

ТЕРМОЛІЗ АКВААМІНОМОНОФОСФАТІВ ПЕРЕХІДНИХ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ ЯК СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ

В.А. Копілевич, доктор хімічних наук

Л.В. Войтенко, Д.А. Савченко, Н.М. Прокопчук, кандидати хімічних наук
Національний університет біоресурсів і природокористування України

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

Вступ. Процеси дегідратації фосфатів — важливий ланцюг окремих стадій технології виробництва хімічних реактивів, мінеральних добрив, люмінофорів, пігментів, каталізаторів, спеціальних цементів і скла, сегнетоелектриків та інших матеріалів сучасної техніки [1—3]. 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 двовалентних металів розроблялися на протязі останніх 40 років [4—7] 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 фосфатів 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 фосфат-аніонів;
- визначення умов здійснення стадійної дегідратації кристалогідратів для одержання нових сполук та матеріалів.

Метою даної роботи було порівняння можливостей традиційного термічного аналізу та термогравіметрії для одержання високочистих фосфатів індивідуального речовинного складу шляхом термолізу їх гетерометальних акваамінокомплексів.

Оскільки традиційний термічний аналіз базується на лінійному законі нагрівання, а процес термічної дисоціації, наприклад, кристалогідратів, розглядається як оборотна реакція [8, 9] $[MeO_x(H_2O)_y(P_2O_5)_z] \Leftrightarrow [MeO_x(H_2O)_{y-1}(P_2O_5)_z] + H_2O$, то одержані з його допомогою дані про температури термічної дисоціації будуть залежати і від природи речовини, і від парціального тиску водяної пари в реакторі, і від швидкості нагрівання (b). Тобто, склад продуктів дегідратації фосфатів при їх нагріванні в динамічних умовах з невеликою швидкістю та в негерметичному 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.

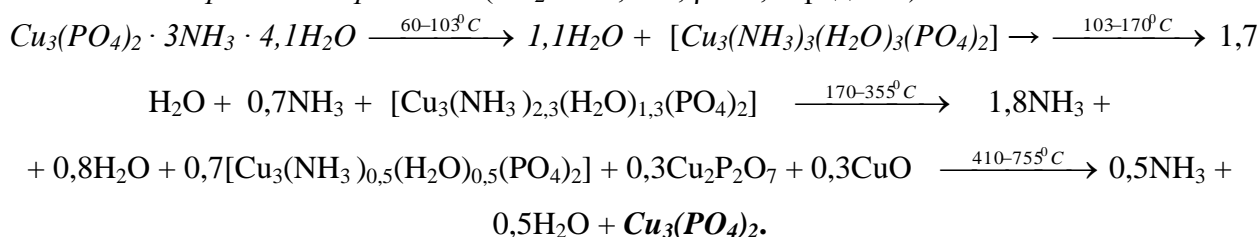
Методика визначення змісту хімічних перетворень, що відбуваються при термолізі фосфатів, включала виконання диференційно-термічного аналізу акваамінофосфатів двовалентних перехідних металів Co, Ni, Cu, Zn, Cd при їх нагріванні із швидкістю 2,5—3 град·хв⁻¹ у платинових тиглях з кришкою до характерних точок ДТА- і ТГ- кривих, де

відбирали зразки проміжних продуктів термолізу, та досліджували їх методами хімічного аналізу [10], ІЧ-спектроскопії [11], рентгенографії [12], кількісної паперової хроматографії [5].

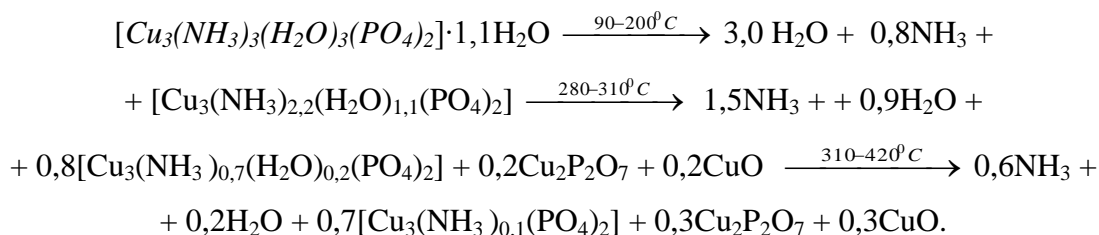
Результати та їх аналіз. Дані літератури та запити науки, техніки і виробництва [1, 2, 4—6, 10, 13] свідчать, що найбільш поширеними процесами термічних перетворень за участю фосфатів є такі, що супроводжуються, при їх зневодненні, або конденсацією аніону (одержання дифосфатів і поліфосфатів), або деструкцією з утворенням сумішей окремих сполук.

Термоліз монометалічних акваамінофосфатів. Базовою реакцією для вивчення особливостей утворення безводних індивідуальних середніх монофосфатів двовалентних перехідних металів є термоліз їх гідратованих форм ($\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [5]. Нижче в схемах процесів термолізу аквааміномонофосфатних комплексів Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd, складених за результатами комплексних досліджень [3, 14—19], курсивом вказані вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти, що мають, за певних умов, стабільний (індивідуальний) склад:

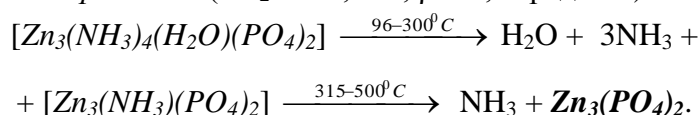
➤ *динамічний режим нагрівання* ($\text{PH}_2\text{O} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



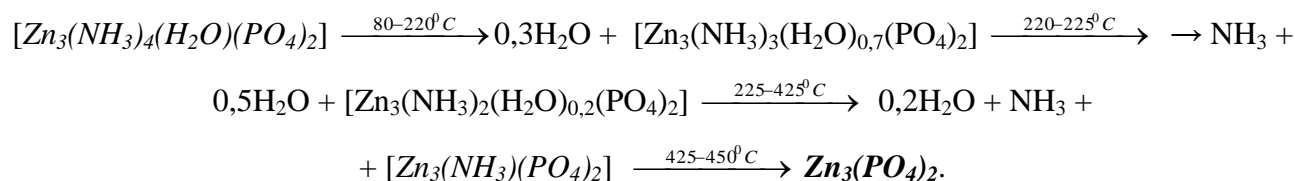
квазіізотермічний режим нагрівання ($\text{PH}_2\text{O} \sim 0,8$ ат, $\beta = 3$ град·хв⁻¹):



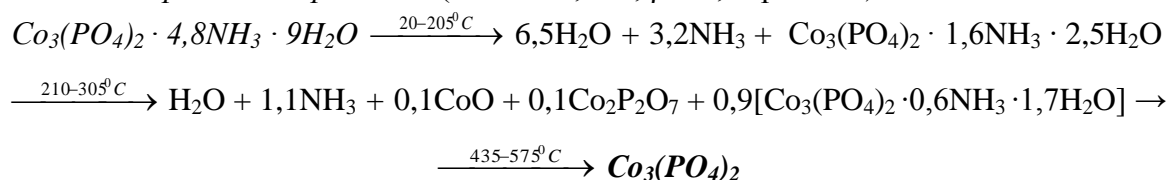
➤ *динамічний режим нагрівання* ($\text{PH}_2\text{O} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



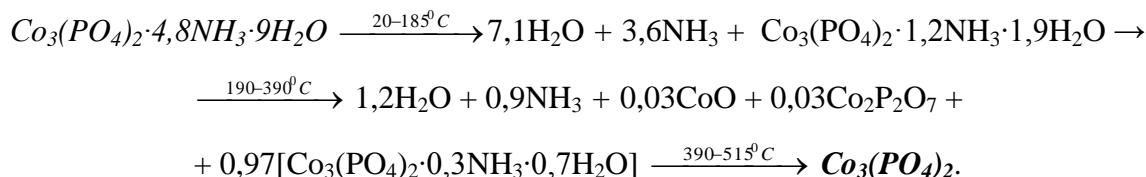
квазіізотермічний режим нагрівання ($\text{PH}_2\text{O} \sim 0,8$ ат, $\beta = 3$ град·хв⁻¹):



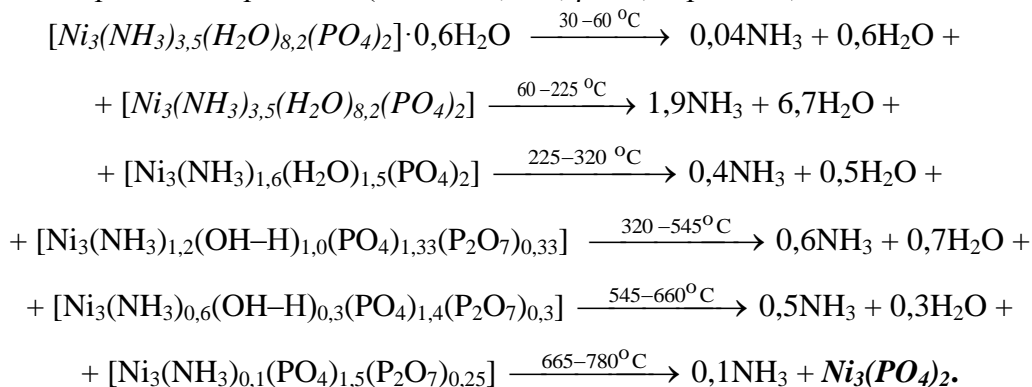
➤ *динамічний режим нагрівання* ($\text{PH}_2\text{O} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



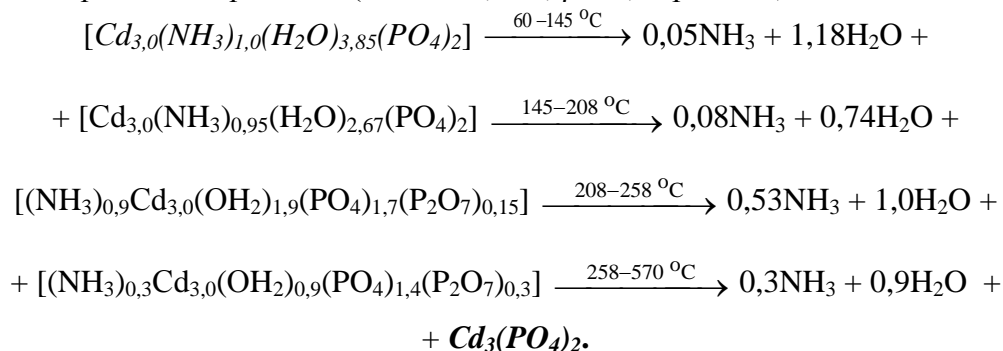
квазіізотермічний режим нагрівання ($\text{PH}_2\text{O} \sim 0,8$ ат, $\beta = 3$ град·хв⁻¹):



➤ динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):

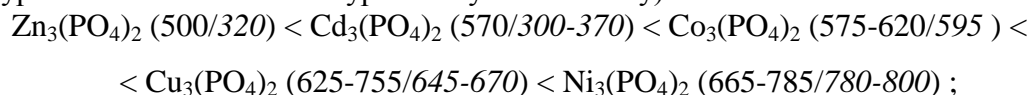


➤ динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



Співставлення схем термічних перетворень аквааміномонофосфатних комплексів Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd дозволяє зробити висновок, що механізм їх термолізу в цілому близький до процесів зневоднення відповідних гідратованих середніх фосфатів двовалентних d-металів [3, 5] і характеризується такими закономірностями:

— процес термолізу полягає у поетапному видаленні NH₃ і H₂O із аквааміномонофосфатного комплексу з утворенням кінцевих середніх фосфатів за дещо вищих або ідентичних температурних інтервалів (°C) у порівнянні з процесами утворення аналогічних продуктів при зневодненні гідратованих фосфатів (відносно останніх температурні показники вказано курсивом у знаменнику):



— у процесі термічного видалення NH₃ і H₂O із аквааміномонофосфатного комплексу відбувається внутрішньомолекулярний гідроліз за катіоном і аніоном середнього фосфату, що супроводжується поліконденсацією монофосфат-аніону з різним ступенем його конверсії:

Початкові речовини	Конверсія PO ₄ ³⁻ до поліформ, %		Кінцеві продукти
	P ₂ O ₇ ⁴⁻	P ₃ O ₁₀ ⁵⁻ і P ₄ O ₁₃ ⁶⁻	
Cu ₃ (PO ₄) ₂ · 2H ₂ O	23	-	Cu ₃ (PO ₄) ₂
Cu ₃ (PO ₄) ₂ · 3NH ₃ · 4,1H ₂ O	до 26	-	Cu ₃ (PO ₄) ₂
Ni ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O [5]	15	2	Ni ₃ (PO ₄) ₂
[Ni ₃ (NH ₃) _{3,5} (H ₂ O) _{8,2} (PO ₄) ₂] · 0,6H ₂ O	до 33	-	Ni ₃ (PO ₄) ₂

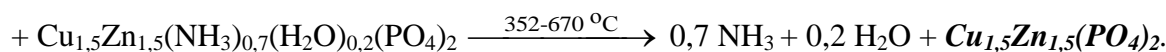
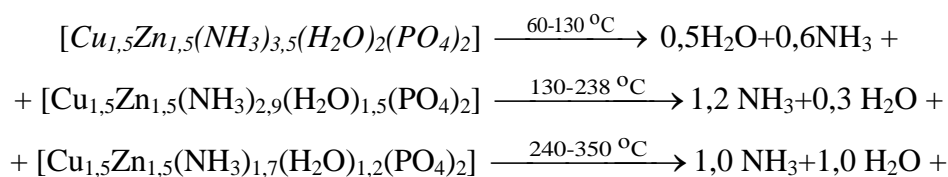
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [5]	+	+	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4,8\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	до 12,5	-	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [20]	-	-	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$
$[\text{Cd}_{3,0}(\text{NH}_3)_{1,0}(\text{H}_2\text{O})_{3,85}(\text{PO}_4)_2]$	до 27	-	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$
$[\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2]$	-	-	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

— квазіізотермічний квазіізобарний режим термолізу аквааміномонофосфатних комплексів Cu(II), Zn, Co(II) створює рівноважні умови здійснення окремих стадій процесу, але не забезпечує утворення стабільних проміжних продуктів індивідуального речовинного складу;

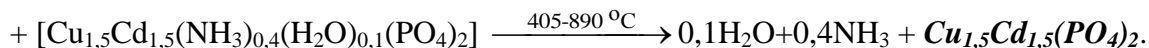
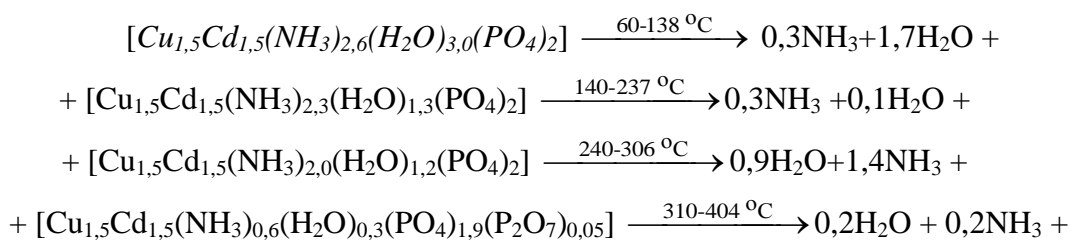
— остання стадія термолізу акваамінофосфатних комплексів супроводжується видаленням незначної залишкової кількості NH_3 за вже повної відсутності H_2O , що є свідченням протолізу за участю аміаку.

Термоліз подвійних акваамінофосфатів. Базовою реакцією для вивчення особливостей утворення безводних подвійних середніх монофосфатів двовалентних перехідних металів може бути реакція зневоднення $\text{Zn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який, на думку авторів [21], є граничним випадком заміщення Zn на Co у структурі гопейту. Нижче в схемах процесів термолізу аквааміномонофосфатних комплексів Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd, складених за результатами комплексних досліджень [22—25], курсивом вказано вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти, що мають за певних умов стабільний (індивідуальний) склад:

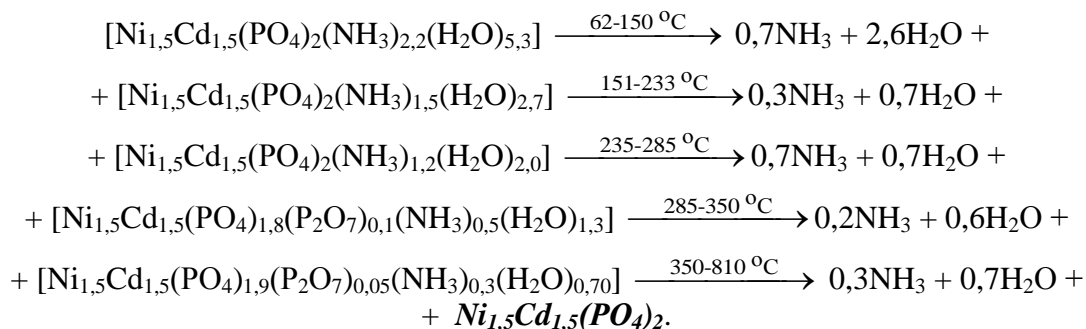
➤ динамічний режим нагрівання ($p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



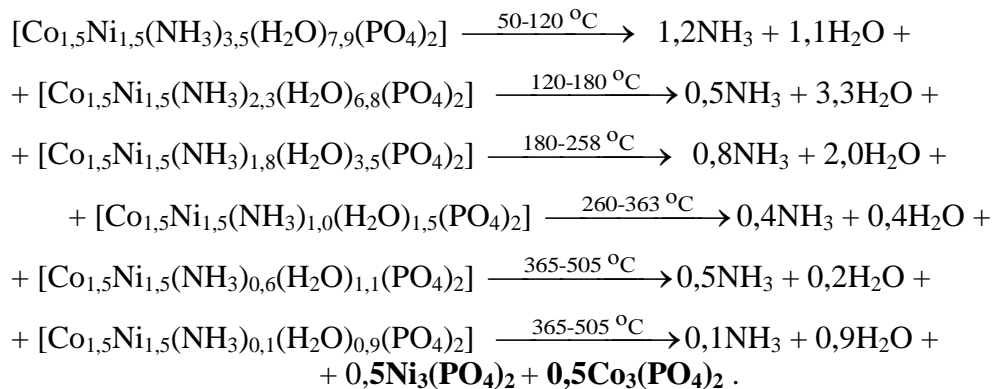
➤ динамічний режим нагрівання ($p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



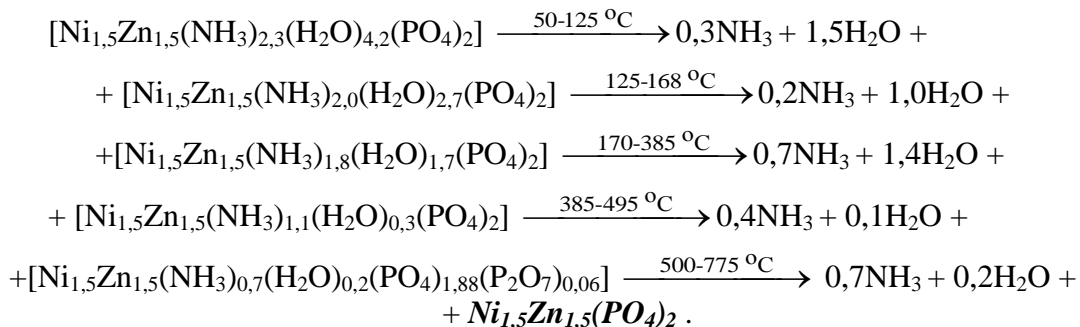
➤ динамічний режим нагрівання ($p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



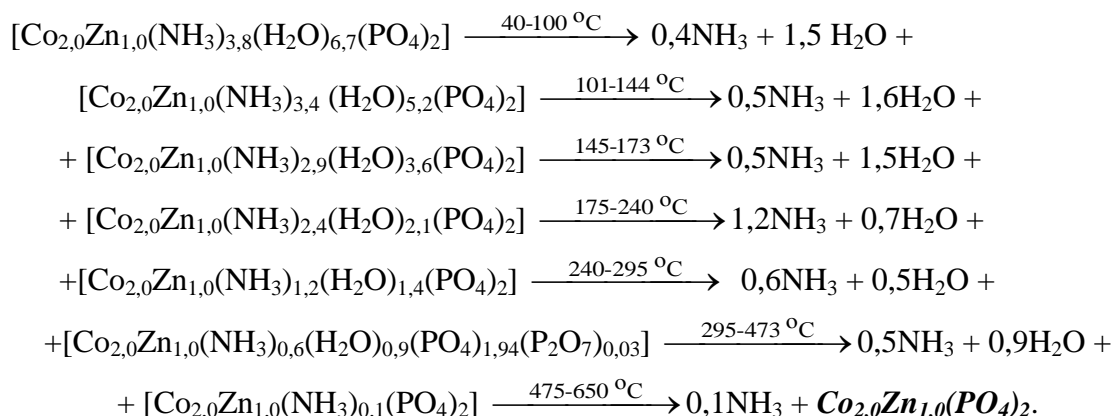
➤ динамічний режим нагрівання ($p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



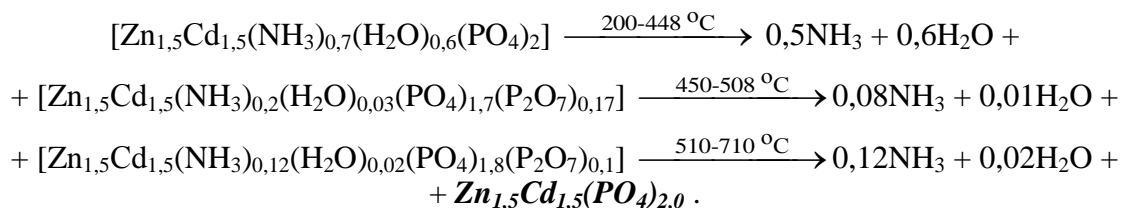
➤ динамічний режим нагрівання ($\text{PH}_2\text{O} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



➤ динамічний режим нагрівання ($\text{PH}_2\text{O} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



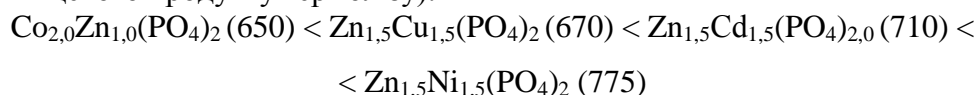
➤ динамічний режим нагрівання ($\text{PH}_2\text{O} \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):

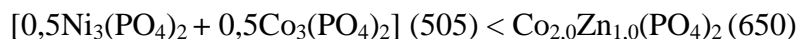
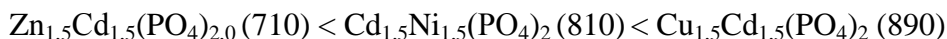


Співставлення схем термічних перетворень подвійних комплексних солей аквааміномонофосфатів Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd дозволяє зробити висновки про те, що механізм їх термолізу в цілому близький до процесів зневоднення монометалічних аквааміномонофосфатів і характеризується такими закономірностями:

— термоліз подвійних аквааміномонофосфатів у більшості випадків, незалежно від їх катіонного складу, завершується утворенням подвійних монофосфатів стехіометричного складу відповідно до вихідної сполуки;

— процес термолізу полягає у постадійному видаленні NH₃ і H₂O із аквааміномонофосфатного комплексу з утворенням кінцевих середніх фосфатів за температури, яка залежить від катіонного складу обпалюваної речовини (температури в °C вказано біля кінцевого продукту термолізу):





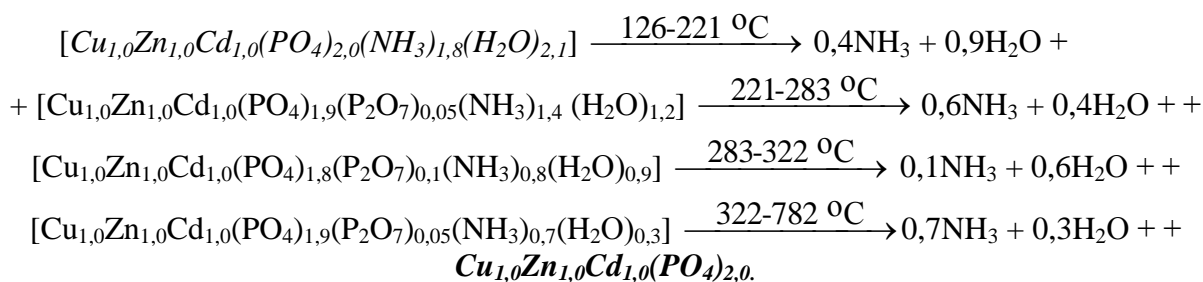
— глибина конденсації монофосфатного аніону в процесі термолізу залежить від катіонного складу аквааміномонофосфатного комплексу і, як наслідок, від інтенсивності донорно-акцепторної взаємодії катіонів d-металів з молекулами H_2O і NH_3 :

Початкові речовини	Конверсія PO_4^{3-} до $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, %	Кінцеві продукти
$[\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{NH}_3)_{3,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,9}(\text{PO}_4)_2]$	сліди	$[0,5\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 + 0,5\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2]$
$[\text{Co}_{2,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{NH}_3)_{3,8}(\text{H}_2\text{O})_{6,7}(\text{PO}_4)_2]$	до 3	$\text{Co}_{2,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{PO}_4)_2$
$[\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{NH}_3)_{3,5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_2]$	сліди	$\text{Zn}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$
$[\text{Zn}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{NH}_3)_{0,7}(\text{H}_2\text{O})_{0,6}(\text{PO}_4)_2]$	15,4	$\text{Zn}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_{2,0}$
$[\text{Ni}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{NH}_3)_{2,3}(\text{H}_2\text{O})_{4,2}(\text{PO}_4)_2]$	до 6	$\text{Zn}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$
$[\text{Ni}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2(\text{NH}_3)_{2,2}(\text{H}_2\text{O})_{5,3}]$	до 8	$\text{Cd}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$
$[\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{NH}_3)_{2,6}(\text{H}_2\text{O})_{3,0}(\text{PO}_4)_2]$	до 6	$\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$

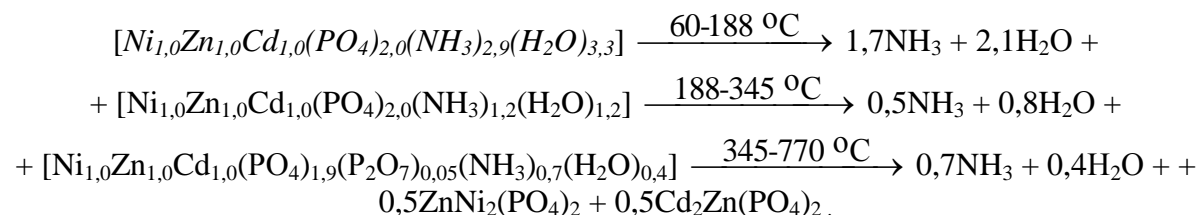
Термоліз гетерометальних акваамінофосфатів. Термоліз гідратованих монофосфатів, що містять три катіони перехідних металів, у літературі не описано, однак безводні продукти типу $\text{M}^{\text{III}}\text{BaTi}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{II}}\text{CrTi}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{Sn}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CdFeTi}(\text{PO}_4)_3$ і $\text{PbFeTi}(\text{PO}_4)_3$ вивчалися раніше [26—30] у розрізі особливостей їх кристалічної структури з метою пошуку нових матеріалів з цінними оптичними, електронними, електричними та магнітними властивостями. Тому пошук у цьому напрямку може бути перспективним.

Нижче в схемах процесів термолізу гетерометальних аквааміномонофосфатних комплексів $\text{Cu}(\text{II})$, Zn , $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ і Cd , складених за результатами комплексних досліджень [31], курсивом вказано вихідні речовини і проміжні та кінцеві продукти, що мають за певних умов стабільний (індивідуальний) склад:

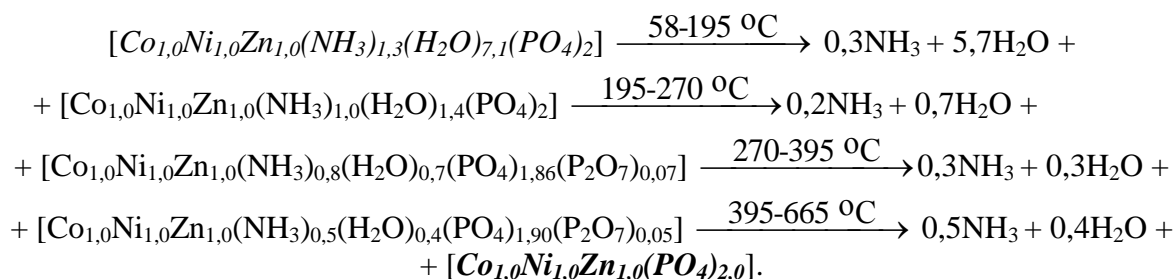
➤ динамічний режим нагрівання ($\text{P}(\text{H}_2\text{O}) \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



➤ динамічний режим нагрівання ($\text{P}(\text{H}_2\text{O}) \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



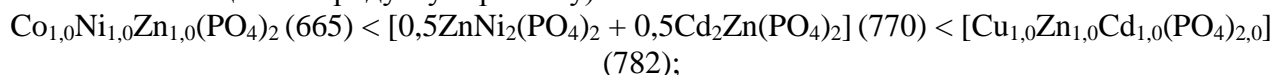
➤ динамічний режим нагрівання ($\text{P}(\text{H}_2\text{O}) \sim 0,2$ ат, $\beta = 2,5$ град·хв⁻¹):



Аналізуючи схеми термічних перетворень потрібних комплексних солей аквааміномонофосфатів $\text{Cu}(\text{II})$, Zn , $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ і Cd , можна прийти до висновку, що механізм їх термолізу в цілому близький до процесів зневоднення подвійних акваамінофосфатів і характеризується такими закономірностями:

— термоліз потрійних акваамінофосфатів у більшості випадків завершується або утворенням потрійних монофосфатів стехіометричного складу відповідно до вихідної сполуки, або утворенням суміші подвійних монофосфатів, де один із трьох металів входить до складу обох компонентів суміші;

— процес термолізу полягає у постадійному видаленні NH_3 і H_2O із аквааміномонофосфатного комплексу з утворенням кінцевих середніх фосфатів за температури, яка залежить від катіонного складу обпалюваної речовини (температури в оС вказано біля кінцевого продукту термолізу) :



— глибина конденсації монофосфатного аніону в процесі термолізу залежить від катіонного складу аквааміномонофосфатного комплексу і, як наслідок, від інтенсивності донорно-акцепторної взаємодії катіонів d-металів з молекулами H_2O і NH_3 :

Початкові речовини	Конверсія PO_4^{3-} до $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, %	Кінцеві продукти
$[\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{NH}_3)_{1,3}(\text{H}_2\text{O})_{7,1}(\text{PO}_4)_2]$	до 8	$\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{PO}_4)_2$
$[\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{NH}_3)_{2,9}(\text{H}_2\text{O})_{3,3}]$	до 7	$[0,5\text{ZnNi}_2(\text{PO}_4)_2 + 0,5\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$
$[\text{Cu}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{NH}_3)_{1,8}(\text{H}_2\text{O})_{2,1}]$	до 12	$\text{Cu}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_{2,0}$

Особливий інтерес, з огляду на практичний аспект даного дослідження, полягає у використанні встановлених закономірностей термолізу акваамінофосфатів гетерокатіонного складу для одержання аморфних чи кристалічних матеріалів із попередньо заданими властивостями. Зокрема, шляхом видалення летких компонентів (води та аміаку) можна отримати такі сполуки, де співвідношення катіонів визначається мольним співвідношенням вихідної матриці синтезу акваамінофосфатів. Одержання аміачних комплексів, що здійснюється у "м'яких умовах", як виявилось, дозволяє стабілізувати в однофазній кристалічній структурі такі співвідношення катіонів двовалентних металів, які неможливо одержати в умовах гідротермального синтезу. Крім того, з точки зору класичної теорії ізоморфізму [32], утворення твердих розчинів заміщення чи вкорінення фосфатів кобальту(II)-цинку, кадмію-цинку взагалі малоімовірно, бо різниця їх йонних радіусів (відповідно 32 і 53%) значно перевищує межу ізовалентного ізоморфного заміщення у 15%. Слід зауважити, що теорію ізоморфізму розроблено в цілому для пояснення природи твердих розчинів у світі мінералів, а природа заміщення при співосажденні із водно-аміачних розчинів чи насиченні твердих структур при контакті з газоподібним аміаком може мати інший характер. Зокрема, запропоновано [33] для передбачення випадків ізоморфізму використовувати не ефективні йонні радіуси металів, а йонно-атомні, де враховується природа хімічного зв'язку при утворенні структури твердого розчину. При такому підході виявляється, що йонно-атомні радіуси Co^{2+} та Zn^{2+} , дорівнюють відповідно 1,181 та 1,065 і відрізняються на 10, а не на 32%. У випадку акваамінофосфатів такий підхід більш виправданий, бо координаційне оточення катіонів металів, що включає три типи лігандів (нейтральні молекули води та аміаку та аніонну ортофосфатну групу), повинно суттєво змінювати електронну конфігурацію йону металу в порівнянні зі сполуками, де переважає йонний тип зв'язку.

Підтвердження такого висновку наводиться в роботі [34], де надано розрахунки рівноважних структур комплексів у вигляді $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ ($n = 0-6$) для газової фази і показано, що розраховані довжини зв'язків $\text{Co}-\text{O}$ та $\text{Co}-\text{N}$ суттєво відрізняються від визначених на основі кристалографічних даних. Показано також, що, за розрахунками, ефект Яна-Теллера при утворенні координаційного оточення йону $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ повинен бути незначним, проте на практиці виявляються суттєві його деформації. Стверджується, що послідовне заміщення координованих молекул H_2O на NH_3 призводить до зростання стабільності комплексного йону на 6 ± 1 ккал·моль⁻¹ на кожен додатковий ліганд NH_3 . Розрахунок перерозподілу електронної густини показав, що всупереч переважно йонному характеру зв'язку метал—ліганд, заміна молекули води на аміак у координаційному оточенні

Co^{2+} призводить до значного збільшення ковалентності координаційного зв'язку. Тому використання атомно-йонних радіусів катіонів при обґрунтуванні закономірностей ізоморфного заміщення є доцільним.

Сукупність описаних факторів дає можливість утворювати ряди твердих розчинів заміщення на основі акваамінофосфатів, за термолізу яких можна одержувати гетерокатіонні середні фосфати з широким співвідношенням складу катіонної компоненти.

Висновок

На основі співставлення вже відомих і одержаних нині результатів щодо процесів синтезу і термолізу сполук типу $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_{3-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_{3-x-y}\text{M}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ можна прогнозувати утворення багатокомпонентних матеріалів заданого складу з певними технічними властивостями.

Література

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. — К.: Наук. думка, 1998. — 298 с.
2. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. — М.: Химия, 1976. — 195 с.
3. Копілевич В.А. Фосфати двовалентних металів як перспективні матеріали сучасної техніки та виробництва. I. Практичне використання структури та фізичних властивостей фосфатів (стан питання) // Аграрна наука і освіта. — 2007. — 8, № 5—6. — С. 38—47.
4. Печковский В.В., Щегров Л.Н., Шульман А.С. Исследование состава продуктов термической дегидратации монозамещенных ортофосфатов магния и кальция // Журн. неорган. химии. — 1969. — 14, вып. 1. — С.53—58.
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. Продан Е.А. Неорганическая топохимия. — Мн.: Наука и техника, 1986. — 240 с.
9. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. — Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1989. — 111 с.
10. 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.
11. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М.: Мир, 1964. — 300 с.
12. Нахмансон М.С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными 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., Войтенко Л. В. Термоліз гидратированного аминофосфата меди // Журн. неорган. химии. — 1990. — Т.35, № 12. — С. 3114—3119.
15. Копілевич В.А., Щегров Л.Н., Войтенко Л. В. Термоліз гидратированного аминофосфата меди(II) в квазиизотермическом режиме нагревания // Журн. неорган. химии. — 1990. — 35, № 12. — С. 3153—3156.
16. Копілевич В.А., Щегров Л.Н., Войтенко Л. В. Термоліз фосфата акваамин-цинка // Журн. неорган. химии. — 1991. — 36, № 8. — С. 2095—2100.
17. Копілевич В.А., Щегров Л.Н., Войтенко Л. В., Рудый И. В. Термоліз фосфата аквааминкобальта (II) // Журн. неорган. химии. — 1992. — 37, № 11. — С. 2480—2486.

18. Прокопчук Н.М., Копілевич В.А., Войтенко Л.В., Жилияк И.Д. Синтез ортофосфата акваамминникеля (II) и его термические превращения // Вопросы химии и химической технологии. — 2010. — № 3 — С. 157—161.
19. Савченко Д.А., Копілевич В.А., Войтенко Л.В. Термічні перетворення акваамінокадмію // Наукові записки Тернопільського НПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. — 2008. — №13. — С. 34—38.
20. Копілевич В.А., Абарбарчук Л.М. Термічна дегідратація $Cd_3(PO_4)_2$ // Наук. вісник НАУ. — 2007. — Вип. 112. — С. 18—22.
21. Щегров Л. Н., Антрапцева Н. М., Костенко А. С. Термическая устойчивость гидратов трехзамещенных двойных фосфатов цинка-кобальта // Укр. хим. журн. — 1984. — 50, №4. — С. 386—389.
22. Савченко Д.А., Копілевич В.А., Войтенко Л.В. Монофосфат акваамминцинка-кадмия и его термические превращения // Журнал прикладной химии. — 2008. — 81, № 9. — С. 1418—1423.
23. Прокопчук Н.Н., Копілевич В.А., Войтенко Л.В. Получение двойных фосфатов никеля(II)-кобальта(II) регулируемого катионного состава // Журнал прикладной химии — 2008. — 81, №3. — С. 399—405.
24. Копілевич В.А., Прокопчук Н.М., Войтенко Л.В., Савченко Д.А., Жилияк И.Д. Термічні перетворення подвійних аквааміномонофосфатів нікелю(II)-цинку // Наукові записки Тернопільського НПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. — 2009. — №16. — С. 29—32.
25. Савченко Д.А., Копілевич В.А., Войтенко Л.В. Монофосфат акваамминцинка-кадмия и его термические превращения // Журнал прикладной химии. — 2008. — 81, №9. — С. 1418—1422.
26. Masse R. Monophosphates $MIII_2BaTi(PO_4)_3$ pour $MIII-Cr$ et Fe monophosphates du type langbeinite // Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. — 1972. — 95, №3. — P. 405—411.
27. Perret R., Boudjada A. Les phosphates triples $MIIICrTi(PO_4)_3$. $MII-Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Ca, Sr, Ba$ // Bull. Soc. Fr. Min. Cristallogr. — 1977. — 100, №1. — P. 5—8.
28. Perret R., Boudjada A. Les monophosphates d'etain-IV $MI(PO_4)_3$ et $MIIMIIISn(PO_4)_3$ // C. R. Acad. Sci. Paris. — 1976. — 282, №4. — P. 245—247.
29. Boudjada A., Perret R. Contribution a l'etude des composes de titane IV: les phosphates triples $MIIMIIITi(PO_4)_3$ // C. R. Acad. Sci. Paris. — 1975. — C281, №1. — P. 31—33.
30. Boudjada A., Perret R. $CdFeTi(PO_4)_3$ et $PbFeTi(PO_4)_3$, monophosphates rhomboedriques // Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. — 1976. — 99, №4. — P. 254—255.
31. Копілевич В. А., Савченко Д. А., Войтенко Л. В., Слободяник Н. С., Жилияк И.Д., Скриль Н. А. Синтез и термические превращения гидратированного ам-миачного комплекса меди(II)-цинка-кадмия // Укр. хим. журн. — 2009. — 75, №4. — С. 80—85.
32. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. - М.: Из-во МГУ, 1987. — 275 с.
33. Лебедев В.И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. — 156 с.
34. Varadwaj Prader R., Marques Helder M. The physical chemistry of coordinated aqua-, ammine-, and mixed-ligand Co^{2+} complexes: DFT studies on the structure, energetics, and topological properties of the electron density // Phys. Chem. Phys. — 2010. — 12, №9. — P. 2126—2138.

АННОТАЦИЯ

Копілевич В.А., Войтенко Л.В., Савченко Д.А., Прокопчук Н.Н. Термолиз акваамминомонофосфатов переходных двухвалентных металлов как способ получения новых материалов // Биоресурсы и природопользование. — 2013. — 5, № 5—6. — С. 38—46.

Обобщены результаты исследования

SUMMARY

V. Kopilevich, L. Voitenko, D. Savchenko, N. Prokopchuk. Thermolysis of transition divalent metal aquaamminomonophosphates as preparation method of new materials // Biological Resources and Nature Management. — 2013. — 5, № 5—6. — P. 38—46.

The experimental data on thermolysis of

процессов термолиза акваамминомоно-фосфатов переходных двухвалентных металлов 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 термолиза.

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