

ТЕРМІЧНІ ТВЕРДОФАЗНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ Co(II)-Zn ДИФОСФАТІВ ГЕКСАГІДРАТІВ

Н.М. Антрапцева, доктор хімічних наук

Н.В. Солод, кандидат хімічних наук

Національний університет біоресурсів і природокористування України

Встановлено послідовність термічних твердофазних перетворень, що супроводжують термоліз дифосфатів твердого розчину $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,39$). Конкретизовано склад, інтервали утворення та термічної стабільності продуктів його часткового і повного зневоднення. Ідентифіковано кінцевий продукт термолізу – твердий розчин безводних дифосфатів складу $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $0 < x \leq 0,39$ (моноклінна сингонія, пр. гр. $\text{P}2_1/\text{c}$, $Z = 2$). Показано, що утворення його реалізується одночасно за двома напрямками. Перший передбачає термічну дегідратацію вихідного дифосфату (до 62–69%). Відповідно до другого, 38–31% $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ утворюється внаслідок твердофазної взаємодії продуктів часткового зневоднення. Запропоновано загальну схему термічних твердофазних перетворень $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,39$).

Вступ. Неорганічні фосфатні матеріали, одержані на основі безводних дифосфатів, застосовують як активні каталізатори, пігменти, фосфатні стекла, термочутливі фарби, люмінесцентні матеріали тощо [1–3].

Одним із способів одержання безводних солей є термообробка кристалогідратів. Для керування цим процесом і одержання продуктів заданого складу та високої якості необхідним є знання послідовності термічних твердофазних перетворень, що супроводжують термоліз кристалогідратів, складу, температурних

інтервалів утворення і термічної стабільності продуктів їх часткового і повного зневоднення.

Термічну поведінку індивідуального $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – дифосфату-матриці, на основі якого утворюється твердий розчин Co(II)–Zn дифосфатів гексагідратів, досліджено [4,5]. Термічні твердофазні перетворення дифосфатів твердого розчину складу $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,39$), які значною мірою залежать від природи катіона, в літературі не описано.

Мета даної роботи – встановити послідовність термічних твердофазних пе-



ретворень, склад, температурні інтервали утворення і термічної стабільності продуктів часткового і повного зневоднення дифосфатів твердого розчину $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,39$).

Методика експерименту. Твердий розчин Co(II)-Zn дифосфатів гексагідратів $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,39$) одержували взаємодією водних розчинів у системі $\text{CoSO}_4\text{--ZnSO}_4\text{--K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ аналогічно описаному в [6]. У якості основного об'єкта дослідження використовували насичений твердий розчин складу $\text{Co}_{1,61}\text{Zn}_{0,39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Термічні перетворення досліджували в інтервалі температур 298–1273 К в умовах динамічного (деріватограф Q-1500 D, тиглі платинові з кришкою, еталон –

свіжепрокалений Al_2O_3 , наважка зразка – 100–300 мг, швидкість нагрівання 5 град/хв, точність визначення температури $\pm 5^\circ\text{C}$) і квазіізотермічного (конічний тримач проб, наважка зразка – 200 мг, швидкість нагрівання 3 град/хв) режимів нагрівання.

Продукти термообробки, отримані при температурах, що відповідають тепловим ефектам на кривих ДТА, аналізували, використовуючи комплекс методів аналізу: хімічний; рентгенофазовий (ДРОН-4М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу ІВМ РС/АТ 486, FeK_α , внутрішній стандарт – NaCl); ІЧ-спектроскопію (Nexus – 470, пресування фіксованої наважки зразку в матрицю KBr). Аніонний склад продук-

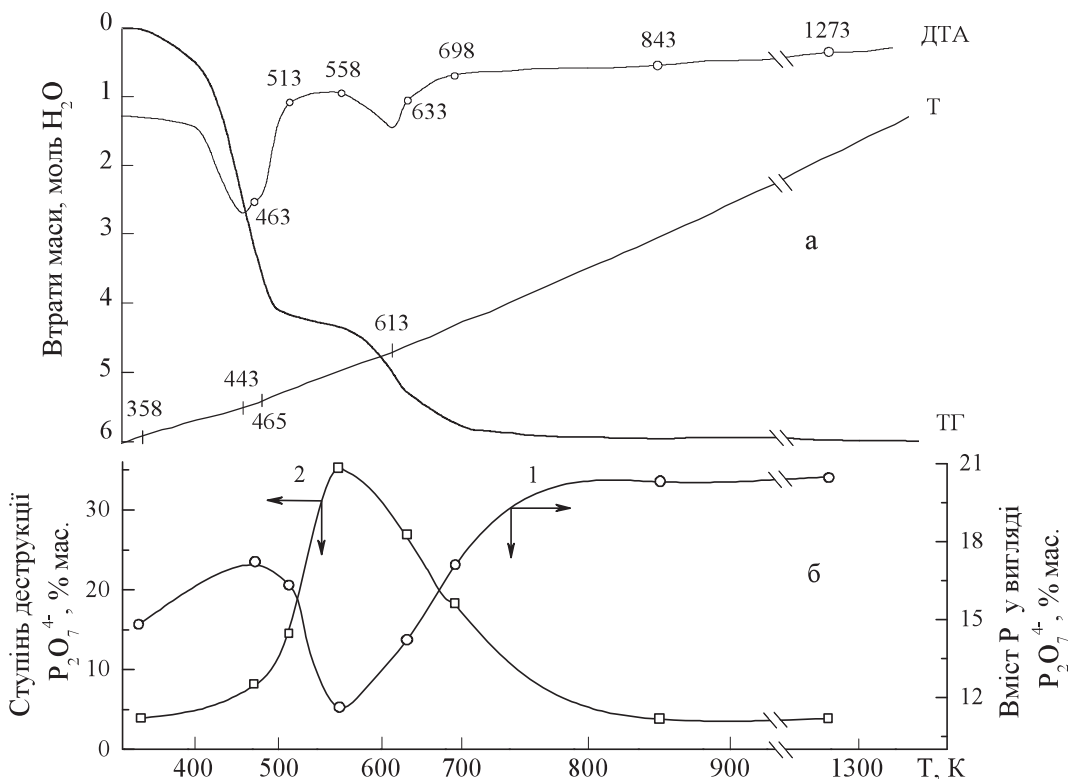


Рис. 1. Результати комплексного дослідження термолізу $\text{Co}_{1,61}\text{Zn}_{0,39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

а - криві термічного аналізу в умовах динамічного режиму нагрівання; б - температурна залежність вмісту дифосфату в продуктах термолізу (1) і ступеня його деструкції (2); -о- - місце відбирання проб зразка для аналізу

тів часткового і повного зневоднення визначали за допомогою кількісної хроматографії на папері [2].

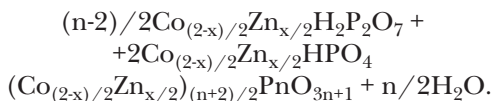
Результати та їх обговорення. Відповідно до результатів термоаналітичних досліджень, $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ стійкий при нагріванні на повітрі зі швидкістю 5 град/хв до 358 К. Подальше підвищення температури супроводжується втратою маси, яка реєструється на кривій ТГ двома чіткими ступенями в інтервалах 358–513 К і 558–698 К (рис. 1).

Перша стадія дегідратації на кривій ДТА описується, на відміну від зневоднення $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [5], двома практично накладеними один на одного ендотермічними ефектами, які відображують вплив другого катіону (цинку) на координаційно зв'язану воду. В області першого з них (358–463 К, максимум процесу при 443 К) видаляється 3,95 моль H_2O , другий ефект (463–513 К, максимум при 465 К) відповідає видаленню 0,28 моль H_2O . Друга стадія зневоднення $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ реєструється на кривій ДТА доволі широким ендотермічним ефектом неправильної форми (558–698 К), який також є наслідком накладання двох теплових ефектів з максимумами процесів при 613 і 633 К. Сумарні втрати маси на другій стадії відповідають видаленню 1,50 моль H_2O . Закінчується зневоднення дифосфату видаленням остаточних 0,14 моль H_2O в інтервалі 698–843 К.

Комплексний аналіз продуктів зневоднення, одержаних нагріванням $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до 463 і 513 К, свідчить про те, що видалення 3,95 і 0,28 моль H_2O , відповідно, супроводжується утворенням суміші дифосфатів. Один з них ідентифіковано за рентгенометричними і ІЧ-спектроскопічними характеристиками, відомими для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4,5,7], як дигідрат складу $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). В ІЧ-спек-

трі його утворення реєструється зменшенням з 6 до 3 кількості смуг поглинання валентних коливань ОН-груп молекул води та зникненням смуги $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 1655 cm^{-1} (рис. 2). В області коливань $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -аніона зміни спостерігаються в діапазоні, що відповідає валентним коливанням місткового зв'язку P–O–P (720–930 cm^{-1}): зникає смуга $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ 872 cm^{-1} , смуга 827 cm^{-1} перетворюється на плече 816 cm^{-1} , синглетна смуга $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ 740 cm^{-1} перетворюється на дублет 787 і 725 cm^{-1} . Отримана спектральна картина характеризує нееквівалентність аніонів $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ і вказує на присутність у твердій фазі, окрім $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, іншого дифосфату, – $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, аніон якого відрізняється за величиною кута POP. Ним є вихідний гексагідрат $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, деякі дифракційні відображення якого зберігаються на рентгенограмах (табл. 1). Кількісні співвідношення між гекса- і дигідратом зі збільшенням температури від 463 до 513 К змінюються на користь останнього. Встановлені перебудови відбуваються зі збереженням кристалічної структури вихідного кристалогідрату і свідчать про те, що кристалогідратна вода при нагріванні $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в інтервалі 358–513 К видаляється у вигляді молекулярної одиниці.

Результати хроматографічного аналізу продуктів термолізу $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, одержаних при 558 К, вказують на реалізацію одночасно двох процесів – деструкцію дифосфатного аніону та аніонну конденсацію. На перебіг першого з них свідчить збільшення в їх складі вмісту монофосфату (до 6,8 % мас.) та зменшення вмісту дифосфату (до 11,6 % мас.); ступінь перетворення дифосфату становить 38 % (табл. 2). Наявність поліфосфатів із ступенем поліконденсації (n), що дорівнює 4, вказує на процес аніонної конденсації, який можна зобразити загальною схемою:



Встановлені перетворення свідчать про те, що вода в інтервалі 513–558 К видаляється за дисоціативним механізмом, приймаючи участь у внутрішньомолекулярному гідролізі солі. Моно- і поліфосфати, що утворюються внаслідок його реалізації, є рентгеноаморфними. Дифракційні відображення, що реєструються на рентгенограмах, характеризують наявність однієї кристалічної фази – ди-

гідрату складу $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). Зміни, зафіксовані в ІЧ-спектрах, стосуються лише коливань молекул води, загальна інтенсивність смуг яких продовжує зменшуватися: зникають широка смуга $\nu(\text{OH})$ 3167 cm^{-1} та слабка смуга $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 1525 cm^{-1} (рис. 2).

Нагрівання $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до 633 К супроводжується ще більш складними структурними перебудовами в складі проміжних продуктах зневоднення, які за цих умов стають повністю рентгеноаморфними. Результати аналізу їх

Таблиця 1. Рентгенометричні характеристики продуктів термолізу $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

358 К		463–513 К		843–1273 К	
d , нм	I/I_0	d , нм	I/I_0	d , нм	I/I_0
0.921	10	*0.647	25	0.644	2
0.707	8	*0.583	5	0.507	7
0.670	18	*0.531	100	0.435	7
0.569	54	*0.493	56	0.413	5
0.516	100	*0.380	27	0.382	7
0.497	55	*0.323	5	0.369	4
0.464	70	*0.300	32	0.351	4
0.451	45	*0.297	15	0.332	6
0.384	20	0.283	15	0.327	3
0.360	8	*0.281	23	0.301	100
0.354	35	0.275	16	0.297	64
0.349	10	0.259	5	0.282	6
0.335	10	*0.250	7	0.268	3
0.326	13	*0.238	5	0.261	5
0.313	19	*0.235	12	0.255	20
0.304	10	0.226	5	0.254	22
0.2971	7	0.214	5	0.231	4
0.2945	95	0.212	3	0.223	3
0.2832	10	*0.205	8	0.215	10
0.2753	7	*0.1981	5	0.211	23
0.2575	13	*0.1937	5	0.208	5
0.2510	10	-	-	0.207	4
0.2363	10	-	-	0.202	7
0.2319	30	-	-	-	-
0.2267	12	-	-	-	-
0.2140	5	-	-	-	-

* Фаза структури $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7]



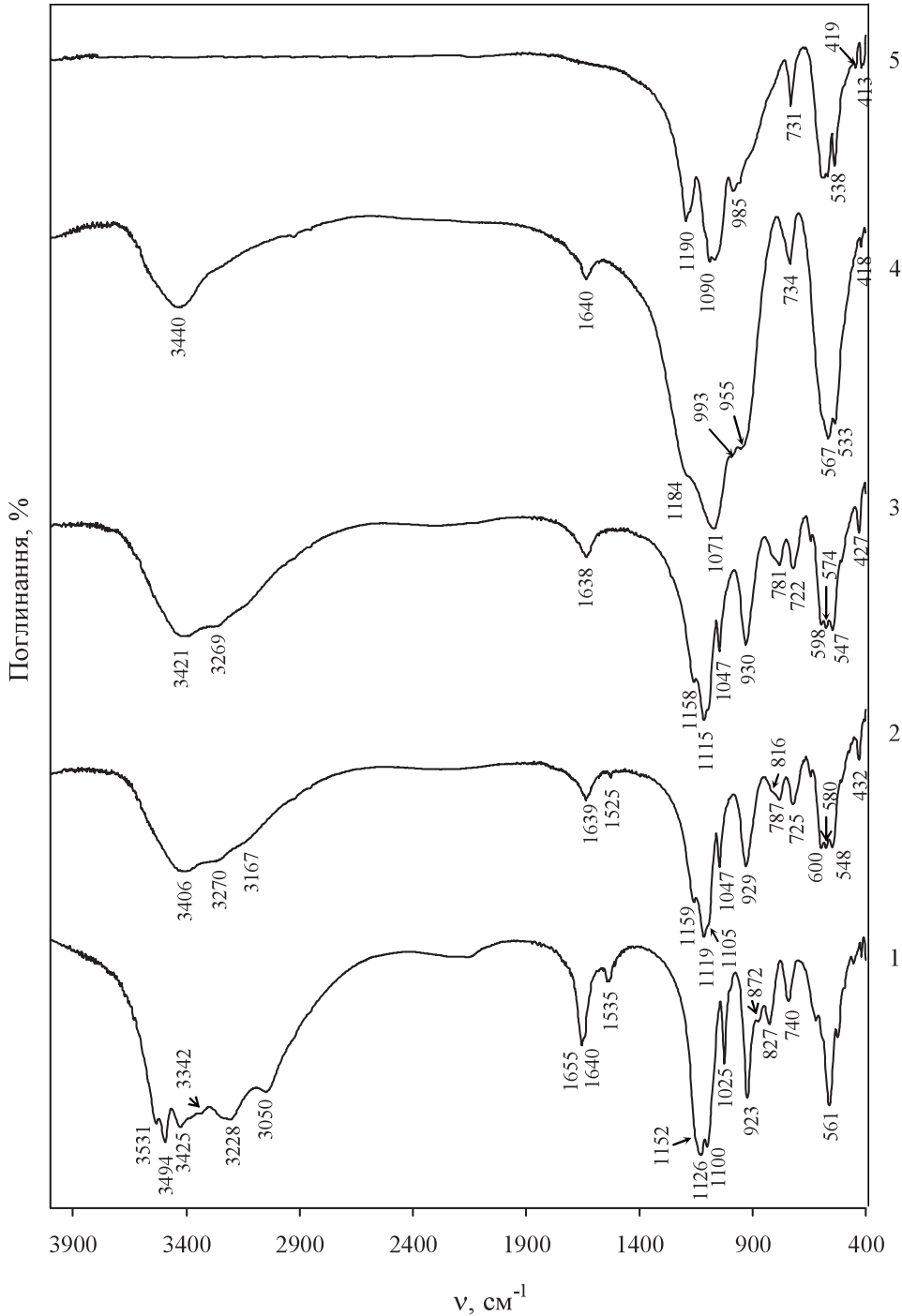


Рис. 2. ІЧ-спектри продуктів термолізу $\text{Co}_{0.16}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, одержаних за 358 (1), 463–513 (2), 558 (3), 698 (4), 843–1273 К (5)

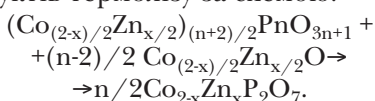
Таблиця 2. Аніонний склад продуктів термолізу $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Т, К	Втрати маси, моль H_2O	Р _{заг.} мас. %	Вміст фосфору, мас.%, у вигляді						
			моно-	ди-	три-	тетра-	пента-	гекса-	гепта-фосфату
358	-	15.42	0.6*	14.8	-	-	-	-	-
463	3.95	18.74	1.5*	17.2	-	-	-	-	-
513	4.23	19.03	2.7	16.3	-	-	-	-	-
558	4.36	19.17	6.8	11.6	0.4	0.2	-	-	-
633	5.45	20.41	5.3	13.2	1.0	0.4	0.3	<0.1	<0.1
698	5.86	20.92	3.8	17.1	<0.1	-	-	-	-
843-1273	6.00	21.10	1.3*	19.8	-	-	-	-	-

* Результат гідролізу дифосфату під час підготовки зразка до аналізу

аніонного складу вказують на поглиблення процесів аніонної конденсації з утворенням поліфосфатів, ступінь поліконденсації яких досягає 7; ступінь деструкції дифосфатного аніону при цьому зменшується до 32 % (табл. 2).

За подальшого видалення води (сумарні втрати маси при 698 К становлять 5,86 моль H_2O) аніонний склад продуктів термолізу спрощується: відсутні висококонденсовані фосфати з $n = 4-7$, кількість моно- і трифосфату зменшується (до 3,8 і 0,1 % мас, відповідно), вміст дифосфату зростає до 17,1 % мас. На рентгенограмах фіксується початок формування кристалічної структури безводного $\alpha\text{-Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ідентифікованого за появою найбільш інтенсивних дифракційних відображень ($d_{\text{експ.}}$ 0,301; 0,297; 0,255; 0,254; 0,211 нм), аналогічних відомим для $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в [8]. Інтерпретація отриманих даних свідчить про те, що його утворення є наслідком твердофазних взаємодій проміжних продуктів термолізу за схемою:



В ІЧ-спектрах ці твердофазні перетворення фіксуються доволі значними змінами

ми. В області коливань аніонної підрешітки спостерігається смуга $\nu_{\text{ас}}(\text{PO}_3)$ 1071 cm^{-1} з плечами 1184, 993, 955 cm^{-1} , дублет $\nu_s(\text{POP})$ 781 і 722 cm^{-1} перетворюється на синглетну смугу $\nu_s(\text{POP})$ 734 cm^{-1} (рис. 2). Висока частота та інтенсивність смуги $\nu_s(\text{POP})$ вказує, відповідно [9,10], на те, що утворюваний кут POP в дифосфатному аніоні не перевищує 150–160°. Такий характер спектра дозволяє інтерпретувати його як спектр $\alpha\text{-Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ізоструктурного з $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, дифосфатний аніон якого має нецентросиметричну будову.

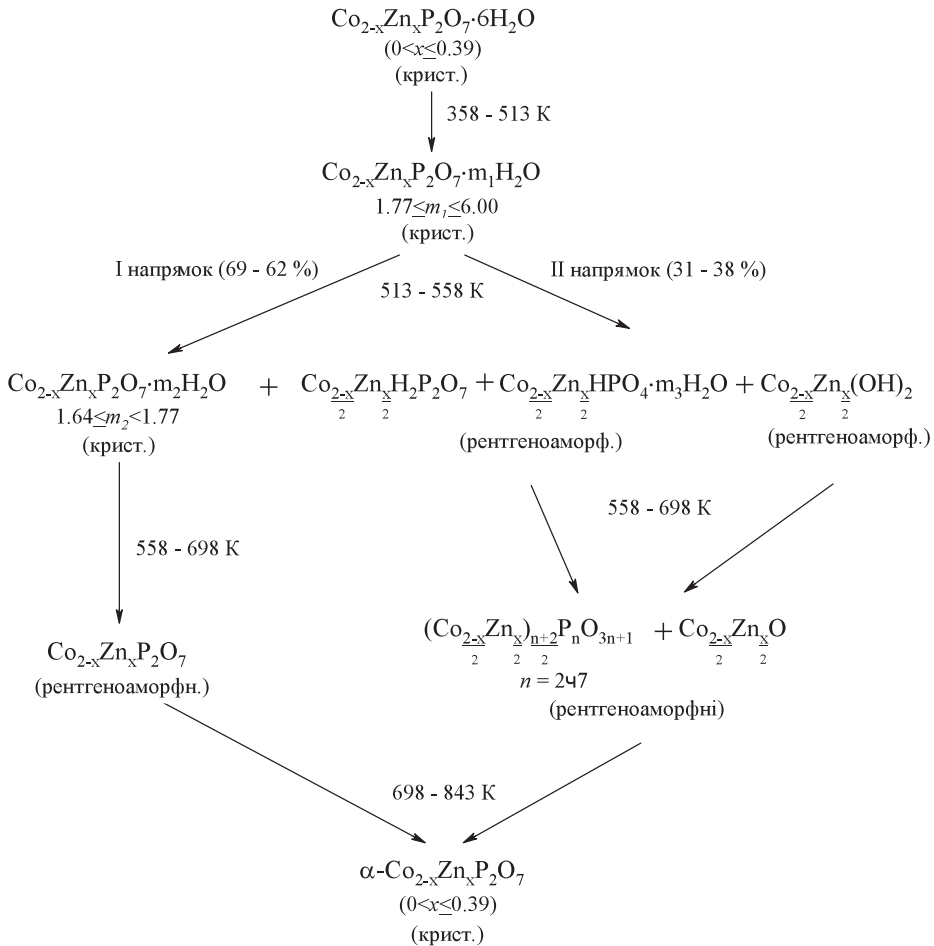
Кристалізація $\alpha\text{-Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ завершується при 843 К – температурі повного зневоднення гексагідрату $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Подальше його нагрівання до 1273 К призводить до збільшення інтенсивності дифракційних відображень на рентгенограмах α -дифосфату, що характеризує вдосконалення його структури і термічну стійкість в інтервалі 843–1273 К.

Кристалізується $\alpha\text{-Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в моноклінній сингонії (пр. гр. $\text{P}2_1/c$, $Z = 2$) з параметрами елементарної комірки, нм: $a = 0,6999$ (2), $b = 0,8337$ (4), $c = 0,9003$ (3), $\beta = 111,7^\circ$ (14), $V = 0,4813$ (5) nm^3 .

Узагальнюючи отримані дані, принцип

твердофазних перетворень, що супроводжують термоліз твердого розчину ди-

фосфатів складу $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,39$), можна подати так:



Зміна складу $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в межах $0 < x \leq 0,39$ за інших рівних умов нагрівання впливає як на кількісні співвідношення напрямків процесу, так і на температурні інтервали реалізації окремих його стадій і повного зневоднення дифосфатів. У разі збільшення значень x від 0 до 0,39 вони зміщуються на 5–25 град. в область менших температур.

Отже, термоліз дифосфатів твердого розчину $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,39$) відбувається одночасно за двома напрямками з утворенням в якос-

ті кінцевого продукту твердого розчину безводних дифосфатів складу $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 0,39$). Перший напрямок реалізується на 69–62 % і передбачає утворення $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ внаслідок молекулярного механізму видалення кристалогідратної води. Щодо другого, внесок якого складає 31–38 %, то утворення $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ відбувається як результат твердофазної взаємодії проміжних продуктів зневоднення $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ за дисоціативним механізмом.



Література

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. — К.: Наук. думка, 1998. — 297 с.
2. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. — К.: Наук. думка, 1987. — 216 с.
3. Констант З.А. Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. — Рига: Зинатне, 1987. — 371 с.
4. Vibrational spectra and thermal dehydration of $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diphosphate / M. Harcharras, A. Ennaciri, F. Capitelli, G. Mattei // *Vibrational Spectroscopy*. — 2003. — 33. — P. 189–196.
5. Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. Синтез и термические свойства $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. прикладной химии*. — 2009. — 82, № 7. — С. 1153–1159.
6. Антрапцева Н.М., Солод Н.В., Гаврилюк О.В. Склад і хімічна природа продуктів взаємодії в системі $\text{CoSO}_4\text{—ZnSO}_4\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ // *Біоресурси і природокористування*. — 2013. — 5, №3–4. — С. 44–50.
7. Effenberger H., Pertlik F. Comparison of the Crystal Structures of $\text{Co}_2(\text{X}_2\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, X=P and As // *Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly*. — 1993. — 124. — P. 381–389.
8. Powder Diffraction File. JCPDS. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, USA. 1986. k. 79-0825.
9. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / Р.Я. Мельникова, В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, И.Е. Малашонок. — М.: Наука, 1985. — 240 с.
10. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. — Л.: Наука, 1968. — 347 с.

АННОТАЦІЯ

Антрапцева Н.М., Солод Н.В. Термические твердофазные превращения Co(II)–Zn дифосфатов гексагидратов // Биоресурсы и природопользование. — 2014. — 6, № 3–4. — С. 44–51.

Установлена последовательность термических твердофазных превращений, сопровождающих термолит дифосфатов твердого раствора $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,39$). Конкретизирован состав, интервалы образования и термической стабильности продуктов его частичного и полного обезвоживания. Идентифицирован конечный продукт термолиты — твердый раствор безводных дифосфатов состава $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $0 < x \leq 0,39$ (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$). Показано, что его образование реализуется одновременно по двум направлениям. Первое — предусматривает термическую дегидратацию исходного дифосфата (до 62–69%). Согласно второму направлению, до 38–31% — $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ образуется в результате твердофазного взаимодействия промежуточных продуктов термолиты. Предложено общую схему термических твердофазных превращений $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,39$).

SUMMARY

N. Antraptseva, N. Solod. Thermal solidphase transformations of hexahydrates Co(II)–Zn diphosphates // Biological Resources and Nature Management. — 2014. — 6, № 3–4. — P. 44–51.

The sequence of thermal solidphase transformations accompanying thermolysis of $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,39$) was established. The composition, intervals of formation and thermal stability of products of its partial and full dehydration is concretized. The final product of the thermolysis is solid solution of waterless diphosphates of the composition $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $0 < x \leq 0,39$ (monoclinic system, sp. gr. $P2_1/c$, $Z = 2$). It is shown, that its formation is realized on two directions. The first — provides thermal dehydration of initial diphosphate (up to 62–69%). According to the second direction, up to 38–31% of $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ is formed for the account solidphase interactions of intermediate products of the thermolysis. The general scheme of thermal solidphase transformations of $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,39$) was proposed.

Created with