

УДК 546.185:543.226

*В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко, Н.М. Прокопчук, Д.А. Савченко, Л.М. Абарбарчук***ТЕРМОЛІЗ ГІДРАТОВАНИХ МОНОФОСФАТІВ ПЕРЕХІДНИХ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ****Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ**

Термічна дегідратація – важлива стадія технології фосфатних матеріалів, тому дані про механізм видалення води потрібні для оцінювання термостабільності, можливості виділення проміжних сполук з корисними властивостями. Для оцінювання механізму термолізу гідратів у якості основного критерію пропонується розглядати енергію зв'язування двох типів молекул води: 1) зовнішньосферних, які утворюють до чотирьох Н-зв'язків, проте не є донорами електронів для іона d-металу; 2) координованих, що утворюють донорно-акцепторні зв'язки з іонами d-металу. Заміщаючи частину аквалігандів на аміак у координаційній сфері іона d-металу, можна дослідити перерозподіл електронної густини комплексоутворювача, зміну енергії Н-зв'язків та їх конфігурації. Для цього виконано оцінювання внеску води в утворення структури аква- та акваамінофосфатів d-металів. Перетворення структури в процесі термолізу гідратованих та акваамінофосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Cd вивчено методами хімічного аналізу, паперової хроматографії, ІЧ спектроскопії, РФА. Встановлено, що формування структури визначається двома основними наступними чинниками: 1) взаємодією поліедрів MO_5 з тетраедрами PO_4 у складі фосфатів, що містять зовнішньосферну воду, зв'язану лише з аніоном, та в безводних фосфатах; 2) взаємодією поліедрів MO_5 або MO_6 з тетраедрами PO_4 та H_2O в кристалогідратах, що містять акваліганди або аква- і аміногрупи.

Ключові слова: дегідратація, фосфати, фосфати d-металів, енергія Н-зв'язків, термоліз.

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 і набуття окремими формами фосфатів таких специфічних особливостей, як індивідуальність складу та структури, забарвлення, дисперсність, каталітична активність, протонна провідність тощо.

Хоч загальні принципи процесів дегідратації фосфатів дивалентних металів інтенсивно вивчалися протягом останніх 50 років [4–6], на сьогодні актуальними для хімічної технології матеріалів сучасної техніки залишаються такі питання дослідження термолізу фосфатів дво-

валентних металів:

– вибір нових фосфатних сполук для одержання термічним шляхом матеріалів заданого складу та властивостей;

– встановлення кількісних стехіометричних показників, що характеризують процеси поліконденсації та деструкції фосфат-аніонів при нагріванні та зміну структури продуктів термолізу.

Тому метою цієї роботи було оцінювання вкладу води в процесі одержання індивідуальних монофосфатів d-металів шляхом термолізу їх аква- та акваамінокомплексів. Така спрямованість досліджень зумовлена відомим фактом активної участі молекул води у формуванні структури кристалогідратів [7,8].

Експериментальна частина

Методика визначення змісту хімічних перетворень, що відбуваються під час термолізу фосфатів, включала виконання диференційно-термічного аналізу на приладі Q-1500D при їх

нагріванні на повітрі зі швидкістю 2,5–3,0 град·хв⁻¹ у платинових циліндричних тиглях з кришкою до характерних точок ДТА- і ТГ-кривих. Відібрані зразки проміжних і кінцевих продуктів термолізу досліджували методами хімічного аналізу, кількісної паперової хроматографії [4], ІЧ спектроскопії на Spесord-75IR [9], рентгенофазового аналізу за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 (CuK_α та FeK_α випромінювання, трубка БСВ-24) [10].

Результати та обговорення

Стан молекул води в кристалогідратах характеризується геометричними, динамічними і енергетичними характеристиками, за якими можна передбачати хімічні властивості гідратів. При обговоренні хімічних властивостей гідратів доцільно у якості головного критерію розглядати зміну енергетичних параметрів молекули води і відповідно її реакційну здатність у випадку зміни оточення і характеру взаємодії. У першому наближенні можна розглянути взаємодію кисню води з електроноакцепторними 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) на стан молекули води в гідратованих солях [7,8].

Стосовно кристалогідратів фосфатів d-металів, стан молекул води в сполуках за характером взаємодії кисню води з іонами d-металів та H⁺ з фосфат-аніоном можна розділити на дві групи: 1) некоординований стан (I), де молекула води може утворювати до чотирьох Н-зв'язків (E_{I'} і E_{I''}), а неподілені пари іону кисню не приймають участі у формуванні електронної оболонки іона-комплексоутворювача; йому відповідає вода у зовнішній сфері комплексної сполуки (рис. 1,а); 2) координований стан (II), де кисень води взаємодіє з іоном d-металу за донорно-акцепторним механізмом; йому відповідають власне аквакомплекси (рис. 1,б).

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

На нашу думку, більш глибоке розуміння суті взаємодії (II) в ланцюгу M²⁺–OH₂–PO₄ дає система, коли частина координованих молекул води заміщено або доповнено іншими лігандами, близькими за донорними властивостями

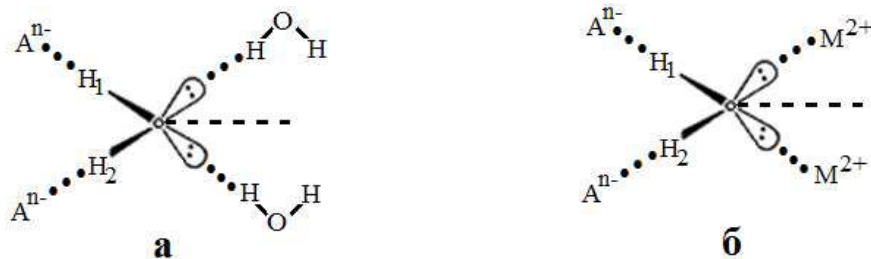


Рис. 1. Схеми зв'язування молекули води в кристалогідратах: а – вода в зовнішній сфері акоординованих гідратів (I); б – вода в аквакомплексах (II)

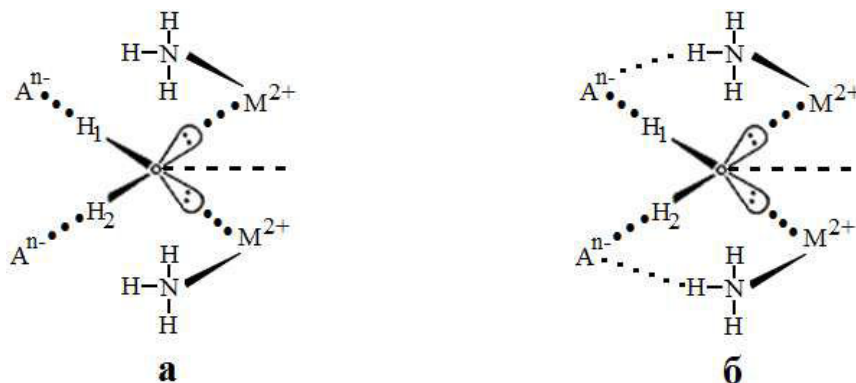
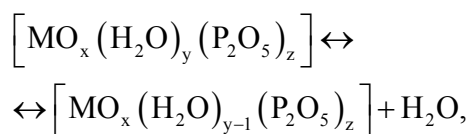


Рис. 2. Гіпотетичні схеми зв'язків в акваамінофосфатах: а – молекул води і аміаку, координованих іонами d-металів; б – молекул води і аміаку в координаційній сфері

(наприклад, NH_3 [11]) в акваамінофосфатах d-металів (рис. 2).

Оскільки термічний аналіз базується на лінійному законі нагрівання, а процес термічної дисоціації розглядається як оборотна реакція [12,13]:



то одержані за його допомогою дані про температурні інтервали термічної дисоціації будуть залежати як від природи речовини, парціально-го тиску водяної пари в реакторі, так і від швидкості нагрівання. Так, склад продуктів дегідратації фосфатів при їх нагріванні в динамічних умовах з невеликою швидкістю та в негерметичному реакторі має наблизитися до рівноважного складу проміжних сполук, які утворюються на окремих стадіях процесу зневоднення. Вплив H_2O на цей процес можна оцінити за даними ІЧ-спектроскопії.

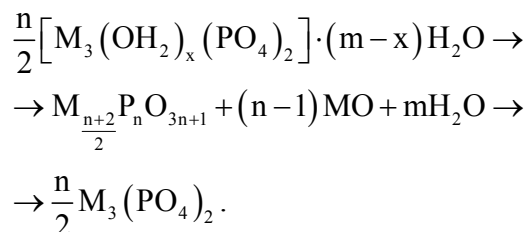
Дані літератури та запити науки, техніки і виробництва [1–2,4,5,11,14] свідчать, що найбільш поширеними процесами термічних перетворень за участю фосфатів є такі, що супроводжуються при їх зневодненні або конденсацією аніона з утворенням дифосфатів і поліфосфатів (X), або їх деструкцією з утворенням сумішей окремих сполук (Y). Значною мірою процеси X і Y залежать від глибини реакції внутрішньомолекулярного гідролізу, зумовленого енергією Н-зв'язків в координаційній сфері фосфату [4].

Приклад реалізації комплексу досліджень із вивчення процесів, які відбуваються при нагріванні аква- чи акваамінофосфатів двовалентних d-металів, наведено на рис. 3. Як модель обрано акваамінофосфат нікелю(II), емпірична формула якого $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$. Зразок нагрівали на повітрі в динамічному режимі зі швидкістю 3 град·хв⁻¹ в діапазоні 16–850°C до припинення втрати маси зразком (рис. 3,а). Після одержання кривої ДТА було визначено характеристичні точки термічних ефектів. Після цього наважку вихідного зразка нагрівали до температур, указаних на рис. 3,а, швидко охолоджували, виконували хімічний аналіз, визначали склад аніонної компоненти, знімали ІЧ-спектр (рис. 3,б) і виконували рентгенофазовий аналіз (рис. 3,в).

Термоліз гідратованих монофосфатів Со(II),

Ni(II), Cu(II), Zn і Cd

Базова реакція, що описує процеси термічних перетворень гідратованих монофосфатів d-металів [4]:



У результаті виконаних досліджень встановлено основні температурні інтервали термолізу $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, склад проміжних і кінцевих продуктів зневоднення кристалогідратів. За даними ІЧ-спектроскопії розраховано енергії збурюючих водневих зв'язків H_2O при 100–150°C, що відповідає початку її видалення із координаційної сфери (табл. 1).

Встановлено, що в ряду гідратованих фосфатів Со(II), Ni(II), Cu(II), Zn, і Cd вода із зовнішньої сфери видалається в інтервалі 70–220°C. Підтвердженням цього є відсутність конденсації фосфат-аніона в цьому діапазоні температур, а також виражений квазіізотермічний характер першої стадії зневоднення.

Енергію водневого зв'язку між молекулами H_2O і фосфат-аніоном в цьому випадку характеризує величина зміщення частоти асиметричних валентних коливань ОН-груп від $\nu_0 = 3600 \text{ см}^{-1}$, яка відповідає частоті коливань ізольованого зв'язку [8]. Розрахунки свідчать, що енергія цього типу водневих зв'язків (E_1' і E_1'') відносно невелика і коливається в межах 8,7–12,4 кДж/моль. Однак, якщо оцінювати енергію окремого Н-зв'язку у кристалогідраті за Беллами [15], то їх загальна кількість в розрахунку на молекулу речовини складає 10–15. Із зовнішньої сфери високогідратованих фосфатів на першому етапі зневоднення видалається 2–3 молекули H_2O на молекулу кристалогідрату, що при чотирьох можливих Н-зв'язках (E_1' і E_1'') кожної молекули води (рис. 1) разом складає 8–12.

Енергія Н-зв'язків координуваних молекул води (E_{II}' і E_{II}'') у 2–4 рази більша порівняно з водою зовнішньої сфери. Так, в кристалогідратах фосфатів Со(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 протона від води

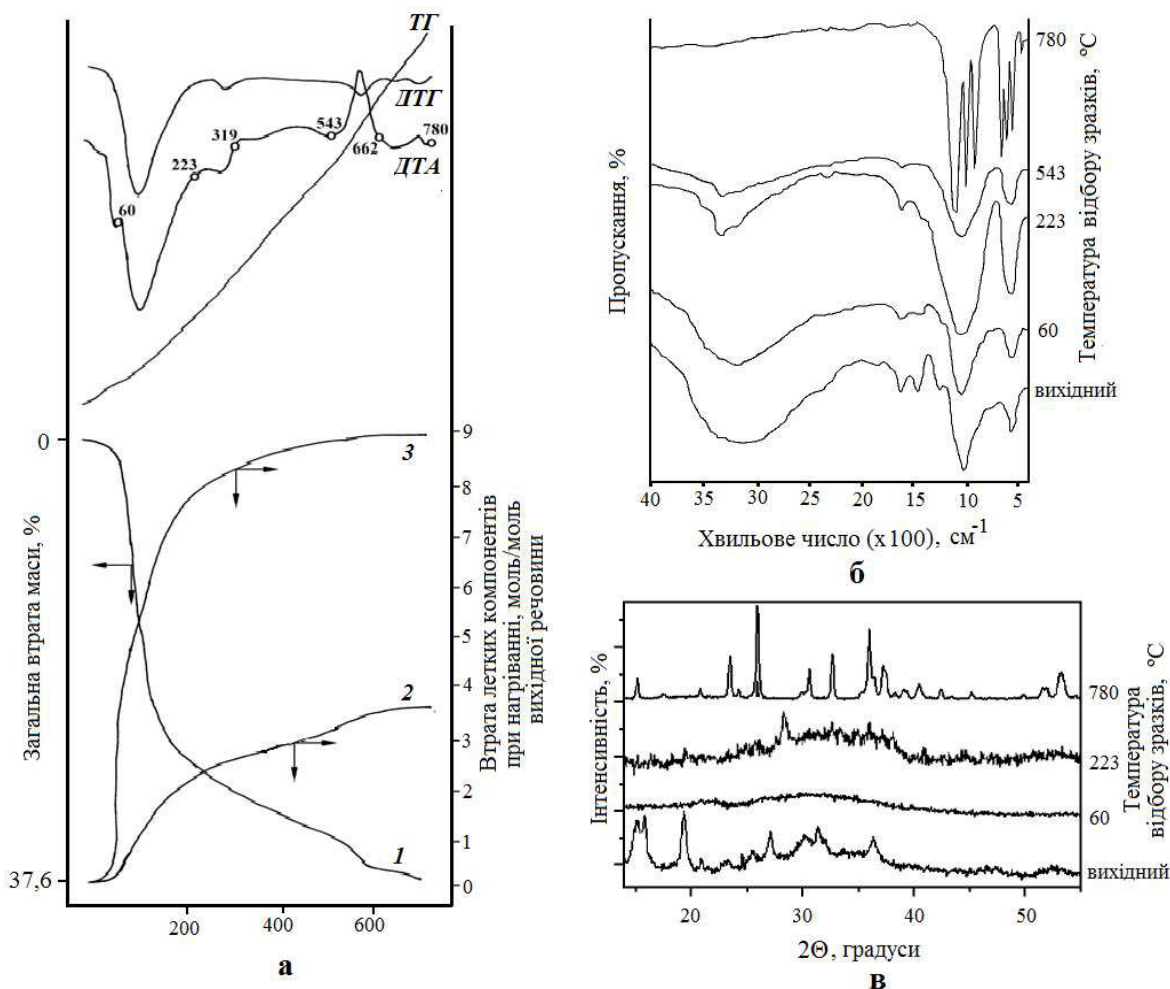
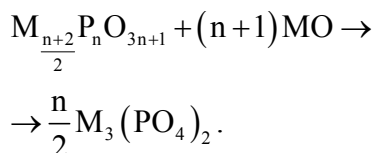


Рис. 3. Комплекс досліджень термолізу акваамінофосфату нікелю(II): а – ТГ/ДТГ/ДТА криві нагрівання, знаком \circ показано точки відбору зразків; 1 – крива загальної втрати маси, %; 2 – втрата NH_3 ; 3 – втрата H_2O ; б – ІЧ-спектри вихідного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$ та продуктів його нагрівання; в – рентгенограми вихідного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$ та продуктів його нагрівання [11]

до фосфат-аніона за механізмом, близьким до донорно-акцепторного. При цьому формуються кислі фосфатні квазігрупування, які при нагріванні конденсуються з утворенням дифосфат- або поліфосфат-іонів (табл. 1). Одночасно група OH води, координована d-металом, утворює фрагмент $\text{M}\dots\text{OH}^+$, який з підвищенням температури розкладається: $2\text{M}\dots\text{OH}^+ \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O}$. У таких системах після досягнення певного температурного бар'єру (як правило, $\sim 700^\circ\text{C}$), відбувається зворотний процес кристалізації монофосфатів Co(II) , Ni(II) , Cu(II) :



Підтвердженням цього є поява екзотермічних ефектів на кривих ДТА фосфатів Co(II) , Ni(II) , Cu(II) при 595 , 790 і 645°C , відповідно.

У процесі дегідратації аквафосфатів Zn і Cd конденсації фосфат-аніонів не виявлено, що пояснюється їх проміжним характером зв'язування води в них між координаційними і акординаційними гідратами, де водневі зв'язки формуються між молекулою H_2O зовнішньої сфери і координованими молекулами води (рис. 4,а) або фосфат-аніоном внутрішньої сфери (рис. 4,б). При цьому, судячи із форми кривих ДТА фосфатів Zn і Cd , дегідратація супроводжується лише ендотермічними ефектами аж до повного зневоднення кристалогідратів з утворенням одnofазних $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

Таблиця 1

Характеристика процесів дегідратації кристалогідратів монофосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd

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

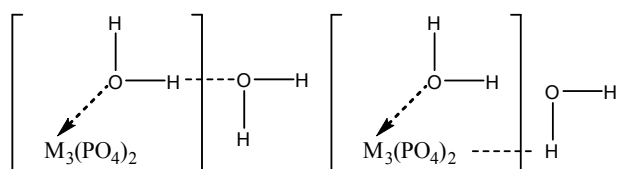
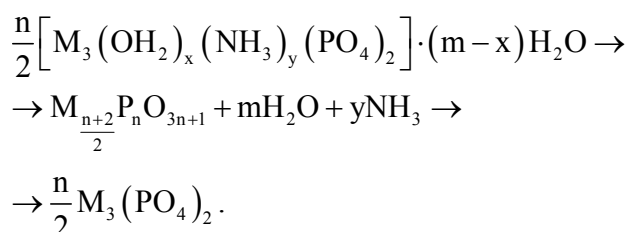


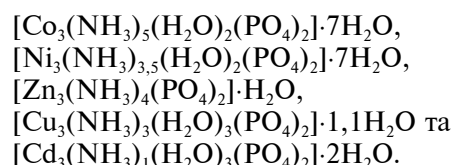
Рис. 4. Структура кристалогідратів фосфатів Zn і Cd:
а – водневі зв'язки між асоординованою та координованою водою; б – водневі зв'язки за участю фосфат-аніона

Термоліз аквамінофосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd

Базова реакція для вивчення термічних перетворень структури фосфату в аквамінофосфатах d-металів має вигляд:



В табл. 2 наведено результати диференційно-термічного та ІЧ-спектроскопічного аналізу аквамінофосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd складу



Віднесення води до внутрішньої та зовнішньої координаційної сфери синтезованих сполук узгоджується із величинами температурних діапазонів стадій термолізу і початком конденсації фосфат-аніона.

Шляхом порівняння ІЧ-спектрів аквафосфатів (табл. 1) і аквамінофосфатів (табл. 2) для останніх виділено характерні частоти коливань координованих молекул води, за якими розраховано енергії збурюючих водневих зв'язків води при температурах (~200⁰C) початку її видалення з координаційної сфери. Енергія Н-зв'язків координованої d-металом молекули води коли-

Таблиця 2

Характеристика процесів дегідратації акваамінофосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd

Гідратовані фосфати	Температура основних стадій термолізу фосфатів	Кількість видалених моль води на моль речовини	Кількість видалених моль аміаку на моль речовини	Частка конденсованих фосфатів	Характерні частоти коливань Н–О–Н в ІЧ-спектрі, см ⁻¹	Енергія Н-зв'язків кДж/моль
[Co ₃ (NH ₃) ₅ (H ₂ O) ₂ (PO ₄) ₂]·7H ₂ O	~200 ⁰ C	7,0	3,0	–	ν ₃ – 3330	E _{II} '=27,2
	305 ⁰ C	8,0	4,0	P ₂ O ₇ ⁴⁻ (13%)	2ν ₂ – 3210	E _{II} ''=46,9
	475 ⁰ C	8,5	4,5	P ₂ O ₇ ⁴⁻ (9%)	ν ₁ – 3060	
	720 ⁰ C	9,0	5,0	–	ν ₂ – 16150	
[Ni ₃ (NH ₃) _{3,5} (H ₂ O) ₂ (PO ₄) ₂]·7H ₂ O	215 ⁰ C	7,0	2,0	–	ν ₃ – 3440	E _{II} '=19,9
	320 ⁰ C	8,0	2,5	P ₂ O ₇ ⁴⁻ (33%)	2ν ₂ – 3250	E _{II} ''=36,6
	660 ⁰ C	9,0	3,5	P ₂ O ₇ ⁴⁻ (25%)	ν ₁ – 3180	
	780 ⁰ C			–	ν ₂ – 1620	
[Cu ₃ (NH ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ (PO ₄) ₂]·1,1H ₂ O	103 ⁰ C	1,1	–	–	ν ₃ – 3480	E _{II} '=16,5
	170 ⁰ C	2,8	0,7	–	2ν ₂ – 3220	E _{II} ''=36,2
	270 ⁰ C	3,7	1,4	P ₂ O ₇ ⁴⁻ (14%)	ν ₁ – 3180	
	355 ⁰ C	3,7	2,6	P ₂ O ₇ ⁴⁻ (20%)	ν ₂ – 1600	
	645 ⁰ C	3,9	3,0	P ₂ O ₇ ⁴⁻ (сліди)		
[Zn ₃ (NH ₃) ₄ (PO ₄) ₂]·H ₂ O	230 ⁰ C	0,8	2,0	–	ν ₃ – 3330	E _I '=28,5
	300 ⁰ C	1,0	3,0	–	2ν ₂ – 3260	E _I ''=34,0
	500 ⁰ C		4,0	–	ν ₁ – 3200	
					ν ₂ – 1635	
[Cd ₃ (NH ₃) ₁ (H ₂ O) ₃ (PO ₄) ₂]·2H ₂ O	150 ⁰ C	1,5	–	–	ν ₃ – 3440	E _{II} '=19,9
	210 ⁰ C	2,0	0,1	P ₂ O ₇ ⁴⁻ (14%)	2ν ₂ – 3310	E _{II} ''=35,9
	260 ⁰ C	3,0	0,7	P ₂ O ₇ ⁴⁻ (27%)	ν ₁ – 3190	
	600 ⁰ C	4,0	1,0	–	ν ₂ – 1650	

вається для E_{II}' в межах від 16,5 до 27,2 кДж/моль, а для E_{II}'' – від 35,9 до 46,9 кДж/моль. Однак більш важливим для реалізації процесу перенесення протона до фосфат-аніона з формуванням квазігруповань кислих фосфатів є різниця енергій зв'язування двох атомів водню молекули води (E_{II}' – E_{II}''), яка у цьому випадку складає 16,0...19,7 кДж/моль. Саме за таких умов спостерігається конденсація монофосфату до дифосфату. Відносно [Zn₃(NH₃)₄(PO₄)₂]·H₂O різниця енергій Н-зв'язків води з фосфат-аніоном (E_I'=28,5 і E_I''=35,9 кДж/моль) виявляється недостатньою для конденсації останнього. Причиною може бути не лише завершена d¹⁰ – електронна конфігурація йону Zn²⁺, а й конкуренція між аміаком і водою за місце у внутрішній сфері сполуки.

Зневоднення кристалогідратів фосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd призводить до суттєвих змін їх структури (табл. 3). Відносно кристалогідратів фосфатів Co(II), Ni(II) і Cu(II), що містять лише координовану воду, це меншою

мірою проявляється у вигляді зміни форми кристалів, а переважно через значне зменшення величини трансляцій тривимірної періодичності атомної структури і, як результат, зменшення об'єму елементарної комірки у 2–8 разів. Зневоднення кристалогідратів фосфатів Zn і Cd, де вода заходиться у зовнішній сфері (сфері впливу аніона), навпаки, супроводжується зміною сингонії кристалів з ромбічної на моноклінну, проте параметри кристалічної решітки і об'єм елементарної комірки при цьому зменшуються незначно.

Отже, термоліз акваамінофосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd призводить до прогнозованих змін структури кристалів (табл. 3), подібних тим, що спостерігалися при дегідратації аквафосфатів.

Висновки

Порівняльний аналіз одержаних термохімічних і кристалохімічних перетворень в процесах термолізу аква- і акваамінофосфатів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn і Cd свідчить про два визна-

Таблиця 3

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

Сполука	Сингонія	a, нм	b, нм	c, нм	α , град	β , град	γ , град	V, нм ³
Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Моноклінна	1,033	2,676	1,205		63,35		2,978
[Co ₃ (NH ₃) ₅ (H ₂ O) ₂ (PO ₄) ₂]·7H ₂ O	Моноклінна	1,111	1,509	0,818		92,52		1,371
Co ₃ (PO ₄) ₂	Моноклінна	0,755	0,837	0,507		94,0		0,320
Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Моноклінна	0,995	1,322	0,464		104,8		0,589
[Ni ₃ (NH ₃) _{3,5} (H ₂ O) ₂ (PO ₄) ₂]·7H ₂ O	Моноклінна	0,737	0,824	1,502		96,41		0,906
Ni ₃ (PO ₄) ₂	Моноклінна	0,583	0,470	1,010		91,0		0,277
Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·2,2H ₂ O	Моноклінна	1,303	2,005	0,553		94,97		1,441
[Cu ₃ (NH ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ (PO ₄) ₂]·1,1H ₂ O	Ромбічна	1,541	1,352	1,129				2,354
Cu ₃ (PO ₄) ₂	Триклінна	0,485	0,528	0,618	72,36	86,89	68,59	0,140
Cd ₃ (PO ₄) ₂ ·5H ₂ O	Ромбічна	0,499	0,586	0,897				0,263
[Cd ₃ (NH ₃) ₁ (H ₂ O) ₃ (PO ₄) ₂]·2H ₂ O	Ромбічна	1,719	0,581	0,508				0,507
Cd ₃ (PO ₄) ₂	Моноклінна	0,673	0,820	0,453		107,3		0,250
Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Ромбічна	1,003	1,661	0,460				0,767
[Zn ₃ (NH ₃) ₄ (PO ₄) ₂]·H ₂ O	Моноклінна	0,979	1,824	0,451		90,30		0,805
Zn ₃ (PO ₄) ₂	Моноклінна	0,814	0,563	1,504		105,1		0,665

чальних фактори формування структури і, відповідно, властивостей кристалічних монофосфатів d-металів:

– структура на основі взаємодії поліедрів MO₅ або MO₆ з тетраедрами PO₄, характерна для фосфатів d-металів, які містять лише зовнішньосферну воду, зв'язану з аніоном, та для безводних фосфатів;

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Phosphates* – advances in research and application / General editor Acton A.Q. – Atlanta: ScholarlyEditions, 2013. – 374 p.
2. *Metal phosphate-supported Pt catalysts for CO oxidation* / X. Qian, H. Qin, T. Meng et al. // *Materials*. – 2014. – Vol.7. – No. 12. – P.8105-8130.
3. *Копілевич В.А.* Фосфати дивалентних металів як перспективні матеріали сучасної техніки та виробництва. I. Практичне використання структури та фізичних властивостей фосфатів (стан питання) // *Аграрна наука і освіта*. – 2007. – Т.8. – № 5-6. – С.38-47.
4. *Щегров Л.Н.* Фосфаты двухвалентных металлов. – К.: Наук. думка, 1987. – 216 с.
5. *Integrated biomaterials science* / Editor: R. Barbucci. – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2002. – 588 p.
6. *Tiwari A., Raj B.* Reactions and mechanisms in thermal analysis of advanced materials. – Beverly: Scrivener Publishing LLC, 2015. – 592 p.
7. *Макадун В.Н.* Химия неорганических гидратов. – Минск: Наука и техника, 1985. – 246 с.
8. *de Jager Henk-Jan, Prinsloo L.C.* The dehydration of phosphates by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy // *Thermochim. Acta*. – 2001. – Vol. 376. – P.187-196.
9. *Nakamoto K.* Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B. Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry, 6th edition. – New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 2009. – 424 p.
10. *Нахмансон М.С., Фекличев В.Г.* Диагностика состава материалов рентгено-дифракционными и спектральными методами. – Л.: Машиностроение, 1990. – 357 с.
11. *Thermal behavior of the synthesized nickel(II) aqua ammine orthophosphate* / Prokopchuk N.M., Kopilevich V.A., Voitenko L.V. // *Біоресурси і природокористування*. – 2015. – Vol.7. – No. 3-4. – P.22-27.
12. *Thermally highly stable amorphous zinc phosphate intermediates during the formation of zinc phosphate hydrate* / Bach S., Celinski V.R., Dietzsch M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol.137. – No. 6. – P.2285-2294.
13. *Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 2. Applications to inorganic and miscellaneous materials* / Editors: Brown M.E., Gallagher P.K. – Amsterdam: Elsevier B.V., 2003. – 905 p.
14. *Термічна дегідратація фосфатів як спосіб одержання нових матеріалів* / Копілевич В.А., Войтенко Л.В., Абарбарчук Л.М. та ін. // *Аграрна наука і освіта*. – 2001. – Т.2. – № 3-4. – С.19-24.
15. *Grabowski S.* Hydrogen bonding – new insights. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. – 520 p.

Надійшла до редакції 07.09.2017

THE THERMOLYSIS OF HYDRATED MONOPHOSPHATES OF DIVALENT TRANSITION METAL

V.A. Kopilevich, L.V. Voitenko, N.M. Prokopchuk, D.A. Savchenko, L.M. Abarbarchuk

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Thermolysis is an important stage of the phosphates processing. Therefore the data on water removing are essential to assess the thermal stability of phosphates and to isolate useful intermediates. It is proposed to consider the following energetic parameters of two types of water molecules as a main criterion of the description of hydrates thermolysis: (i) non-coordinated water molecules, forming to four H-bonds, but not being electron donor of d-metal ion; and (ii) coordinated water molecules, forming donor-acceptor bonds with d-metal ions. When replacing some aqua ligands by ammonia in d-metal coordination sphere, it is possible to estimate the redistribution of electron density in complexing agent, the change in H-bonds energy, and their configuration. Based on this background, the water contribution to the formation of d-metal aqua- and aqua ammine phosphates structure is estimated. To study the influence of structural water types on thermolysis of hydrated and aqua ammine phosphates of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, and Cd, chemical analysis, paper chromatography, IR spectroscopy, and X-ray diffraction were used. The formation of the structure is determined by two main parameters as follows: (i) the interaction of MO_5 polyhedrons with PO_4 tetrahedrons in waterless phosphates and in phosphates containing outer-sphere water bonded only with anion; and (ii) the interaction of MO_5 or MO_6 polyhedrons with PO_4 tetrahedrons and H_2O in crystallohydrates containing aqua- or aqua/ammine ligands.

Keywords: dehydration; phosphates; d-metal phosphates; H-bonding energy; thermolysis.

REFERENCES

1. Acton A.Q., *Phosphates – advances in research and application*. ScholarlyEditions, Atlanta, 2013. 374 p.
2. Qian X., Qin H., Meng T., Lin Y., Ma Z. Metal phosphate-supported Pt catalysts for CO oxidation. *Materials*, 2014, vol. 7, pp. 8105-8130.
3. Kopilevich V.A. Fosfaty dvovalentnykh metaliv yak perspektyvni materialy suchasnoyi tekhniki ta vyrobnytstva [Phosphates of divalent metals as promising materials of the up-to-date technique and production]. *Agrarna Nauka i Osvita*, 2007, vol. 8, no. 5-6, pp. 38-47. (in Ukrainian).
4. Shchegrov L.N., *Fosfaty dvukhvalentnykh metallov* [Phosphates of divalent metals]. Naukova Dumka, Kiev, 1987. 216 p. (in Russian).
5. Barbucci R., *Integrated biomaterials science* (Editor:). Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002. 588 p.
6. Tiwari A., Raj B., *Reactions and mechanisms in thermal analysis of advanced materials*. Scrivener Publishing LLC, 2015. 592 p.
7. Makatun V.N., *Khimiya neorganicheskikh gidratov* [Chemistry of inorganic hydrates]. Nauka i Tekhnika, Minsk, 1985. 246 p. (in Russian).
8. de Jager H.-J., Prinsloo L.C. The dehydration of phosphates by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy. *Thermochimica Acta*, 2001, vol. 376, pp. 187-196.
9. Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part B. Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 2009. 424 p.
10. Nakhmanson M.S., Feklichev V.G., *Diagnostika sostava materialov rentgeno-difraktsionnymi i spektral'nymi metodami* [Diagnostics of materials composition by X-ray diffraction and spectroscopic methods]. Mashinostroenie Publishers, Leningrad, 1990. 357 p. (in Russian).
11. Prokopchuk N.M., Kopilevich V.A., Voitenko L.V. Thermal behavior of the synthesized nickel(II) aqua ammine orthophosphate. *Bioresursy i Pryrodokorystuvannia*, 2015, vol. 7, no. 3-4, pp. 22-27.
12. Bach S., Celinski V.R., Dietzsch M., Panthofer M., Bienert R., Emmerling F., Schmedt auf der Gunne J., Tremel W. Thermally highly stable amorphous zinc phosphate intermediates during the formation of zinc phosphate hydrate. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, vol. 137, pp. 2285-2294.
13. Brown M.E., Gallagher P.K., *Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 2. Applications to inorganic and miscellaneous materials*. Elsevier, Amsterdam, 2003. 905 p.
14. Kopilevich V.A., Voitenko L.V., Abarbarchuk L.M., Panchuk T.K. *Termichna dehidratatsiya fosfativ yak sposib oderzhann'ya novykh materialiv* [Thermal dehydration of phosphates as a method to prepare new materials]. *Agrarna Nauka i Osvita*, 2001, vol. 2, no. 3-4, pp. 19-24. (in Ukrainian).
15. Grabowski S., *Hydrogen bonding – new insights*. Springer, 2006. 520 p.