

*І. Д. Жиліяк<sup>1</sup>, В. А. Копілевич<sup>2</sup>, Л. В. Войтенко<sup>2</sup>, Т. Г. Жиліяк<sup>2</sup>,  
В. М. Світовий<sup>1</sup>, Н. М. Прокопчук<sup>2</sup>, Д. А. Савченко<sup>2</sup>*  
*<sup>1</sup>Уманський національний університет садівництва,  
м.Умань, Черкаської області*

*<sup>2</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування, м.Київ*  
УДК 546.47:543.226

## ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГІДРАТОВАНОГО АКВААМІНОДИФОСФАТУ КОБАЛЬТУ (II)

Термічна обробка кристалогідратів фосфатів двовалентних металів дозволяє отримати безводні фосфати шляхом зневоднення [1]. Відомо, що безводні фосфати кобальту одержані методом повного зневоднення та проміжні продукти термолізу, знаходять широке практичне застосування і є основою виробництва каталізаторів [2], інгібіторів корозії [3, 4], пігментів, термочутливих фарб [5] та ін.

Особливої уваги заслуговують питання вивчення термічної стійкості і поведінки акваамінодифосфатів в процесі нагрівання, оскільки це доповнює відомості про особливості їх будови.

Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічних властивостей та послідовності термічних перетворень акваамінодифосфату кобальту в умовах динамічного нагрівання.

### Експериментальна частина

Акваамінодифосфат кобальту(II) одержували шляхом насичення газоподібним аміаком в статичних умовах гідратованого дифосфату кобальту  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [6].

Наважку  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3,0 мас. ч.) поміщають на чашці Петрі ( $d = 95$  мм) тонким шаром 1-3 мм в ексікатор, на дні якого знаходиться суміш, що складається з розтертих солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і  $\text{KOH}$  в масовому співвідношенні 1 : 1. Наважку витримують в атмосфері аміаку протягом 96 год. при 15-25 °С. Далі чашку витягують з ексікатора і витримують на повітрі до постійної маси. Внаслідок здійсненого таким чином синтезу одержують полідисперсну речовину фіолетового кольору. Аніонний склад продукту становить, % (відн.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ):  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  - 93.8;  $\text{PO}_4^{3-}$  - 6.2 (вихідний дифосфат містить  $\text{PO}_4^{3-}$  3.4%).

Для синтезованого  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :

розраховано, %:  $\text{CoO}$  – 36.11;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 34.21;  $\text{NH}_3$  – 12.31;  $\text{H}_2\text{O}$  – 17.37;

знайдено, %:  $\text{CoO}$  – 35.67;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 33.74;  $\text{NH}_3$  – 12.20;  $\text{H}_2\text{O}$  – 17.57.

Вміст  $\text{Co}^{2+}$  визначали трилометрично [7],  $\text{P}_2\text{O}_5$  – ваговим методом [8], аміак – відгонкою на апараті Сереньєва [8], вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні протягом двох годин при 750°С. Аніонний склад продуктів синтезу аналізували методом кількісної паперової хроматографії [9].

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання. В якості монохроматора використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів  $2\Theta$  4-80°. Крок сканування складав 0.05°, час експозиції в точці 3-9 с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи  $\text{Ka}_1$  – компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної решітки твердих дифосфатів, індиціювання рентгенограм та фазовий аналіз здійснювали за програмами для РС АТ/ХТ, розробленими на основі методик [10, 11]. Для одержаних в процесі термолізу нових речовин, уточнення параметрів елементарних комірок і розрахунки структурних параметрів досліджуваних зразків проводили методом повнопрофільного аналізу Рітвельда [12] з використанням параметрів ізоstrukturних речовин, описаних в літературі, за програмою PowderCell 2.4 [13].

Спектри інфрачервоного поглинання зразків записували в області 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  за допомогою спектрофотометра Spесord-75IR. Зразки для зйомок готували у вигляді таблеток на основі  $\text{KBr}$ , де концентрація досліджуваної речовини складала 0.3 – 0.5% мас.

Комплексний термічний аналіз синтезованих продуктів здійснювали за допомогою дериватографу Q – 1500 D. Термічний аналіз здійснювали у динамічному режимі нагрівання. Наважки речовин та режими проведення термічного аналізу будуть конкретизовані нижче при розгляді відповідних експериментів.

### Обговорення результатів

Результати рентгенофазового аналізу показали, що вихідний  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - в цілому рентгеноаморфний з одним чітко вираженим максимумом відбиття при  $2\Theta=6.5^\circ$  і широкою смуги з

максимумом при  $2\Theta=19-20^\circ$ . Ця дифрактограма відповідає наведеній в літературі [14]. Встановлено, що синтезований на його основі гідратований аміачний дифосфат кобальту(II) також рентгеноаморфний (рис. 1). Максимуми відбиття для  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – нечітко виражені при  $2\Theta = 7.0; 11.0; 19-21^\circ$ , що спричинене пропорційними відстанями в молекулах сполук при подальшому формуванні кристалічної структури.

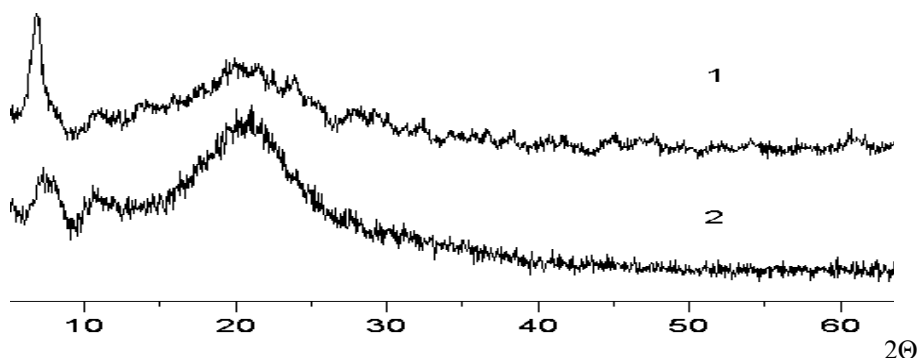
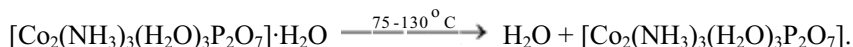


Рис.1. Рентгенограми: 1-  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 2-  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Нагрівання зразків у динамічному режимі здійснювали зі швидкістю підвищення температури печі  $2.5 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$  в платинових циліндричних тиглях з кришкою. Наважка вихідної речовини складала  $0.600 \text{ г}$ .

Термоліз вивчено в інтервалі  $20-600^\circ\text{C}$  (рис. 2). За даними ДТА і ДТГ, процес розкладу супроводжується рядом ендотермічних ефектів з мінімумами при  $130, 300, 385, 415$  і  $440^\circ\text{C}$ . На ділянці кривої ДТГ в діапазоні  $420-480^\circ\text{C}$  спостерігаються два екзотермічні ефекти з максимумами при  $435$  і  $450^\circ\text{C}$ . Причому, судячи за формою кривих ДТА, ДТГ і ТГ, ці ефекти співпадають з ендотермічними процесами, які супроводжуються втратою маси зразку. Завершення втрати маси спостерігається при  $450^\circ\text{C}$ , про що свідчить відсутність змін на кривій ТГ вище цієї температури.

Процес втрати маси складається з трьох основних етапів: 1 –  $75-155^\circ\text{C}$ , 2 –  $225-305^\circ\text{C}$ , 3 –  $400-450^\circ\text{C}$ . За даними хімічного аналізу продуктів нагрівання  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2, криві 2, 3) встановлено, що на першій стадії розкладу в інтервалі  $75-130^\circ\text{C}$  видаляється тільки вода. Цю стадію процесу можна описати схемою:



Далі, за даними хроматографії (табл. 1), в зразку, відібраному при  $155^\circ\text{C}$ , частка йону  $\text{PO}_4^{3-}$  зростає до  $39.0\%$  загального вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а йону  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  - зменшується до  $61.0\%$ .

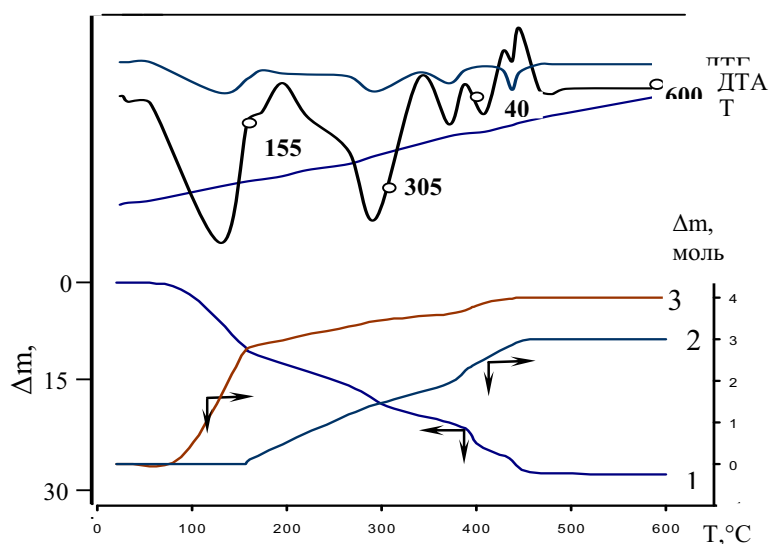
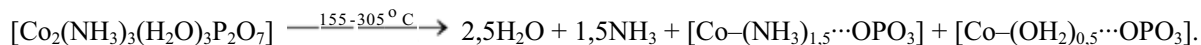


Рис. 2. Криві нагрівання  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та відповідні величини втрати маси зразку ТГ (1), втрати  $\text{NH}_3$  (2) і  $\text{H}_2\text{O}$  (3) в процесі термолізу (на кривій ДТА позначені точки одержання зразків для досліджень)

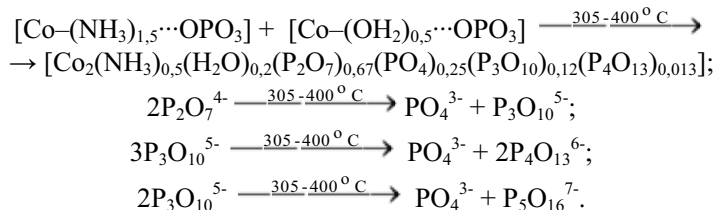
Зміни аніонного і хімічного складу  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в процесі нагрівання

Температура одержання зразку, °C	Брутто-склад продуктів термолізу за даними хімічного аналізу	Відносний розподіл за олігоформами, % $\text{P}_2\text{O}_5$ (відн.)					Кількість моль $\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NH}_3$ , видалених з вихідної речовини	
		$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	$\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$	$\text{P}_5\text{O}_{16}^{7-}$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
Початковий	$2,0\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$	6.2	93.8	-	-	-	0	0
155	$2,0\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$	39.0	61.0	-	-	-	0	2.7
305	$2,0\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,5\text{NH}_3 \cdot 0,53\text{H}_2\text{O}$	87.8	8.9	3.3	-	-	1.5	3.5
400	$2,0\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,56\text{NH}_3 \cdot 0,19\text{H}_2\text{O}$	12.5	66.5	18.5	2.5	сліди	2.4	3.8
600	$2,0\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	7.6	92.4	сліди	сліди	-	3.0	4.0

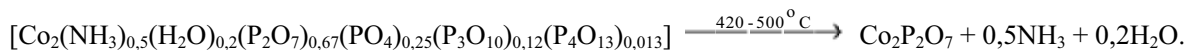
В інтервалі 155-305°C відбувається практично повна деструкція дифосфатного аніону до монофосфату, за рахунок процесу внутрішньомолекулярного гідролізу зв'язку P—O—P. Ця стадія супроводжується видаленням майже половини води із координаційної сфери кобальту і 1.5 моль аміаку із 3, що відображається схемою:



При подальшому підвищенні температури одночасно відбуваються кілька процесів: поліконденсація монофосфатного аніону та диспропорціонування поліфосфатних йонів, що супроводжується видаленням із зразку ще 1 моль аміаку і приблизно 0.3 моль води. Ці перетворення з урахуванням даних хроматографічного аналізу складу аніонної компоненти (табл. 1) можна описати наступними схемами:



Екзотермічний ефект при 450°C співпадає з видаленням залишків  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і спрощенням поліфосфатних аніонів з утворенням безводного  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ :



На рис. 3 наведені ІЧ спектри  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і продуктів його нагрівання. Віднесення смуг поглинання проведено на основі порівняльного аналізу ІЧ спектрів ряду моно- та дифосфатів і аміакатів перехідних металів. Згідно даних ІЧ спектроскопічного аналізу продуктів нагрівання  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , в області  $1450\text{ см}^{-1}$  спостерігається смуга поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням координованої молекули аміаку, яка утворює стійкий водневий зв'язок з дифосфатним аніоном з можливим перерозподілом електронної густини по всьому ланцюгу атомів; смуга зникає лише з повним видаленням аміаку. При  $1325\text{ см}^{-1}$  спостерігали смугу поглинання, яка відноситься лише до симетричних деформаційних коливань  $\text{NH}_3$  і фіксується аж до 305 °C. Зміщення смуг в області  $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  у складі продуктів, відібраних при температурі 155-305 °C, відповідає коливанням групи  $\text{PO}_4^{3-}$ , і це є наслідком гідролізу та термодеструкції дифосфатного аніону. В області температур 400-600 °C відбувається зворотній процес утворення зв'язку P—O—P, що підтверджується зміщенням максимумів поглинання від 1000 до  $1100\text{ см}^{-1}$ , та появою смуги поглинання в області  $700\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає асиметричним коливанням групи P-O-P. ІЧ спектр продукту, одержаного при 600 °C, відповідає безводному дифосфату кобальту  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [15].

На основі рентгенометричних даних (рис. 4) встановлено, що вихідна рентгеноаморфна структура  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  зазнає суттєвих змін при нагріванні. При 305°C спостерігається утворення кристалічної складової на фоні аморфної фази. При подальшому підвищенні температури до 400 °C відбувається аморфізація кристалічної складової внаслідок поліконденсації монофосфату та диспропорціонування поліфосфатів.

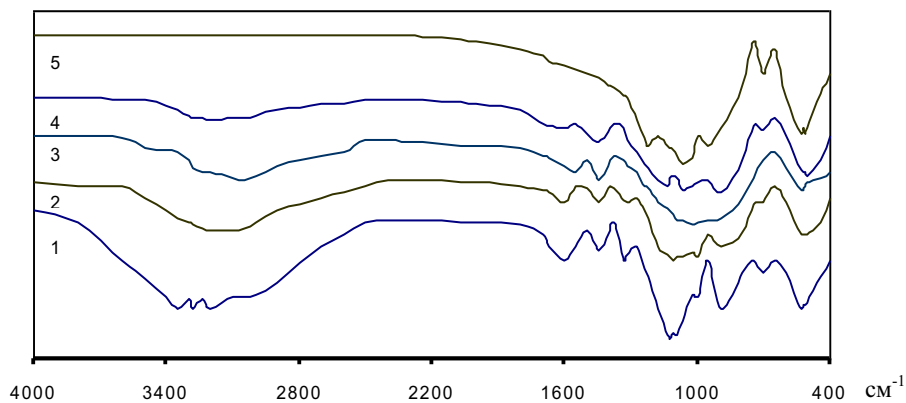


Рис. 3. ІЧ спектри вихідного  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і продуктів його нагрівання до температур: 155 °C (2), 305 °C (3), 405 °C (4) і 600 °C (5)

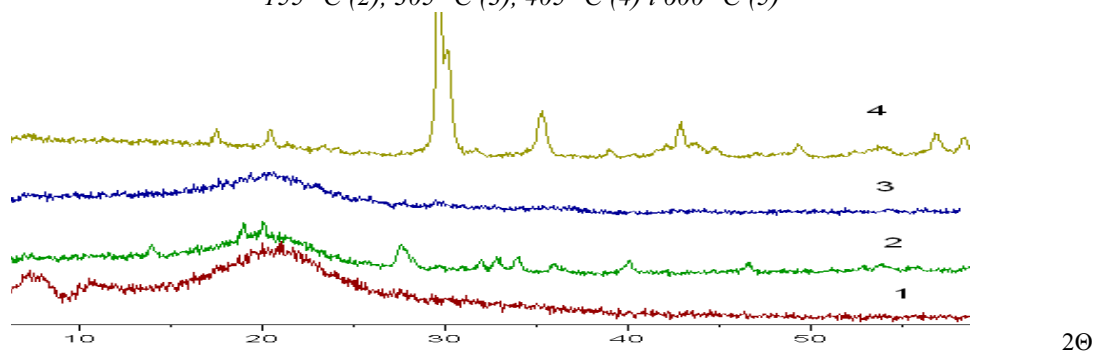


Рис. 4. Дифрактограми вихідного  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і продуктів його нагрівання до температур: 305 (2), 405 (3) і 600 °C (4)

Наступні зміни структури є наслідком практично повного видалення води. Кінцевим продуктом термолізу (згідно даних рентгенографії) є безводний кристалічний дифосфат кобальту, який утворюється при 600 °C.

Порядок видалення води і аміаку з речовини пояснюється різною силою зв'язків молекул  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NH}_3$  з йонами d-металів і формуванням водневих зв'язків в ланцюжку катіон-ліганд-фосфат-аніон з усередненням електронної густини.

На основі даних повнопрофільного аналізу дифракційної картини безводного дифосфату кобальту встановлено його просторову групу  $P2_1/c$ , яка має моноклінний тип кристалічної решітки з параметрами елементарної комірки:  $a = 6.997(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.351(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.033(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.80^\circ$ ,  $V = 483.0 \text{ \AA}^3$  (рис. 4), що відповідає відомим структурним даним для  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [16].

Таким чином, досліджено термічні перетворення твердого акваамінодифосфату  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та запропоновані схеми його перетворень при нагріванні в діапазоні 20-600 °C.

#### РЕЗЮМЕ

Вивчені термічні перетворення  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  у динамічному режимі нагрівання. На основі результатів комплексу аналізів (хімічного, ІЧ спектроскопічного, паперової хроматографії і рентгенофазового) продуктів нагрівання запропоновано схеми термічних перетворень гідратованого акваамінодифосфату кобальту (II).

#### РЕЗЮММЕ

Изучены термические превращения  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в динамическом режиме нагревания. На основе результатов комплекса анализов (химического, ИК спектроскопического, бумажной хроматографии и рентгенофазового) продуктов нагревания предложены схемы термических превращений гидратированного аммиачного дифосфата кобальта (II).

#### SUMMARY

The thermal transformations of  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in dynamic regime of heating were studied. On the basis of complex analyses (chemical, IR spectroscopy, paper chromatography, X-ray diffraction) of heated products it was proposed the schemes of thermal transformations of Hydrated Amine Diphosphate of Cobalt (II).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Glaum R. Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle. Gießen / R. Glaum.: Justus – Liebig – Universität, 1999. – P. 217.
2. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов / Л. Н. Щегров. – К.: Наукова думка, 1987. – 216 с.
3. Констант З. А. Фосфаты двухвалентных металлов / З. А. Констант, А. П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.
4. Averbuch-Pouchot M. T. Topics in phosphate chemistry / M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif. – World Scientific: 1996. – 404 p.
5. Arum S. Wogh Chemically bonded phosphate ceramics: Twenty-first Century Materials with Diwerse Applications / S. Arum. – Elsevier: 2004. – 304 p.
6. Патент на винахід № 77631 С2, України, С01В 25/26. Кристалічний гідратований аміачний дифосфат кобальту (II) та спосіб його одержання / В. А. Копілевич, І. Д. Жил'як, Л. В. Войтенко (Україна); заявник і патентотримач Національний університет біоресурсів і природокористування. Заявл. 06.08.2004; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12.
7. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. Сер. Аналитическая химия элементов / В. М. Пятницкий И. В. – М.: Наука, 1965. – 260 с.
8. ГОСТ 20851.1 – 75 (СТ СЭВ 2531 – 80, СТ СЭВ 2532 – 80, СТ СЭВ 3369 – 81), ГОСТ 20851.2 – 75 – ГОСТ 20851.4 – 75. Удобрения минеральные. Методы анализа. – Введ. 01.01.76. – М.: Изд – во стандартов, 1983. – 75 с.
9. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
10. Karpets M. V. The influence of Zr alloying on the structure and properties of  $Al_3Ti$  / M. V. Karpets, Yu.V. Milman, O. M. Barabash [ et al.] // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 241–249.
11. Щехтман В.Ш., Диланян Р.А. Введение в рентгеновскую кристаллографию. – Черногорловка (Моск. Обл.): Изд-во ИПХ РАН, 2002. – 144 с.
12. Altomare A. A systematic procedure for the decomposition of a powder diffraction pattern. A systematic procedure for the decomposition of a powder diffraction pattern / A. Altomare, R. Caliandro, C. Cuocci [ et al.] // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – V. 36, № 3. – P. 906–913.
13. [http://ftp.bam.de/Powder\\_Cell/pcw23.exe](http://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe)
14. Кохановский В. В. Исследование взаимодействия дифосфата калия с азотнокислым кобальтом в водном растворе / В. В. Кохановский, Е. А. Продан // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т.33. – Вып. 3. – С. 761 – 765.
15. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В. В. Печковского. – М.: Наука, 1990. – 244 с.
16. The magnetic structure of cobalt diphosphate  $Co_2P_2O_7$  / J. B. Forsyth, C. Wilkinson, S. Paster [et al.] // Ref. Journ. of Physics. – 1989. – №1. – P.169–178.

*Поступило до редакції 05.06.2014 р.*

**А. Г. Ахметшин, З. І. Янів**  
**Тернопільський національний педагогічний університет**  
**ім. Володимира Гнатюка**

УДК 543.257.1/2:543.3+ 65.012.2.001.5

## **ЧОТИРИФАКТОРНЕ ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ ПРИ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ФЕРУМУ(II) РОЗЧИНОМ КУПРУМ(II) СУЛЬФАТУ**

Раніше в роботі [1] було визначено параметри оптимізації, чинники впливу, центр плану для кожного чинника та величину кроків їх зміни при проведенні запланованого експерименту. В даній роботі проведено аналіз одержаних результатів і зроблена оцінка способів такого аналізу. З цією метою використовували порівняння кривих титрування зразків за зовнішнім виглядом, рівнянь регресії, коефіцієнти в яких були розраховані згідно [2], і графічних способів, що були використані нами в роботі [3]. Одна із задач, що була поставлена, передбачала теоретичне обґрунтування оптимальних умов даного визначення на базі результатів експерименту комбінацією розрахункових і графічних способів їх обробки.

Повний факторний експеримент здійснювали за даними таблиці роботи [1] на потенціометричній установці, схема якої представлена в цій самій роботі. Для приготування розчинів використовували реагенти марки х.ч. або ч.д.а. Використане обладнання: вольтметр універсальний В7 – 21 А; платиновий електрод (індикаторний); хлорсрібний електрод (електрод порівняння); йонometr