

ТЕРМОЛІЗ ГІДРАТОВАНИХ МОНОФОСФАТІВ ПЕРЕХІДНИХ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

В.А. Копілевич, доктор хімічних наук

Національний університет біоресурсів і природокористування України*

Зроблено оцінку вкладу води у формування структури кристалогідратів фосфатів *d*-металів та ролі різних видів структурної H_2O в процесі термолізу гідратованих фосфатів $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, Zn і Cd з утворенням безводних середніх солей.

Вступ. Процеси дегідратації фосфатів є важливою ланкою 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 розроблялись протягом останніх 50 років [4–7] з природною еволюційною зміною поняття 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 для одержання матеріалів заданого складу:

– вибір нових фосфатних матеріалів для одержання термічним шляхом сполук із заданими властивостями;

– встановлення кількісних стехіометричних показників, що характеризують процеси поліконденсації та деструкції фосфат-аніонів під дією води при нагріванні.

Тому мета цієї роботи – оцінка вкладу води в процесі одержання індивідуальних середніх фосфатів *d*-металів шляхом термолізу їх аква-комплексів.

Спрямованість досліджень зумовлено відомим фактом активної участі молекул води у формуванні структури кристалогідратів [8,9]. При цьому стан молекул води в кристалогідратах характеризується геометричними, динамічними і енергетичними характеристиками, за якими можна передбачати хімічні властивості гідратів.

При обговоренні хімічних властивостей гідратів, як головний критерій доцільно розглядати зміну енергетичних параметрів молекули води і, відповідно, її реакційну здатність у випадку зміни оточення і характеру взаємодії. Першим наближенням є врахування взаємодії кисню води з електроноак-

* у виконанні експериментальної частини роботи брали участь аспіранти кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води – Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Н.М. Прокопчук, Д.А. Савченко.

цепторними партнерами (донорно-акцепторний механізм зв'язку) і атомів водню з акцепторами протонів (водневий зв'язок). Наступним наближенням повинен бути аналіз опосередкованого впливу міжіонних взаємодій (водневий зв'язок) в гідратованих солях на стан молекули води [8,9].

Стосовно кристалогідратів фосфатів *d*-металів стан молекул води в сполуках за характером взаємодії кисню H₂O з іонами *d*-металів та H⁺ з фосфат-аніоном можна розділити на дві групи:

- некоординований стан (I), де молекула води можуть утворювати до чотирьох Н-зв'язків (E_{I'} і E_{I''}), а неподілені пари іону кисню не беруть участі у формуванні електронної оболонки іону-комплексоутворювача; йому відповідає вода у зовнішній сфері комплексної сполуки (рис. 1а);

- координований стан (II), де кисень води взаємодіє з іоном *d*-металу по донорно-акцепторному механізму; йому відповідають власне аквакомплекси (рис. 1б).

При цьому енергія зв'язків другої групи у 3–4 рази більша за енергію Н-зв'язків. Однак це не виключає додаткової іон-молекулярної взаємодії по лінії водневого зв'язку між вже координованими молекулами H₂O і фосфат-іонами (E_{II'} і E_{II''}), що повинно відображатися на структурі (геометрії) молекули гідратованого фосфату *d*-металу і його хімічних властивостях при нагріванні.

Оскільки термічний аналіз базується на лінійному законі нагрівання, а процес термічної дисоціації, наприклад, кристалогідратів, розглядається як оборотна реакція: $[MeO_x(H_2O)_y(P_2O_5)_z] \leftrightarrow [MeO_x(H_2O)_{y-1}(P_2O_5)_z] + H_2O$ [10,11], то одержані з його допомогою дані про температури термічної дисоціації будуть залежати і від природи речовини, парціального тиску водяної пари в реакторі, і від швидкості нагрівання. Тобто, склад продуктів дегідратації фосфатів при їх нагріванні в динамічних умовах з невеликою швидкістю і не в герметичному реакторі має наближатися до рівноважного складу проміжних сполук, які утворюються на окремих стадіях процесу зневоднення, а вплив H₂O на цей процес можна спостерігати за даними ІЧ-спектроскопії.

Методика визначення змісту хімічних перетворень, що відбуваються при термолізі фосфатів, включала виконання диференційно-термічного аналізу гідратованих фосфатів 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 і кінцевих продуктів термолізу і досліджували їх методами хімічного аналізу [12], ІЧ-спектроскопії [13], рентгенографії [14] та кількісної паперової хроматографії [5].

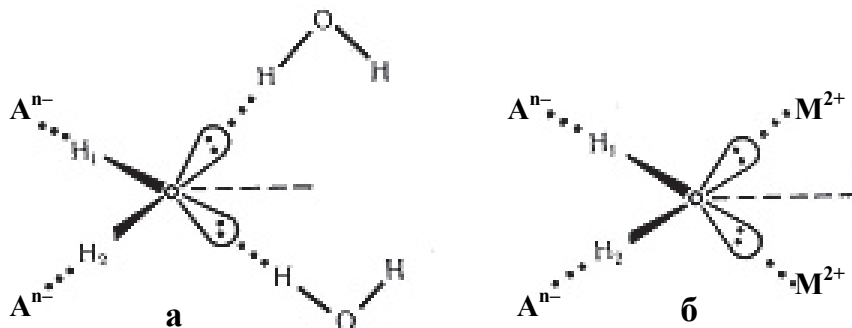
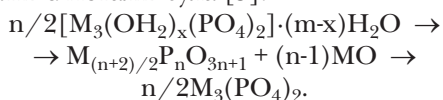


Рис. 1. Схеми зв'язків молекули води в кристалогідратах: (а – зв'язки води в зовнішній сфері акоординаційних гідратів (I); б – зв'язки води в аквакомплексах (II)

Результати та їх аналіз. Дані літератури та запити науки, техніки і виробництва [1, 2, 4–6, 12, 15] свідчать, що найбільш поширеними процесами термічних перетворень за участю фосфатів є такі, що супроводжуються при їх зневодненні або конденсацією аніону з утворенням дифосфатів і поліфосфатів (X), або їх деструкцією з утворенням сумішей окремих сполук (Y). В значній мірі процеси X і Y будуть залежати від інтенсивності реакції внутрішньомолекулярного гідролізу, зумовленого енергією Н-зв'язків у координаційній сфері сполуки [5].

Термоліз гідратованих монофосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd. Базовою реакцією для вивчення процесу термічних перетворень гідратованих середніх фосфатів d-металів була [5]:

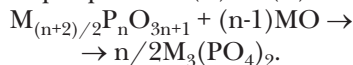


У результаті досліджень виявлено основні температурні інтервали термолізу: $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2,2H_2O$, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і встановлено склад проміжних та кінцевих продуктів зневоднення кристалогідратів та, за даними ІЧ-спектроскопії, розраховано енергії збурюючих водневих зв'язків H_2O при температурах (близько 100–150 °С) початку її видалення з координаційної сфери (табл. 1).

Встановлено, що в ряду фосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, і Cd вода із зовнішньої сфери аквафосфатів d-металів видалається в інтервалі 70–220 °С. Підтвердженням цього є відсутність конденсації фосфат аніону в цьому температурному інтервалі і виражений квазіізотермічний характер першої стадії зневоднення кристалогідратів. Енергію водневого зв'язку між молекулами H_2O і фосфат-аніоном у даному випадку характеризує величина відхилення асиметричних валентних коливань OH-груп від $\nu_0 = 3600 \text{ см}^{-1}$, запро-

понованої як частота коливань ізольованого зв'язку [9]. Розрахунки свідчать, що енергія цього типу водневих зв'язків (E_I' і E_I'') відносно невелика і коливається в межах 8,7–12,4 кДж/моль. Однак якщо оцінювати енергію окремого Н-зв'язку в кристалогідраті за Беллами [16], то їхня кількість в розрахунку на молекулу речовини складатиме 10–15. Із зовнішньої сфери високогідратованих фосфатів на першому етапі зневоднення видалається 2–3 молекули H_2O на молекулу кристалогідрата, що при чотирьох можливих Н-зв'язках (E_I' і E_I'') кожної молекули води (рис. 1) разом складатиме 8–12.

Енергія Н-зв'язків координованих молекул води (E_{II}' і E_{II}'') у порівнянні з водою зовнішньої сфери збільшена у 2–4 рази. У кристалогідратах фосфатів Co(II), Ni(II) і Cu(II) величина енергії одного з Н-зв'язків молекули H_2O зростає до 43,4; 47,1 і 38,7 кДж/моль відповідно, що може бути наслідком зміщення протону від води до фосфат-аніону за механізмом, близьким до донорно-акцепторного. При цьому формуються квазігрупування кислих фосфатів, які при нагріванні конденсуються з утворенням дифосфат-іонів або поліфосфатних іонів (табл. 1). Одночасно група ...ОН води, що координована d-металом, утворює фрагмент $M \dots OH^+$, який при зростанні температури нагрівання буде розкладатися: $2M \dots OH^+ \rightarrow MO + H_2O$. У таких системах з досягненням певного температурного бар'єру (близько 700 °С) відбувається зворотній процес кристалізації середніх фосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II):



Останнє підтверджується наявністю екзотермічних ефектів на кривих ДТА фосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II) за температур 595, 790 і 645 °С відповідно.

У випадку дегідратації аквафосфатів Zn і Cd конденсації фосфат-аніонів не виявлено, що пояснюється їх проміжною структу-

Таблиця 1. Характеристика стадій дегідратації кристалогідратів середніх фосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd

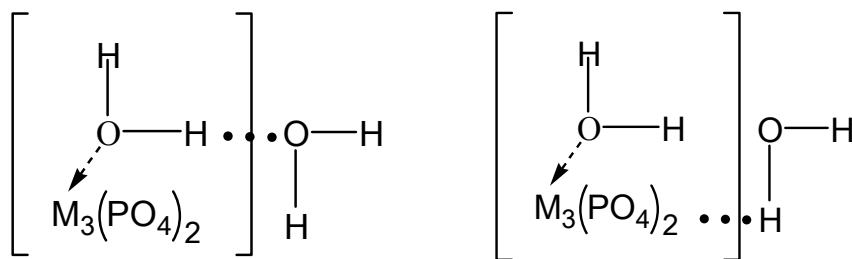
Гідратовані фосфати	Температура основних стадій дегідратації фосфатів та кількість видалених молекул води	Частка конденсованих фосфатів	Характерні частоти коливань Н–О–Н в ІЧ-спектрі, см ⁻¹	Енергія Н-зв'язків, кДж/моль
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	~ 180 °C – 3 220 °C – 6 375 °C – 7 595 °C – 8 700 °C – 8	$-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ – сліди $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	ν_3 – 3450 $2\nu_2$ – 3180 ν_1 – 3080 ν_2 – 1590 –	$E_{\text{I}}' = 10,9$ $E_{\text{II}}' = 18,7$ $E_{\text{II}}'' = 43,4$
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [5]	215 °C – 2 260 °C – 4 290 °C – 7 600 °C – 8 780 °C – 8	$-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (3%) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (7%) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (14%) + $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ (1%)	ν_3 – 3430 $2\nu_2$ – 3150 ν_1 – 3030 ν_2 – 1600	$E_{\text{I}}' = 12,4$ $E_{\text{II}}' = 20,2$ $E_{\text{II}}'' = 47,1$
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$	220 °C – 0,8 415 °C – 1,7 550 °C ~ 2,2 670 °C – 2,2	– $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (15%) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (20%) –	ν_3 – 3440 $2\nu_2$ – 3300 ν_1 – 3150 ν_2 – 1600	$E_{\text{I}}' = 11,6$ $E_{\text{II}}' = 19,7$ $E_{\text{II}}'' = 38,7$
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	160 °C – 2 270 °C ~ 4 320 °C – 4	– – –	ν_3 – 3480 $2\nu_2$ – 3200 ν_1 – 3370 ν_2 – 1600; 1620	$E_{\text{I}}' = 8,7$ $E_{\text{I}}'' = 16,7$
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	70 °C – 2 170 °C ~ 3 370 °C – 5	– – –	ν_3 – 3445 $2\nu_2$ – 3150 ν_2 – 1595	$E_{\text{I}}' = 11,3$

рою між координаційними і аCOORDINAЦІЙНИМИ гідратами, де водневі зв'язки (рис. 2) формуються між водою зовнішньої сфери і координованими молекулами води (а) або фосфат-аніоном внутрішньої сфери (б)

У такому випадку на кривих ДТА фосфатів Zn і Cd дегідратація супроводжується

лише ендотермічними ефектами аж до повного зневоднення кристалогідратів з утворенням однофазних $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

Зневоднення кристалогідратів фосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd призводить до суттєвих змін у структурі криста-


Рис. 2. Схема водневих зв'язків у кристалогідратах фосфатів Zn і Cd

Таблиця 2. Кристалохімічні характеристики фосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd

Сполука	Сингонія	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	α , град	β , град	γ , град	<i>V</i> , нм ³
Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	моноклинна	1,033	2,676	1,205		63,35		2,978
Co ₃ (PO ₄) ₂	моноклинна	0,755	0,837	0,507		94,0		0,320
Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	моноклинна	0,995	1,322	0,464		104,8		0,589
Ni ₃ (PO ₄) ₂	моноклинна	0,583	0,470	1,010		91,0		0,277
Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·2,2H ₂ O	моноклинна	1,303	2,005	0,553		94,97		1,441
Cu ₃ (PO ₄) ₂	триклинна	0,485	0,528	0,618	72,36	86,89	68,59	0,140
Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	ромбічна	1,003	1,661	0,460				0,767
Zn ₃ (PO ₄) ₂	моноклинна	0,814	0,563	1,504		105,1		0,665
Cd ₃ (PO ₄) ₂ ·5H ₂ O	ромбічна	0,499	0,586	0,897				0,263
Cd ₃ (PO ₄) ₂	моноклинна	0,673	0,820	0,453		107,3		0,250

лів (табл. 2). Відносно кристалогідратів фосфатів Co(II), Ni(II) і Cu(II), що містять координовану воду, це мало впливає на форму кристалів, але виявляється в значному зменшенні величини трансляцій тримірної періодичності атомної структури і, як результат, – зменшенні об'єму елементарної комірки у 2–8 разів. Зневоднення кристалогідратів фосфатів Zn і Cd, де вода заходиться у зовнішній сфері (сфері впливу аніону), навпаки, супроводжується зміною геометрії кристалів з ромбічної на моноклинну і лише незначним зменшенням параметрів кристалічної ґратки і об'єму елементарної комірки.

Висновок

Співставлення одержаних термохімічних і кристалохімічних показників процесів термолізу гідратованих фосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd свідчить про два визначальні фактори формування структури і відповідно властивостей кристалів фосфатів *d*-металів:

– структура на основі взаємодії поліедрів MO₅ або MO₆ з тетраедрами PO₄ для фосфатів *d*-металів, гідратованих лише у зовнішній сфері із зв'язком води з аніоном, та безводних фосфатів;

– структура на основі взаємодії поліедрів MO₅ або MO₆ з тетраедрами PO₄ і H₂O для кристалогідратів з координованою водою.

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. Макагутн В.Н. Химия неорганических гидратов. – Мн.: Наука и техника, 1985. – 246 с.
9. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). – М.: Наука, 1972. – 176 с.
10. Продан Е.А. Неорганическая топохимия. – Мн.: Наука и техника, 1986. – 240 с.

11. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1989. – 111 с.
12. Копілевич В.А. Синтез та термічні перетворення індивідуальних і азотмісних 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.
13. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М.: Мир, 1964. – 300 с.
14. Нахмансон М.С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материалов рентгено-дифракционными и спектральными методами. – Л.: Машиностроение, 1990. – 357 с.
15. 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.
16. Bellami L.J., Oven A.J. A simple relationship between the infrared stretching frequencies and the hydrogen bond distances in crystals // Spectrochim. Acta. – 1969. – A25, №2. P. 329–333.

References

1. Kanazava, T. (1998). Inorganic phosphate materials. Kyiv: Naukova dumka, 298 (in Ukraine).
2. Kopeikin, V.A., Petrov, A.P., Rashkovan, I.L. (1976). Materials based on metallophosphates. – Moscow: Chemistry, 195 (in Russia).
3. Kopilevych, V.A. (2007). Phosphates divalent metal as promising materials of modern technology and production. I. Practical use of the structure and physical properties of phosphates (state of affairs) // Agricultural science and education. – 8(5–6), 38–47.
4. Pechkovskii, V.V., Shchegrov, L.N., Shulman, A.S. (1969). The study of the products of thermal dehydration monosubstituted magnesium and calcium orthophosphate. Journal of Inorganic Chemistry. 14 (1), 53–58.
5. Shchegrov, L.N. (1987). Divalent metal phosphates. Kyiv: Naukova dumka, 216 (in Ukraine).
6. Constant, Z.A., Dindune, A.P. (1987). Divalent metal phosphates. - Riga: Zinatne, 371 (in Latvia).
7. Lepilina, R.G., Smirnov, N.M. (1984). The thermograms of inorganic phosphate compounds. Leningrad: Nauka, 334, (in Russia).
8. Makatun, V.N. (1985). Chemistry, inorganic hydrates. Minsk: Nauka i tekhnika, 246 (in Belarus).
9. Karjakin, A.V, Kriventsova, G.A. (1972). Condition of water in the organic and inorganic compounds (in the infrared absorption spectra). Moscow: Nauka, 176 (in Russia).
10. Prodan, E.A. (1986). Inorganic topochemistry. Minsk: Nauka i tekhnika, 240 (in Belarus).
11. Logvinenko, V.A, Paulik, F., Paulik, J. (1989). Thermogravimetry quasi-equilibrium in modern inorganic chemistry. Novosibirsk: Nauka, 111 (in Russia).
12. Kopilevych, V.A. (1994). Synthesis and thermal transformation of individual and nitrogen-containing phosphates of manganese (II), cobalt (II), copper (II), zinc. Kyiv, 605.
13. Lawson, K. (1964). Infrared absorption spectra of inorganic compounds. Moscow: Mir, 300 (in Russia).
14. Nakhmanson, M.S, Feklichev, V.G. (1990). Diagnosis material composition rentgeno- diffraction and spectroscopic methods. Leningrad: Mashinostroehie, 357 (in Russia).
15. Kopilevych, V.A., Voitenko, L.V., Abarbarchuk, L.M., Panchuk, T.K. (2001). Thermal dehydration phosphate as a way of obtaining new materials. Agricultural science and education, 2(3–4), 19–24.
16. Bellami, L.J., Oven, A.J. (1969). A simple relationship between the infrared stretching frequencies and the hydrogen bond distances in crystals. Spectrochim. Acta, A25 (2), 329–333.

SUMMARY

V. Kopilevych. Thermolysis of the hydrated transition divalent metal monophosphates // Biological Resources and Nature Management. – 2016. – 8, №3–4. – P. 29–34.

It was made an assessment of water contribution in structure formation of the transition divalent metal crystalhydrate phosphates and was determined a role of different structural water types in thermolysis process of the Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn and Cd hydrated phosphates with formation of anhydrous neutral salts.

АННОТАЦІЯ

Копілевич В.А. Термоліз гідратованих монофосфатів перехідних двувалентних металів // Біоресурси і природопольовання. – 2016. – 8, №3–4. – С. 29–34.

Дана оцінка вклада води в формуванні структури кристаллогідратів фосфатів d-металів і ролі різних видів структурної H₂O в процесі термолізу гідратованих фосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd з утворенням безводних середніх солей.