



УДК 546.185:543.226

## ДО ТЕРМОЛІЗУ АКВААМІНОМОНО-ДИФОСФАТІВ ПЕРЕХІДНИХ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

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 аквааміномоно-дифосфатів перехідних двовалентних металів Co, Ni, Cu, Zn і Cd, об'єднаних у групи за ознакою монометалічних, подвійних та потрійних солей за складом катіонів d-металів. Зроблено висновки про вплив складу вихідних сполук та температури на склад і фізико-хімічні характеристики проміжних і кінцевих продуктів термолізу.

**Вступ.** За півстоліття від моменту започаткування Ван Везером наукової дисципліни «Хімія фосфору» [1], у дослідників не вичерпався інтерес до теми фосфатів і технічних матеріалів на їх основі. Нині такі особливі властивості фосфатів, як фото- і електролюмінофорна, каталітична, сегнетоелектрична та електретна активність, вивчають як результат формування специфічної структури – достатньо стабільної за механічними і температурними характеристиками з одночасною наявністю «корисних дефектів» та високорухливих йонів. Успішним прикладом синтезу таких структур є гетерометалічні та змішаноаніонні фосфати типу NASICON [2–4], де стійкість структури можуть забезпечувати високозарядні фосфат-аніони і катіони d-металів, а рухливість – йони лужних металів або протон.

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

Відповідно до мети, актуальними є наступні питання дослідження термолізу моно-дифосфатів двовалентних d-металів:

- 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.

Оскільки традиційний термічний аналіз базується на лінійному законі нагрівання, а процес термічної дисоціації, наприклад, кристалогідратів, розглядається як оборотна реакція [5, 6]  $[MeO_x(H_2O)_y(P_2O_5)_z] \leftrightarrow [MeO_x(H_2O)_{y-1}(P_2O_5)_z] + H_2O$ , то одержані з його допомогою дані щодо температур термічної дисоціації будуть залежати і від природи речовини, і від парціального тиску водяної пари в реакторі, і від швидкості нагрівання ( $\beta$ ). Тобто склад продуктів дегідратації фосфатів за їх нагрівання в динамічних умовах з невеликою швидкістю і не в герметичному реакторі має наблизитися до

рівноважного складу проміжних сполук, які утворюються на окремих стадіях процесу зневоднення. При цьому одночасно досягається максимальне наближення до умов технології термічного синтезу речовин.

#### Методи та методики досліджень.

Методика визначення змісту хімічних перетворень, що відбуваються при термолізі фосфатів, включала виконання диференційно-термічного аналізу аквааміномоно-дифосфатів 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 [7], ІЧ-спектроскопії [8], рентгенографії [9] та кількісної паперової хроматографії [10].

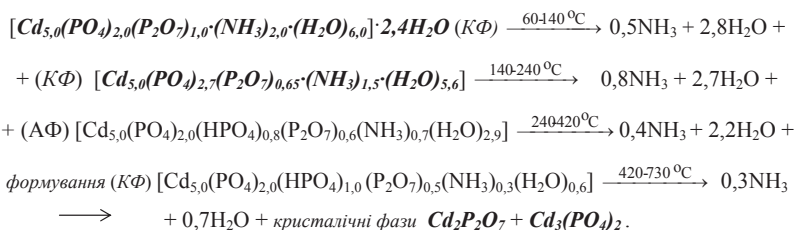
**Результати та їх аналіз.** Дані літератури та запити науки, техніки і виробництва [10–13] свідчать, що найбільш поширеними процесами термічних

перетворень за участю фосфатів є такі, що супроводжуються, при їх зневодненні, або конденсацією аніону (одержання частково чи повністю зневоднених монофосфатів і поліфосфатів), або деструкцією з утворенням сумішей окремих сполук.

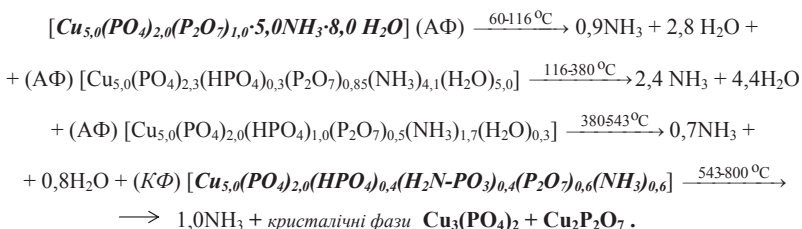
*Термоліз монометалічних аквааміномоно-дифосфатів.* Базовою реакцією для вивчення особливостей зневоднення середніх моно-дифосфатів двовалентних перехідних металів є термоліз їх індивідуальних гідратованих форм – (Me<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) [10] і (Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O) [14].

Нижче, в схемах процесів термолізу акваамінодифосфатних комплексів Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd, складених за результатами комплексних досліджень [15–17], курсивом вказано вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти, що мають за певних умов стабільний (індивідуальний) склад або знаходяться у кристалічному стані (КФ) і без виділення вказано переважно рентгеноаморфні фази фосфатів (АФ):

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

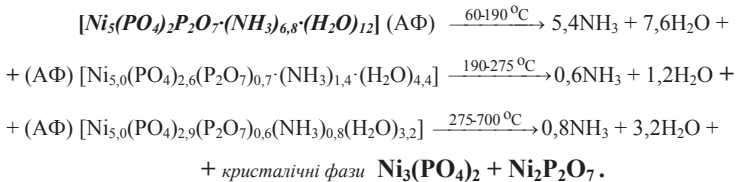


- *динамічний режим нагрівання* (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ~ 0,2 ат, β = 2,5 град·хв<sup>-1</sup>):

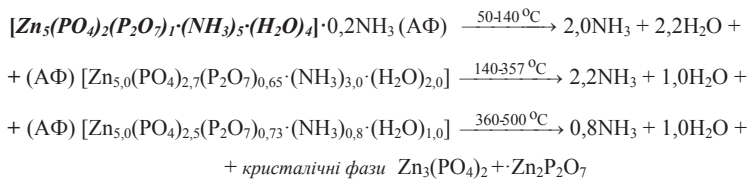




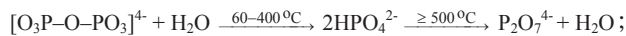
➤ динамічний режим нагрівання ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):



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



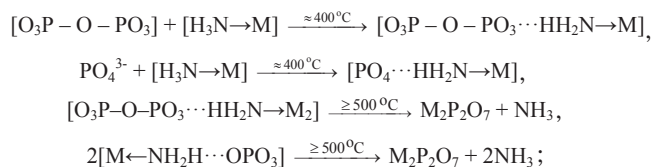
Співставлення схем термічних перетворень акваміномоно-дифосфатних комплексів Cu(II), Zn, Ni(II) і Cd дозволяє зробити висновок, що механізм їх термолізу в цілому близький до процесів зневоднення відповідних акваміномонофосфатів і аквамінодифосфатів двовалентних d-металів [18, 19] і характеризується наступним:



• остання стадія термолізу аквамінофосфатних комплексів може супроводжуватись видаленням незначної

• у процесі термічного видалення  $NH_3$  і  $H_2O$  із акваміномоно-дифосфатного комплексу відбувається внутрішньомолекулярний гідроліз за катіоном і переважно дифосфатним аніоном, що супроводжується одночасною конденсацією протонуваних фосфатних аніонів:

залишкової кількості  $NH_3$  за вже повної відсутності  $H_2O$ , що є свідченням протолізу за участю аміаку:



• у процесі термолізу, внаслідок постійного видалення  $NH_3$  і  $H_2O$  із акваміномоно-дифосфатного комплексу утворюються тверді частково протонувані фосфати у рентгеноаморфному або кристалічному стані;

• внаслідок повного термолізу акваміномоно-дифосфатного комплексу d-металів утворюються кристалічні дво-

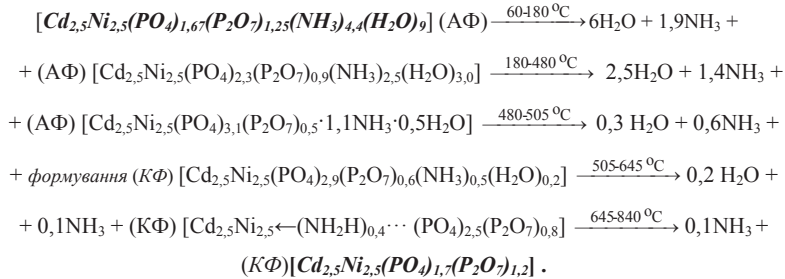
фазні продукти стехіометрично відповідні вмісту монофосфатного і дифосфатного аніонів у початковій речовині.

Термоліз подвійних акваміномоно-дифосфатів. Такого типу процеси можуть бути цікавими для одержання подвійних фосфатів з регульованою катіонною складовою, які виявляють цінні технічні властивості [20]. Нижче в схемах процесів термолізу аква-

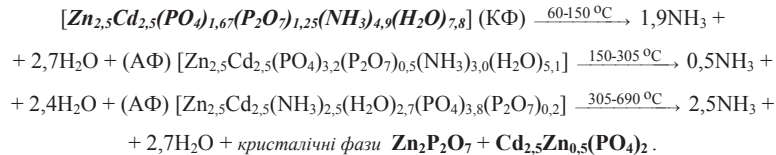
міномоно-дифосфатних комплексів з подвійними катіонами із ряду Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd, складених за результатами комплексних досліджень [17,21,22],

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

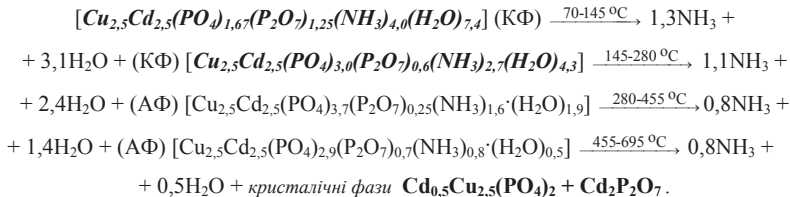
- *динамічний режим нагрівання* ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 2,5$  град·хв<sup>-1</sup>):



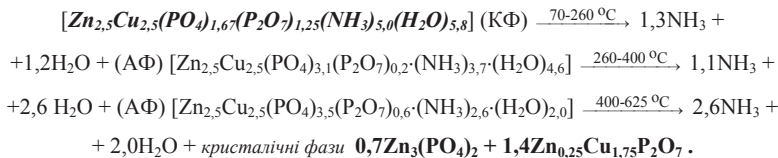
- *динамічний режим нагрівання* ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 2,5$  град·хв<sup>-1</sup>):



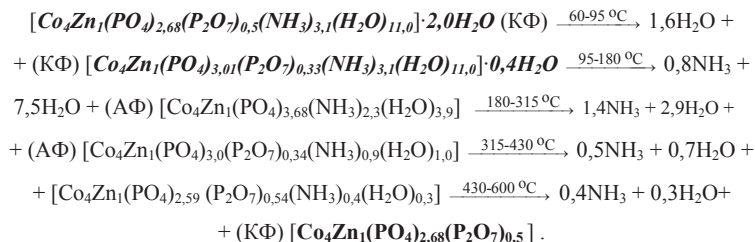
- *динамічний режим нагрівання* ( $P_{H_2O} \sim 0,2$  ат,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):



- *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,  $\beta = 5$  град·хв<sup>-1</sup>):





Співставлення схем термічних перетворень комплексних солей аквааміномоно-дифосфатів 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 аквааміномоно-дифосфатів і характеризується наступними закономірностями:

- термоліз подвійних акваамінофосфатів у більшості випадків, незалежно від їх катіонного складу за d-металами, рідко завершується утворенням

подвійних моно-дифосфатів стехіометричного складу відповідно до вихідної сполуки;

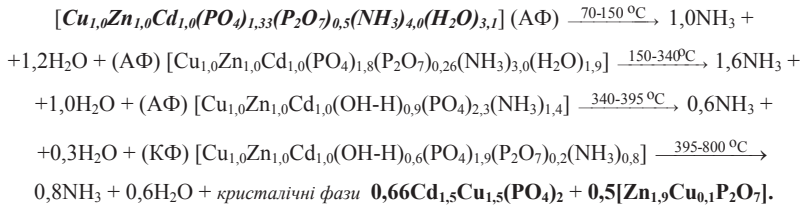
- процес поетапного видалення NH<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O із аквааміномоно-дифосфатного комплексу супроводжується на проміжних етапах термолізу інтенсивним внутрішньомолекулярним гідролізом дифосфат-йону з утворенням протонованих монофосфатів, а на завершальному етапі видалення води і аміаку у більшості випадків формуються дві кристалічні фази продуктів:

Початковий склад об'єкту термолізу	Фазовий склад кінцевих продуктів
[Cd <sub>2,5</sub> Ni <sub>2,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,67</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,25</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4,4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ]	[Cd <sub>2,5</sub> Ni <sub>2,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,7</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,2</sub> ]
[Cd <sub>2,5</sub> Zn <sub>2,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,67</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,25</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4,9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7,8</sub> ]	Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Cd <sub>2,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
[Cd <sub>2,5</sub> Cu <sub>2,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,67</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,25</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4,0</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7,4</sub> ]	Cd <sub>0,5</sub> Cu <sub>2,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Cd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[Zn <sub>2,5</sub> Cu <sub>2,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,67</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,25</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>5,0</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5,8</sub> ]	0,7Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 1,4Zn <sub>0,25</sub> Cu <sub>1,75</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[Co <sub>4</sub> Zn <sub>1</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,68</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0,5</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>3,1</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11,0</sub> ]-2,0H <sub>2</sub> O	[Co <sub>4</sub> Zn <sub>1</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,68</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0,5</sub> ]
[Co <sub>1</sub> Zn <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0,66</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2,3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8,6</sub> ]	Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[Co <sub>4</sub> Ni <sub>1</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,68</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0,5</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>9,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>15,6</sub> ]	[Co <sub>4</sub> Ni <sub>1</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,68</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0,5</sub> ]
[Co <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,34</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,0</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>3,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11,2</sub> ]	Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
[Co <sub>1</sub> Ni <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0,66</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>7,4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>13,7</sub> ]	[Co <sub>1</sub> Ni <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0,66</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> ]
[Ni <sub>4</sub> Zn <sub>1</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,68</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0,5</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>1,9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>13</sub> ]	Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
[Ni <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,34</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,0</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4,6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7,3</sub> ]	Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
[Ni <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,0</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>6,7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7,3</sub> ]	Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

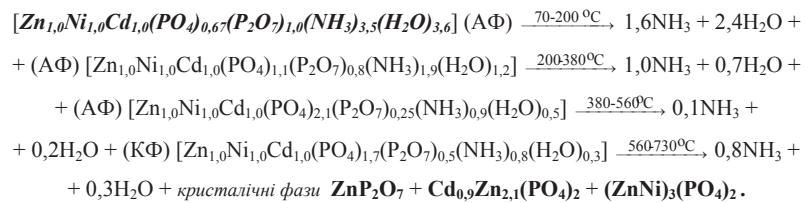
Термоліз гетерометалічних аквааміномоно-дифосфатів. Інформація про термічні перетворення гідратованих фосфатів, що містять три катіони d-металів, у літературі обмежена. Раніше нами було описано деякі особливості термолізу гетерометалічних аквааміномонофосфатів [18] і акваамінодифосфатів [19, 23–26] Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd. Нижче в

схемах процесів термолізу аквааміномоно-дифосфатних комплексів з потрійними катіонами із ряду Cu(II), Zn, Co(II), Ni(II) і Cd, складених за результатами комплексних досліджень [18, 19], 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>):



Аналізуючи наведені схеми термічних перетворень потрійних за вмістом d-металів комплексних солей аквааміномоно-дифосфатів 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 наступними закономірностями:

- термоліз потрійних аквааміномоно-дифосфатів не завершується утворенням потрійних моно-дифосфатів стехіометричного складу відповідно до вихідної сполуки, а внаслідок повного видалення NH<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O утворюються суміші кристалічних сполук монометалічного дифосфату і двометалічного монофосфату:

Початковий склад об'єкту термолізу	Фазовий склад кінцевих продуктів
$[Cu_{1,0}Zn_{1,0}Cd_{1,0}(PO_4)_{1,33}(P_2O_7)_{0,5}(NH_3)_{4,0}(H_2O)_{3,1}]$	$0,66Cd_{1,5}Cu_{1,5}(PO_4)_2 + 0,5[Zn_{1,9}Cu_{0,1}P_2O_7]$
$[Zn_{1,0}Ni_{1,0}Cd_{1,0}(PO_4)_{0,67}(P_2O_7)_{1,0}(NH_3)_{3,5}(H_2O)_{3,6}]$	$ZnP_2O_7 + Cd_{0,9}Zn_{2,1}(PO_4)_2 + (ZnNi)_3(PO_4)_2$
$[Co_1Ni_3Cu_1(PO_4)_{2,66}(P_2O_7)_{0,52} \cdot 9NH_3 \cdot 12,6H_2O]$	$0,6[(Ni_{0,75}Cu_{0,25})_3(PO_4)_2] + 0,4[Co_2P_2O_7]$
$[Co_1Ni_1Cu_3(PO_4)_{1,32}(P_2O_7)_{1,52} \cdot 6,0NH_3 \cdot 8,6H_2O]$	$0,6[Cu_2P_2O_7] + 0,4[КФ Co_3(PO_4)_2] + КФ Ni_3(PO_4)_2]$

- процес термолізу полягає у поетапному видаленні із аквааміномоно-дифосфатного комплексу H<sub>2</sub>O і NH<sub>3</sub> з інтенсивним гідролізом дифосфатного аніону і утворенням протонованих монофосфатних йонів у складі твердих проміжних продуктів термолізу.

Аналіз співвідношення складу вихідних гетерокатіонних акваамінодифос-

фатів та кінцевих продуктів термолізу після видалення летких компонентів засвідчує, що мольне співвідношення катіонів металів і фосфатних аніонів практично не змінюється, причому після закінчення процесу нагрівання утворюється кристалічні фази продуктів, навіть якщо вихідний моно-дифосфат був рентгеноаморфним. Очевидно, що спільним



для цього випадку термічних перетворень є поєднання у вихідній сполуці трьох катіонів і двох фосфатних аніонів, але при цьому утворюються продукти, які у своєму складі містять не більше двох d-металів і лише один фосфатний аніон. Тому для пояснення логічно припустити наявність фізичної причини, що не дозволяє вказаним катіонам і аніо-

нам утриматися у межах однієї кристалічної ґратки. Однак розгляд з позицій ізоморфних заміщень, де провідним чинником вважається йонний радіус металів (таблиця), може дати пояснення лише відносно деструкції сполук, що серед трьох d-металів містять кадмій, йонний радіус якого перевищує майже на 30% йонні радіуси  $Zn^{2+}$  і  $Cu^{2+}$ .

**Таблиця. Йонні радіуси двовалентних металів (для координаційного числа 6) [27] та їх співвідношення**

Йон	Величина, нм		
	у 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

У випадку моно-дифосфатів  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , де різниця між йонними радіусами незначна, а деструкція і протонізація фосфатних йонів під час термолізу може бути достатньо інтенсивною, формування кінцевих продуктів термолізу із аморфної фази розчин-розплаву аквааміномоно-дифосфатів буде визначатися формою, розмірами монофосфатного і дифосфатного аніонів [28], а також особливостями формування зв'язків між групами атомів у кристалі [29]. Якщо порівнювати розміри монофосфатного і дифосфатного йонів, то мінімальний розмір їх структурного фрагменту  $PO_3$  – однаковий і рівний 0,191 нм. Однак для дифосфатної групи атомів потрібно враховувати колінеарність зв'язків  $P \leftarrow O_{міст} P$ , і розглядати їх, як структурні фрагменти з узагальненими вершинами тетраєдрів [29] затуленої конформації, а для протонованої монофосфатної групи формування шарів тетраєдрів  $PO_3$  – скоріш за все буде трансoidної конформації.

### Висновки

Відповідно до складу початкових, проміжних та кінцевих продуктів термолізу гетерокатіонних (подвійних та потрійних) аквааміномоно-дифосфатів, видалення легких 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 протонованих монофосфат-йонів.

Кінцеві продукти термолізу гетерокатіонних аквааміномоно-дифосфатів у більшості випадків, незалежно від їх катіонного складу за d-металами, рідко завершується утворенням моно-дифосфатів стехіометричного складу відповідно до вихідної сполуки.

Причинами руйнування вихідної однофазної системи є не лише одночасна присутність у сполуках йонів  $Cd^{2+}$  та інших йонів d-металів, що мають значну різницю у йонних радіусах, а й форма конформації монофосфатного і дифосфатного аніонів та особливості формування зв'язків між групами атомів у кристалі.



## Література

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения. – М.: Изд. Иностранной литературы, 1962. – 687 с.
2. Строеие и полиморфизм сложніх фосфатов, полученных из раствор-расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$  / Затовский И.В., Ущипивская Т.И., Слободяник Н.С., Огородник И.В. // Журнал неорг. химии. – 2006. – 51, №1. – С. 41–46.
3. Lithium and hydrogen ions transport in materials with NASICON structure / Stenina I.A., Pinus I., Rebrov A.I., Yaroslavtsev A.B. // Solid State Ionics. – 2004. – 175, №1-4. – P. 445-449.
4. Катионная подвижность в модифицированных двойных фосфатах лития–титана  $\text{Li}_1 + x\text{Ti}_2 - x\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON / Пинус И.Ю., Архангельский И.В., Журавлев Н.А., Ярославцев А.Б. // ЖНХ. – 2009. – 54, № 8. – С. 1235–1239.
5. Продан Е.А. Неорганическая топохимия. – Мн.: Наука и техника, 1986. – 240 с.
6. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1989. – 111 с.
7. 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.
8. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М.: Мир, 1964. – 300 с.
9. Нахмансон М.С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материалов рентгено-дифракционными и спектральными методами. – Л.: Машиностроение, 1990. – 357 с.
10. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. – К.: Наук. думка, 1987. – 216 с.
11. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.
12. 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.
13. Термічна дегідратація фосфатів як спосіб одержання нових матеріалів / Копілевич В. А., Войтенко Л. В., Абарбарчук Л. М., Панчук Т. К. // 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. неорг. химии. – 1993. – 38, № 5. – С. 792–795.
15. Змішаний моно-дифосфат акваамінокадмію та його термічні перетворення / Савченко Д.А., Копілевич В.А., Войтенко Л.В. та ін. // Біоресурси і природокористування. – 2011. – 3, №1–2. – С. 57–62.
16. Дослідження умов синтезу та особливостей термічних перетворень акваміномоно-дифосфату купруму(II) / Копілевич В.А., Савченко Д.А., Войтенко Л.В., Прокопчук Н.М. // Науковий вісник НУБіП України. – 2010. – Вип. 150. – С. 50–56.
17. Прокопчук Н.М. Аквамінофосфати кобальту(II), ніколу(II), цинку та купруму(II): Дис. ... канд. хім. наук. / Київський національний університет імені Тараса Шевченка: К, 2009. – 220 с.
18. Термоліз акваміномонофосфатів перехідних двовалентних металів як спосіб одержання нових матеріалів / Копілевич В. А., Войтенко Л. В., Савченко Д.А., Прокопчук Н.М. // Біоресурси і природокористування. – 2013. – 5, №5–6. – С. 38–46.
19. Термоліз аквамінодифосфатів перехідних двовалентних металів як спосіб одержання нових матеріалів / Копілевич В. А., Войтенко Л. В., Савченко Д.А., Прокопчук Н.М. // Біоресурси і природокористування. – 2014. – 6, №1–2. – С. 31–39.
20. Brown J. J., Hummel F. A. Phase equilibria and manganese-activated luminescence in portions of the system  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2-\text{Cd}(\text{PO}_3)_2-\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ . // J. Electrochem. Soc. – 1964. – 111, №6. – P. 660-665.
21. Савченко Д.А., Копілевич В.А., Войтенко Л.В. Подвійний монодифосфат аквамінокадмію-нікелю // Доповіді Національної академії наук України. – 2009. – №2. – С. 143–147.
22. Савченко Д.А. Синтез та термічні перетворення гетерометальних та змішаноаніонних аквамінофосфатів купруму(II), цинку, ніколу(II) та кадмію // Дис. ... канд. хім. наук / Київський національний університет імені Тараса Шевченка. – К, 2009. – 207 с.
23. Копілевич В. А., Жилияк І.Д., Войтенко Л. В. Термічні перетворення гетерометального дифосфату аквамінонікелю(II)-міді(II)-цинку // Доповіді Національної академії наук України. – 2009. – №4. – С. 142–147.





24. Синтез и термические превращения гидратированного аммиачного комплекса меди(II)-цинка-кадмия / Савченко Д.А., Копилевич В.А., Войтенко Л.В. та ін. // Укр. хим. журнал. – 2009. – 75, №4. – С.80–85.
25. 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.
26. 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.
27. 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. Серия: Химия. – 2008. – 49, № 6. – С. 363–383.
28. Груба Н.О., Германюк Н.В., Рябухин Н.Г. Структурные характеристики неорганических фосфат-ионов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2014. – 6, № 1. – С. 45–48.
29. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: Т. 2. – М.: Мир, 1987. – 696 с.

## АННОТАЦІЯ

*Копілевич В.А., Войтенко Л.В., Савченко Д.А., Прокопчук Н.М. К термолізу аквааміномонодифосфатів перехідних двухвалентних металів // Біоресурси і природотльовання. – 2014. – 6, №5–6. – С.19–27.*

*Обобщены результаты исследования процессов термоліза аквааміномонодифосфатів перехідних двухвалентних металів Co, Ni, Cu, Zn и Cd, объединенных в группы по признаку монометаллических, двойных и тройных солей по составу катионов d-металлов. Сделаны выводы о влиянии состава исходных соединений и температуры на состав и физико-химические характеристики промежуточных и конечных продуктов термоліза.*

## SUMMARY

*V. Kopilevich, L. Voitenko, D. Savchenko, N. Prokopchuk. To thermolysis of aquaammine-mono-diphosphates of transition divalent metals // Biological Resources and Nature Management. – 2014. – 6, №5–6. – P.19–27.*

*The experimental data on thermolysis of transition divalent metals (Co, Ni, Cu, Zn, and Cd) aquaammine-mono-diphosphates has been summarized. The metal salts were unite into groups basing on cation composition as monometal, double, and triple ones. The influence of initial composition of compounds and temperature on physical and chemical properties of thermolysis products has been proved.*