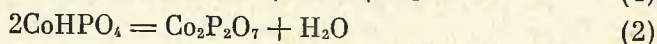
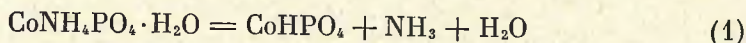


УДК 661.635:661.873

Л. Н. ЩЕГРОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. Г. РЯДЧЕНКО,
Р. Я. МЕЛЬНИКОВАО ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ АММОНИЙНОГО ФОСФАТА
КОБАЛЬТА (II)

С использованием методов ДТА, ТГ, ИК-спектроскопии и бумажной хроматографии изучен химизм процесса термического разложения $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I). Установлено, что на промежуточных стадиях разложения I в составе твердой фазы появляются полифосфаты и закись кобальта. Образование $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ происходит как непосредственно из аммонийного фосфата кобальта, так и при последующем взаимодействии ранее образовавшихся полифосфатов с закисью кобальта.

Термическое разложение аммонийных фосфатов кобальта изучали в работах [1—3]. Авторы [1] считают, что при нагревании $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сначала «выделяется кристаллизационная вода, затем аммиак и, наконец, конституционная вода». Напротив, в работах [2, 3] показано, что при термическом разложении $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вода и аммиак выделяются одновременно:



Однако здесь же авторы [2, 3] указывают, что они не считают доказанным факт образования только по уравнению (2) кристаллического $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, являющегося в то же самое время, по их мнению, единственным конечным продуктом термического разложения $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Очень лаконично упоминается при этом о существовании в составе образующейся промежуточной аморфной фазы — смеси фосфатов (орто-, пиро- и триполифосфата), превращающихся в пирофосфат кобальта. Следует особо отметить, что природа образования этих фосфатов, условия их совместного существования и последующего превращения в пирофосфат кобальта авторами [2, 3] совершенно не рассматриваются.

Определение химизма процесса разложения $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и явилось целью данного экспериментального исследования. В настоящей работе использовали $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученный непрерывным способом при взаимодействии нагретых до 70—90°С растворов CoSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (30% -ный избыток последнего против стехиометрического). Химический анализ полученного продукта показал, что отношение $\text{Co} : \text{NH}_4 : \text{PO}_4 = 1 : 0,992 : 0,991$.

Процесс разложения $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучали, применяя методику [4], с использованием дериватографа. (Скорость нагрева образца 8,5 град/мин, навеска 780 мг). Эксперимент проводили, помещая навеску в накрытый никелевой фольгой кварцевый тигель.

Нерастворимые в воде твердые продукты термического разложения $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переводили в раствор с помощью Н-катионита «Дауэкс» 50В × 12 [5]. Образовавшуюся смесь полифосфорных кислот разделяли методом восходящей бумажной хроматографии [6].

На спектрометре ИКС-14А были записаны инфракрасные спектры $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и продуктов его разложения. Образцы прессовали в виде таблеток с КВг. Концентрация образца — 0,3% по весу.

Дериватограмма исходного $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характеризуется наличием четырех эндотермических эффектов с минимумами при 255, 360, 415 и 460°С (рис. 1). Экзотермический эффект кристаллизации $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ накладывается на четвертый эндотермический эффект и частично перекрывает его. О количественной стороне выделения воды и аммиака в области каждого эндотермического эффекта можно судить из кривых 1, 2 (рис. 1), полученных разделением суммарной кривой ТГ.

Согласно рис. 1, $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не разлагается при нагревании до 170°С. Его ИК-спектр (рис. 3, кривая 1) соответствует приведенному в литературе [7]. В области валентных колебаний NH - и OH -групп наблюдается интенсивная полоса поглощения с хорошо выраженными максимумами при 3359, 3218, 2984, 2894, 2766 см^{-1} . Согласно таблице, однозначно отнести указанные частоты к колебаниям NH - или OH -групп затруднительно, так как частоты их валентных колебаний (2700—3250 и 2700—3700 см^{-1} соответственно) перекрываются [9].

Более четко такое разделение можно провести в области деформационных колебаний NH - и OH -групп. Так, полоса 1669 см^{-1} относится к деформационному колебанию воды ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) [8, 12]. В интервале 1400—1500 см^{-1} имеются две интенсивные четкие полосы с максимумами 1471 и 1432 см^{-1} , которые подтверждают наличие в исходном аммонийном фосфате кобальта группы NH_4^+ [7, 9, 10], в то время как для координированной группы NH_3 частоты деформационных колебаний лежат в интервале 1230—1352 см^{-1} [11]. Частота с максимумом 784 см^{-1} относится к маятниковому колебанию координированной воды [12]. Полосы поглощения с максимумами 938, 1045, 1100 см^{-1} , а также 560 и 620 см^{-1} принадлежат, как указано в таблице, соответственно к валентным и деформационным колебаниям иона PO_4^{3-} [7, 10, 13].

Данные рис. 1 свидетельствуют о том, что первый эндотермический эффект в области 170—310°С обусловлен, в основном, потерей воды (1,00 моль H_2O и 0,15 моля NH_3), а в продукте разложения, полученном при 310°С, обнаруживаются следы пирофосфата кобальта (рис. 2). Появление $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ можно объяснить выделением из $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ менее одного моля кристаллизационной воды, а из образовавшегося CoNH_4PO_4 —

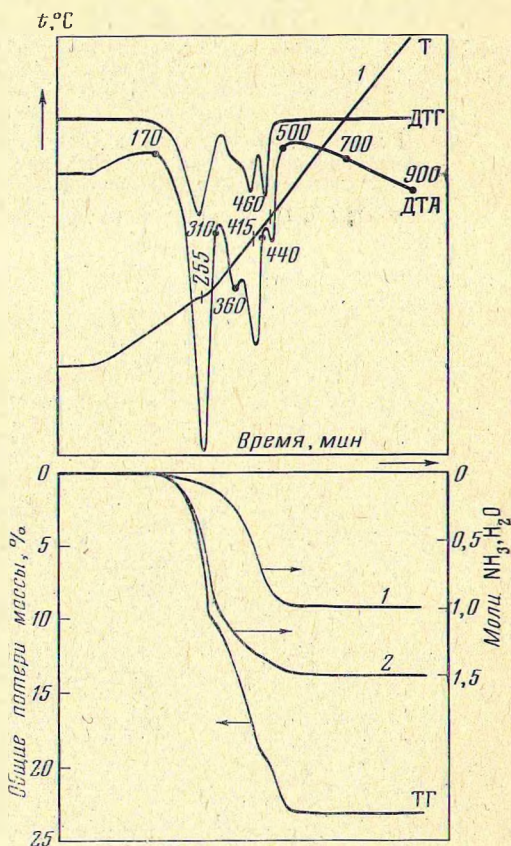


Рис. 1. Дериватограмма $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Т — температура нагрева образца (простая запись температуры). ДТА — дифференциальная запись температуры (на кривой нанесены точки отбора проб). ТГ — общие потери массы образца, %; ДТГ — производная изменения массы. 1, 2 — кривые выделения NH_3 и H_2O из образца соответственно (в молях)

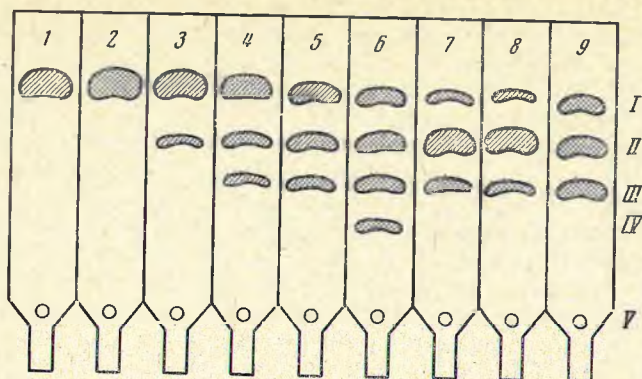


Рис. 2. Хроматограммы: исходного $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его разложения при температурах ($^{\circ}\text{C}$): 170—2, 310—3, 360—4, 440—5, 500—6, 700—7, 900—8; эталон—9; I, II, III, IV, V—орто-, триполи-, тетраполифосфат и старт соответственно.

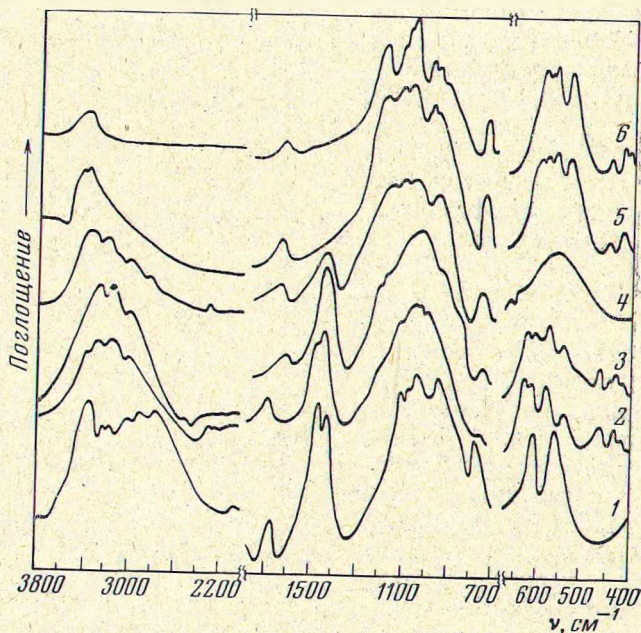
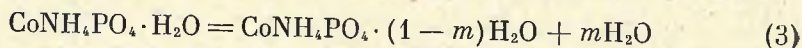
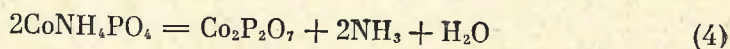


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его разложения ($^{\circ}\text{C}$): 310—2; 360—3; 440—4; 500—5; 900—6

некоторого количества конституционной воды и аммиака. Очевидно, процесс разложения $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит не по уравнениям (1,2), а по схеме:



где $m < 1$ моля H_2O



Хорошим подтверждением такой схемы процесса служат данные ИК-спектров. В спектре образца, потерявшего в интервале 170—310 $^{\circ}\text{C}$ один моль воды, практически отсутствует полоса, соответствующая маятниковым колебаниям кристаллизационной воды (частота 784 cm^{-1}) и уменьшается интенсивность полосы, соответствующей деформационным колебаниям воды, с ее одновременным смещением в коротковолновую

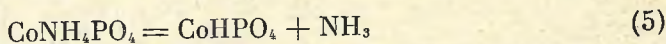
Частоты в ИК-спектрах поглощения $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и продуктов его разложения

Исходный	Частоты (см^{-1}) и интенсивности полос					Отнесение частот
	310° С	360° С	440° С	500° С	900° С	
3359 } 3218 } 2984 } 2894 } 2861 } 2766 }	3415 } 3315 } 3175 } 3014 }	3315 } 3188 } 3018 }	3394 * } 3246 } 3211 } 3052 } 2861 }	3400 ср. *	3393 сл. *	} $\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{NH}}$
1669 с. 1471 } 1432 }	2293 сл. 1700 сл. 1468 } 1447 }	2293 сл. 1632 сл. * 1466 } 1437 } 1426 пл. 1201 } 1168 }	2321 сл. 1633 сл. * 1438 ср.	1635 сл. * 1438 пл.	1640 сл. *	
1100 } 1079 } 1045 }	1113 } 1042 } 1025 }	1150 с.	1193 с.	1193 с.	1193 с.	} ν_{AsPO_3}
967 } 938 }	1010 } 982 }	1031 с.	1093 } 1043 }	1118 } 1076 }	1111 } 1089 } 1064 }	
784 с.	745 сл.	931 с. 748 ср.	937 с. 748 с. 661 } 647 }	983 } 968 }	983 } 960 } 917 пл. 736 с.	} $\nu_{\text{AsPO}_3}(\text{P}_2\text{O}_5)$ } $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ } ν_{sPO_3}
620 } 560 }	624 } 615 } 581 } 545 }	625 } 612 } 580 } 548 }	560 }	596 } 590 } 582 } 566 } 534 }	595 } 587 } 567 } 535 }	
	465 } 432 } 425 пл.	467 } 469 } 420 пл.		444 } 419 }	445 } 420 } 412 пл.	} $\nu_{\text{C=O}}$

* Полосы соответствуют, по всей вероятности, гигроскопической влаге, сорбированной обожженным образом или внесенной с КВг в процессе приготовления таблеток.

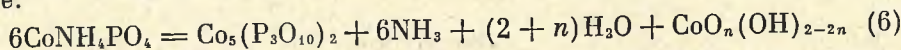
область (рис. 3, кривые 1, 2). В то же время в спектре этого образца (как и в спектрах образцов, отожженных вплоть до 360° С) хорошо просматриваются полосы в области 1430—1470 см^{-1} , соответствующие группе NH_4^+ .

Следует, однако, отметить, что данные ИК-спектроскопии не позволяют однозначно судить о возможности разложения CoNH_4PO_4 по уравнению:



Так, на спектре образца, полученного при 310° С, обнаруживается в области 2290 см^{-1} полоса поглощения слабой интенсивности, которую можно приписать валентным колебаниям гидроксильных групп.

Второй эндотермический эффект (интервал 310—360° С) характеризуется удалением из образца 0,22 моля воды и 0,15 моля аммиака и появлением, согласно рис. 2, триполифосфата кобальта, по-видимому, по схеме:



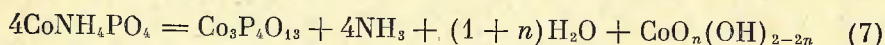
где $n = 0 \div 1$.

В спектре образца, полученного при 360° С, увеличивается, в частности, интенсивность полосы в области 750 см^{-1} , характеризующей пиро-

фосфат кобальта [14]. Область валентных колебаний фосфатных групп ($1000-1100\text{ см}^{-1}$) становится диффузной и уширяется в сторону высоких частот, что является косвенным свидетельством присутствия в образце конденсированных фосфатов. Появление полосы при 430 см^{-1} можно отнести, согласно [15, 16], к валентным колебаниям CoO .

Эндотермический эффект с минимумом 415°C характеризуется удалением 0,48 моля NH_3 и 0,19 моля воды. При этом образования более сложных форм полифосфатов не обнаружено.

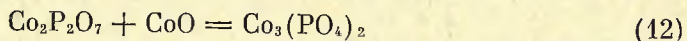
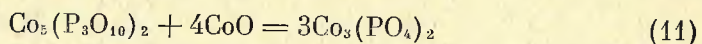
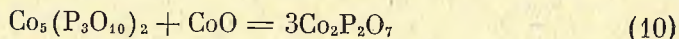
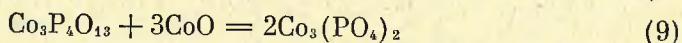
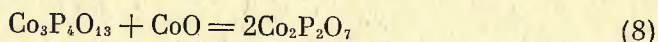
Последний эндотермический эффект с минимумом при 460°C характеризуется выделением 0,08 молей воды и 0,19 моля аммиака и образованием тетраполифосфата кобальта, по-видимому, по схеме:



где $n = 0 \div 1$.

Следует отметить, что, по данным рентгенофазового анализа, этот эффект является суммарным эффектом эндотермического процесса (выделение из образца NH_3 и H_2O) и экзотермического процесса (превращение аморфного $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в кристаллический).

По мере последующего нагрева образца до 900°C происходящее с ним упрощение его вещественного состава можно объяснить следующими реакциями, не сопровождающимися на кривой ДТА заметными тепловыми эффектами [17]:



Согласно уравнениям (9), (11) и (12), часть CoO расходуется на побочные реакции взаимодействия с $\text{Co}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ и $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с образованием $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Поэтому полного превращения $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ в $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ не происходит, и ожоженный образец наряду с $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ содержит побочные продукты $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Количественная оценка вещественного состава конечного продукта, полученного нагреванием $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 900°C , позволила заключить, что содержание в нем пирофосфата составляет около 73%, ортофосфата — 13% и триполифосфата кобальта — 14%, в то время как валовый состав этого продукта отвечает, по данным химического анализа, брутто-формуле $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Путем измерения с помощью планиметра площадей пиков, образуемых кривой ДТА, по способу [18] была произведена сравнительная оценка суммарной теплоты процесса разложения $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (интервал температур $443-803^\circ\text{K}$) и теплоты обратимого полиморфного превращения $\beta\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($568-573^\circ\text{K}$), отчетливо видимо на кривой охлаждения образца.

Первая величина составила $144 \pm 15\text{ ккал/моль}$, вторая $1,7 \pm 0,2\text{ ккал/моль}$. Эталонном сравнения служила площадь пика кривой ДТА, полученная в идентичных условиях термоанализа при переходе β - в α -модификацию химически чистого Na_2MoO_4 .

Литература

1. L. Erdey, G. Liptay, S. Gal, F. Paulik. Period. Polytechnica, 5, 245 (1964).
2. J. J. Etienne, A. Boulle. Compt. rend., C260, 3977 (1965).
3. J. J. Etienne, A. Boulle. Compt. rend., C264, 1593 (1967).

4. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко. Докл. АН СССР, 184, 391 (1969).
5. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба. Изв. АН БССР. Сер. хим., п., № 4, 58 (1968).
6. E. Karl-Kroupa. *Analyt. Chem.*, 28, 1091 (1956).
7. J. Fraissard, J. H. Etienne. *Bull. Soc. chim. France*, № 4, 1756 (1968).
8. Г. В. Юхневич. *Успехи химии*, 32, 1410 (1963).
9. Л. Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М., ИЛ, 1963, стр. 491.
10. Ю. Я. Харитонов, Н. Н. Чудинова, И. В. Тананаев. *Ж. неорганич. материалы*, 1, 525 (1965).
11. К. Накамото. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. М., «Мир», 1966, стр. 200.
12. В. М. Вдовенко. *Спектроскопические методы в химии комплексных соединений*. М.—Л., «Химия», 1964, стр. 187.
13. И. В. Рискин, Т. В. Каминская. *Ж. прикл. химии*, 40, 19 (1967).
14. A. Hezel, S. D. Ross. *Spectrochim. acta*, 23A, 1583 (1967).
15. A. Hezel, S. D. Ross. *Spectrochim. acta*, 24A, 131 (1968).
16. Е. Д. Дзюба, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова. *Ж. прикл. спектроскопии*, 12, 893 (1970).
17. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба. Докл. АН БССР, 13, 607 (1969).
18. Л. Г. Берг. *Введение в термографию*, М., «Наука», 1969.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
27 ноября 1970 г.