індиціювання рентгенограм і фазовий аналіз здійснювали з використанням комп'ютерних програм, розроблених на основі методик [5,6].

Визначення аніонного складу фосфатів проводили методом якісної та кількісної висхідної

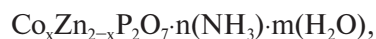
паперової хроматографії [7,8].

Досліджено серію зразків загальної формули $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$, де $x=0,5 \dots 1,5$; $n=1,2 \dots 2,3$; $m=2,4 \dots 4,2$, одержану шляхом насичення механічної суміші гідратованих дифосфатів кобальту(II) і цинку газоподібним аміаком при кімнатній температурі [9] (табл. 1).

Таблиця 1
Визначення складу подвійних акваамінодифосфатів кобальту(II)-цинку

Задане мольне співвідношення $\text{CoO}:\text{ZnO}$	Компоненти продуктів				
	CoO	ZnO	P_2O_5	NH_3	H_2O
			PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	
Вміст компонентів, %:					
1,5:0,5	28,82	10,43	36,39	5,04	19,47
			6,0	94,0	
1,0:1,0	19,52	21,16	37,14	7,08	15,61
			6,0	94,0	
0,5:1,5	9,79	31,89	37,08	10,19	11,17
			4,0	96,0	
Знайдено, %:					
1,5:0,5	28,77	10,41	36,33	5,05	19,44
1,0:1,0	18,69	21,15	36,88	7,02	15,48
0,5:1,5	9,77	31,85	37,03	10,16	11,18
Хімічна формула за речовинним складом:					
1,5:0,5	$\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,2\text{NH}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$				
1,0:1,0	$\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,6\text{NH}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$				
0,5:1,5	$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$				

Результати РФА показали, що синтезовані сполуки загальної брутто-формули



де $x=0,5 \dots 1,5$; $n=1,2 \dots 2,3$; $m=2,4 \dots 4,2$ — рентгеноаморфні.

Результати і їх обговорення

Аналіз результатів диференційно-термічно-го аналізу синтезованих аквамінодифосфатів кобальту(II)-цинку (рис. 1), свідчить про те, що термоліз $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,2\text{NH}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$ (сполука I), $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$ (сполука II) і $\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,6\text{NH}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ (сполука III) відбувається аналогічно, змінюється лише інтенсивність термічних ефектів та незначно зміщується положення їх максимумів та мінімумів відносно температурної шкали. Кінцеві продукти $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7$ і $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7$ – кристалічні та ізоструктурні $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [27] (параметри їх елементарних комірок наведено у табл. 2). ІЧ спектри $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7$ і $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7$ також однотипні, на них відсутні смуги поглинання легких компонентів (H_2O і NH_3). Більш чітко виявляється коливання у області 720 см^{-1} , що однозначно свідчить про наявність групи $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (рис. 2).

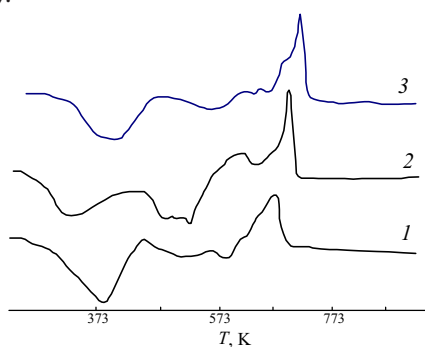


Рис. 1. Криві ДТА $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,2\text{NH}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,6\text{NH}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ (3).

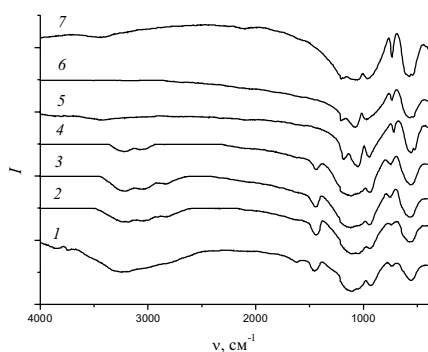


Рис. 2. ІЧ спектри продуктів термолізу $\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,6\text{NH}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$: 1 – 413; 2 – 550; 3 – 594; 4 – 636; 5 – 903 К; $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,2\text{NH}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$: 6 – 921 К; $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$: 7 – 923 К

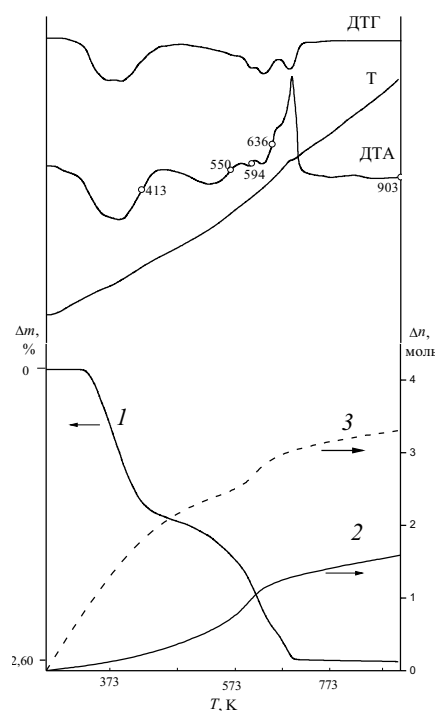


Рис. 3. Криві ДТА і ТГ $\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,6\text{NH}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$: Δm – зміна маси (%); Δn – втрата легких компонентів (моль); Т – температура; T_m – точки відбору зразків для досліджень; 1 – загальна втрата маси зразка при динамічному нагріві зі швидкістю $5\text{ К} \cdot \text{хв}^{-1}$; 2 – видалення NH_3 і 3 – видалення H_2O з речовини при нагріванні

Для детального термічного аналізу було обрано зразок з мольним співвідношенням катіонів $\text{Co}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1,0 : 1,0$ (сполука III) (рис. 3). Процес видалення легких компонентів відбувається у широкому температурному інтервалі (приблизно 331–693 К) і супроводжується, відповідно до кривих ДТА і ДТГ, принаймні п'ятьма ендотермічними ефектами. Перші два у межах 361–376 К накладаються один на другий, їх мінімуми повністю не розділяються; мінімуми наступних виражені при 513, 593, 633 К. При 693 К спостерігається максимум екзотермічного ефекту, але, судячи з форми кривої ДТГ, у даному випадку екзотермічний ефект накладається на слабший за величиною енергії ендотермічний і при цьому зразок кристалізується (рис. 4, криві 1 і 2).

Таблиця 2

Кристалохімічні характеристики продуктів термолізу подвійних аквамінодифосфатів кобальту(II)-цинку (сингонія моноклінна)

Формула сполуки	Параметри елементарної комірки				V, нм ³
	a, нм	b, нм	c, нм	β, град	
$\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7$	0,6629(3)	0,8299(4)	0,4504(2)	105,01	0,2393
$\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$	0,6631(4)	0,8326(4)	0,4514(3)	104,94	0,2408
$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7$	0,6698(4)	0,8277(5)	0,4548(2)	106,15	0,2422

Форма диференційної кривої термогравіметричного аналізу (ДТГ) аналогічно кривій ДТА, вказує на те, що процес термолізу сполуки III складається, як мінімум, з п'яти стадій. Однак на термогравіметричній кривій (ТГ) (рис. 3, крива 1) чітко розділяються лише три стадії втрати маси в діапазонах: 289–408; 408–628 і 628–698 К.

Дані кількісної паперової хроматографії аніонного складу зразків (табл. 3), отриманих в характерних точках кривої ДТА (рис. 3), свідчать про те, що видалення незначної кількості аміаку і близько 2 молекул води при нагріванні до 413 К супроводжується деструкцією дифосфатного аніона, що описується схемою:

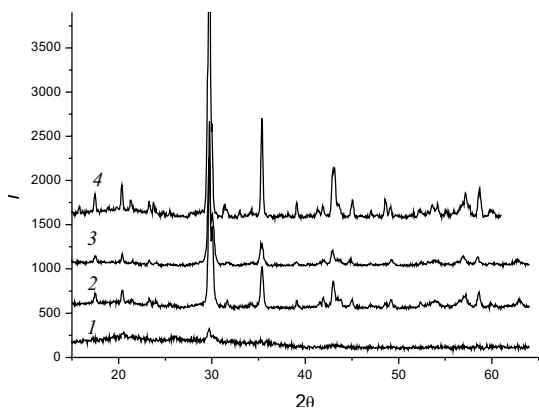
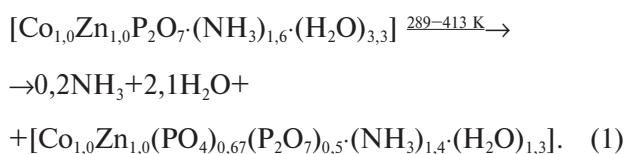


Рис. 4. Дифрактограми:

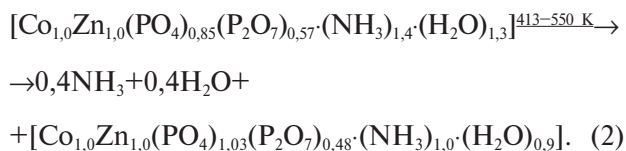
- 1 – $\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,3\text{NH}_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7$;
3 – $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$; 4 – $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7$

Природа деструкції дифосфат-аніона полягає у його гідролітичному розщепленні, про що свідчить співвідношення вмісту іонів $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-} в продуктах термолізу і кількості видаленої води:

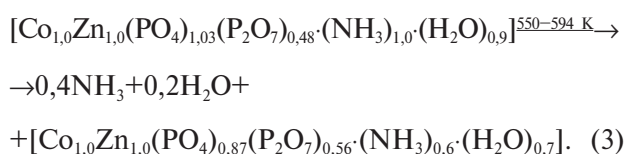


При подальшому підвищенні температури і завершенні наступного ендотермічного ефекту з

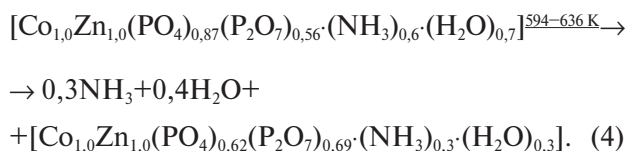
мінімумом при 513 К деструкція аніона $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ посилюється – мольна частка моноформи переважає над диформою. З фосфату видаляється ще певна кількість аміаку і більше 75% загальної кількості води, що може бути надано схемою:



У інтервалі 550–594 К починається конденсація монофосфатів до диформи, продовжується видалення NH_3 і H_2O :



Акваамінофосфат, одержаний при 636 К, все ще перебуває у рентгеноаморфному стані (рис. 4, крива 1), причому з нього вже видалено більше 80% аміаку і 90%. Процес конденсації монофосфатів до дифосфатів значно поглиблюється. Схему термічних перетворень на цьому етапі, згідно з даними кількісної паперової хроматографії, можна надати так:



При нагріванні зразка від 636 до 903 К на кривій ДТА (рис. 3) спостерігається інтенсивний екзотермічний ефект, під час якого, згідно з кривою ТГ (рис. 3, крива 1), відбувається остаточне видалення води і аміаку. Із рентгеноаморфної маси викристалізовується нова фаза дифосфату. Рентгенограма кінцевого продукту термолізу (рис. 3, крива 2) ізоструктурна рентгенівському спектру $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [27], параметри елементарної комірки

Таблиця 3

Зміна елементного і хімічного складу аквааміномонофосфату кобальту(II)–цинку в процесі нагріву

Т, К	Брутто-склад зразків за даними хімічного аналізу	Розподіл P_2O_5 , відн. %		Видалено H_2O і NH_3 з вих. сполуки, моль	
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	NH_3	H_2O
Вихідний	$1,0\text{CoO} \cdot 1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,6\text{NH}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$	–	~100	0	0
413	$1,0\text{CoO} \cdot 1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,4\text{NH}_3 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$	42,69	57,31	0,2	2,1
550	$1,0\text{CoO} \cdot 1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,0\text{NH}_3 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$	51,52	48,48	0,6	2,5
594	$1,0\text{CoO} \cdot 1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,6\text{NH}_3 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$	43,68	56,32	1,0	2,6
636	$1,0\text{CoO} \cdot 1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,3\text{NH}_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$	31,32	68,68	1,3	3,0
903	$1,0\text{CoO} \cdot 1,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_7$	–	~100	1,6	3,3

(просторова група I 2/c (15)) наведено у табл. 2. Схема даної стадії перетворень така:

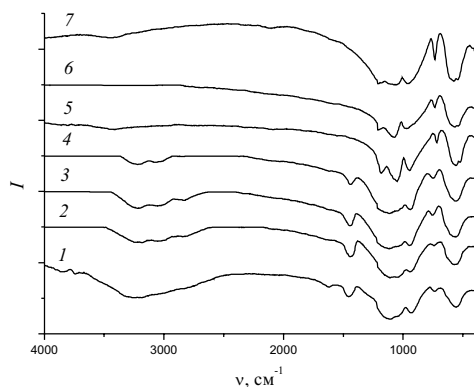
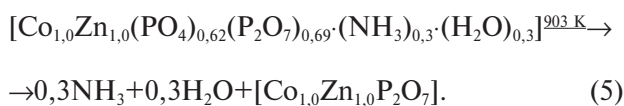


Рис. 5. ІЧ спектри продуктів нагріву $\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,6\text{NH}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$: 1 – 413; 2 – 550; 3 – 594; 4 – 636; 5 – 903 К; $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,2\text{NH}_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$: 6 – 921 К; $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$: 7 – 923 К

За даними ІЧ спектроскопії, у спектрах продуктів, відібраних в діапазоні 413–636 К (рис. 5, криві 1–4), виявляються характерні області смуги і відповідають коливанням молекул води і аміаку. У області 3450–2900 cm^{-1} смуги поглинання важко однозначно віднести до валентних коливань NH_3 чи H_2O , оскільки вони перекриваються. Така сама ситуація спостерігається у діапазоні 1620–1600 cm^{-1} . Слід зазначити, що найбільш інтенсивно ця смуга виражена на ІЧ спектрі продукту нагрівання, відібраного при 413 К (рис. 5, спектр – 1) – у вигляді піка, тоді як з підвищенням температури та втратою зразком води, вона спостерігається у вигляді плеча (рис. 5, спектри – 2, 3, 4). Однозначно довести наявність координованої молекули аміаку можна ідентифікувати за смугою поглинання у області близько 1440 cm^{-1} (симетричні деформаційні коливання). Ця смуга чітко виділяється на спектрах всіх фосфатів, відібраних до 930 К, причому зі зростанням температури та видаленням аміаку її інтенсивність закономірно знижується (рис. 5, спектри – 1–4). У продуктах нагріву $\text{Co}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1,6\text{NH}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$ до 636 К спостерігається поява смуги поглинання у вигляді плеча близько 1000 cm^{-1} , що відповідає коливанням групи PO_4^{3-} , яка утворилась внаслідок високотемпературного гідролізу і тер-

модеструкції дифосфатного аніона. У інтервалі від 636 до 903 К відбувається зворотній процес утворення зв'язку Р–О–Р, що підтверджується зміщенням смуги поглинання від 1000 до 1100 cm^{-1} (рис. 5, спектр – 5) та появою смуги поглинання в області 700 cm^{-1} , яка відповідає асиметричним коливанням лише групи Р–О–Р.

Висновки

Вперше отримано три подвійні дифосфати кобальту(II)-цинку з різним співвідношенням d-металів, які є твердим розчином заміщення. Методами хімічного аналізу, паперової хроматографії та ІЧ спектроскопії встановлено послідовність термічних перетворень акваамінодифосфатів кобальту(II)-цинку.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Синтез і термічні властивості гетерометального акваамінодифосфату $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ / Жилик І.Д., Копілевич В.А., Войтенко Л.В. та ін. // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2011. – Вип.18. – С.35-39.
2. Синтез і термічні перетворення подвійного акваамінодифосфату цинку-кадмію / Савченко Д.А., Копілевич В.А., Войтенко Л.В. та ін. // Вопр. хімії и хим. технологии. – 2011. – № 6. – С.155-158.
3. Копілевич В.А., Жилик І.Д., Войтенко Л.В. Синтез і термічні превращення гидратированного аммиачного дифосфата меди(II)-цинка // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т.78. – Вып.12. – С.1950-1953.
4. Копілевич В.А., Жилик І.Д., Войтенко Л.В. Термічні перетворення гідратованого аміачного дифосфату кобальту (II) – міді (II) // Вопр. хімії и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С.99-102.
5. Нахмансон М.С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами. – Л.: Машиностроение, 1990. – 357 с.
6. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti / Karpets M.V., Milman Yu.V., Varabash O.M. et al. // Intermetallics. – 2003. – Vol.11. – P.241-249.
7. Белявская Т. А., Большова Т. А., Брыкина Г. Д. Хроматография неорганических веществ (практическое руководство). – М.: Высшая школа, 1986. – 207 с.
8. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
9. Пат. 91898 Україна, МПК С 01 В 25/00. Твердий розчин пірофосфату кобальту(II)-цинку та спосіб його одержання // В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Л.В. Войтенко (Україна). – № а2008 11269; Заявл. 18.09.2008; Опубл. 27.09.2010. Бюл. № 18. – 6 с.

Надійшла до редакції 3.04.2013