

УДК 661.635

Л. Н. ЩЕГРОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. С. ЕЩЕНКО

### О ПРОЦЕССЕ И ПРОДУКТАХ ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Особенности дегидратации наиболее распространенного кристаллогидрата трехзамещенного ортофосфата кобальта— $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ —недостаточно изучены [1]. Согласно данным работы [2], термическое обезвоживание  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  происходит в одну стадию с выделением в газовую фазу 8 молекул воды.

В данной работе  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  синтезировали при помощи обменной реакции между растворами  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  с предосторожностями, исключающими возможность образования примеси  $\text{CoHPO}_4$  [1].

Термический анализ  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  осуществляли при помощи дериватографа системы Паулик [3]. Термографирование образца весом 0,15—0,25 г проводили со скоростями нагрева в интервале 1,3—2,5 град/мин. Эталон ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и образец помещали в накрытые крышками платиновые тигли.

Для характеристики отдельных стадий процесса дегидратации нагрев  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  прекращали, образец быстро охлаждали и определяли его состав. Перевод труднорастворимых в воде продуктов дегидратации ортофосфата кобальта в растворимое состояние (для определения их состава методом восходящей бумажной хроматографии [4]) осуществляли путем ионного обмена на Н-катионите Дауэкс-50 [5].

В данной работе при помощи метода инфракрасной спектроскопии с использованием спектрофотометра UR-20 установлено различие в энергиях водородной связи молекул воды, входящей в состав кристаллогидрата эмпирической формулы  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Оценку величин энергий водородной связи производили на основании существующей пропорциональности между энергией водородной связи и смещением частоты валентных колебаний О—Н-молекул воды в низкочастотную область [6, 7]. Согласно представлениям о кристаллогидратах, как об одном из классов комплексных соединений [8], наименьшая величина экспериментально определенной энергии водородной связи (14 кдж/моль) приписана связям между внешнесферными гидратными оболочками аквокомплексов ортофосфата кобальта, а большие величины энергий водородной связи (34 и 42 кдж/моль) следует отнести к Н-связям воды, входящей во внутреннюю координационную сферу, с внешнесферной водой и ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  [9].

Ход кривых ДТА и ДТГ дериватограммы (рис. 1) указывает на наличие одного большого эндотермического эффекта в области температур 125—220°, который состоит из четырех накладывающихся друг на друга эндоэффектов с минимумами при 160, 180, 200 и 220°. Уменьшение веса образца (рис. 1 кр. ТГ) свидетельствует о том, что в области каждого из трех эндоэффектов удаляется соответственно 1,02; 1,95 и

0,85 молей  $\text{H}_2\text{O}$ . Суммарные потери веса составляют при этом около 4 молей  $\text{H}_2\text{O}$ . При удалении следующих 2 молей воды (экспериментально определено 2,12 моля) эндозэффект более глубокий (минимум при  $220^\circ$ ). Последние 2 моля воды удаляются в довольно широком интервале температур ( $220\text{--}545^\circ$ ) без заметного на кривой ДТА эндозэффекта. Момент окончания удаления этих 2 молекул воды совпадает

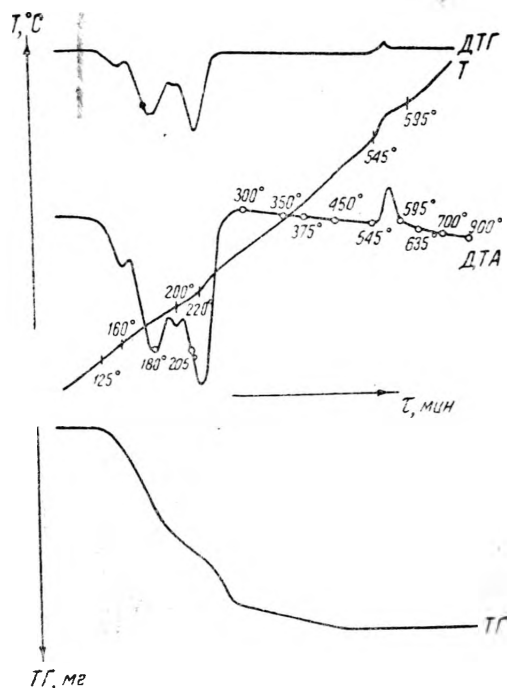
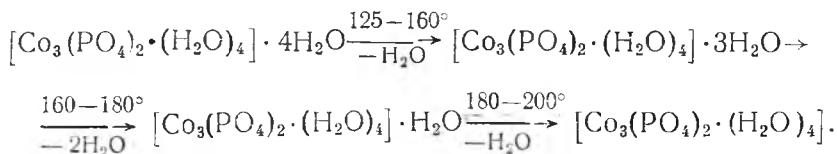


Рис. 1. Дериватограмма  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ :

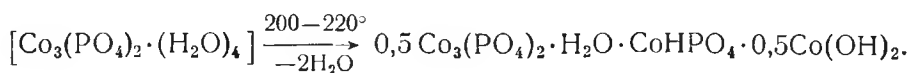
T — температура нагрева образца (простая термопара),  $^\circ\text{C}$ ; ДТА — дифференциальная термопара; TG — потери веса, мг; DTG — производная изменения веса. Точки на кривой ДТА соответствуют прекращению нагрева образца с его последующим быстрым охлаждением и определением состава (скорость нагрева  $1,3 \text{ град/мин}$ ).

с началом экзотермического эффекта (рис. 1), который, по данным рентгенофазового анализа, обусловлен кристаллизацией аморфного  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ .

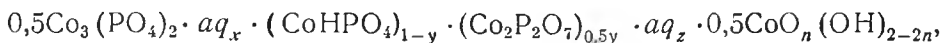
Первую стадию дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , связанную с удалением 4 молекул воды, можно представить как конечный результат следующих превращений:



Во второй стадии дегидратации удаляются 2 молекулы воды и происходит глубокая перестройка структуры твердой фазы. В первом приближении данную стадию дегидратации можно изобразить следующей схемой:



Третья стадия обезвоживания, осуществляемая в интервале 220—545°, связана с дегидратацией образовавшейся твердой фазы. Потери веса при этом соответствуют 2 молям воды. Состав основных компонентов образующейся рентгеноаморфной твердой фазы переменного состава можно выразить формулой



где

$$x + z = 1 \div 0; \quad y = 0 \div 1; \quad n = 0 \div 1.$$

Эта фаза не распадается на отдельные компоненты благодаря наличию в ее составе воды, координированной ионами кобальта. Началом раз-

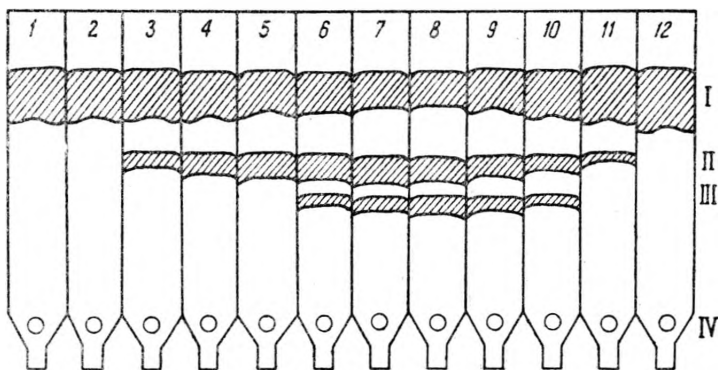
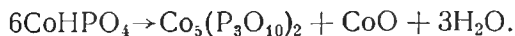


Рис. 2. Хроматограммы исходного  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (1) и продуктов его дегидратации при 180° (2), 205° (3), 300° (4); 350° (5); 375° (6); 450° (7); 545° (8); 595° (9); 635° (10); 700° (11) и 900°C (12).

I, II, III — орто-, пиро-, триполифосфат, соответственно; IV — место нанесения пробы на хроматографическую бумагу (старт).

рушения можно считать момент наступления кристаллизации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ , которая происходит только после окончательного удаления воды при 545° (рис. 1, кр. ТГ).

В составе образца, полученного при 205°, наряду с ортофосфатом обнаруживается небольшое количество пирофосфата кобальта, возрастающее с повышением температуры до 545°. Начиная с 375°, в твердой фазе обнаруживаются следы триполифосфата кобальта, который, вероятно, образуется по схеме



При дальнейшем повышении температуры с 545° (рис. 2) количество  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  уменьшается, что объясняется протеканием реакций



не сопровождающихся заметными на кривой ДТА тепловыми эффектами (возможность взаимодействия  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  была нами доказана экспериментально).

Конечным продуктом дегидратации  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при  $900^\circ$  является безводный кристаллический ортофосфат кобальта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Везер Д. Фосфор и его соединения М., ИЛ, 1 (1962).
2. Тюленева Г. Е. Автореферат канд. дисс., Пермь (1968).
3. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Z. analyt. Chem., 160, 241 (1958).
4. Grunze H., Thilo E. Die Papierchromatographie der Kondensierten Phosphaten, Berlin (1955).
5. Печковский В. В., Щегров Л. Н., Шульман А. С. «Изв. АН КазССР», № 3 (1968).
6. Соколов Н. Д. «Усп. физ. наук», 57, 205 (1955).
7. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. Изд-во «Мир», (1964).
8. Бернал Дж. Д. «Успехи химии», 25, № 5, 643 (1956).
9. Современная химия координационных соединений (под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса), М., ИЛ (1963).

Белорусский  
технологический институт  
имени С. М. Кирова

Поступило  
17. VII 1968 г.

Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко

 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  НИ ДЕГИДРАТЛАШ ПРОЦЕССИ ҲАҚИДА

Мақолада  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ни дегидратлашни синциклаб ўрганиш натижасида бу процесс босқичсимон ўтиши аниқланди. Биринчи босқичда сувнинг 4 та, иккинчисида 2 та молекуласи йўқолади ва қаттиқ фазонинг структураси қайтадан тузилади.

Учинчи босқич  $220\text{--}545^\circ$  интервалда ҳосил бўлган қаттиқ фазони дегидратлаш билан боғлиқ. Бунда реакция маҳсулотларида ишқор сифатида кобальтнинг пирофосфат ва триполифосфатларини учратамиз.  $900^\circ$  гача қизитилганда кобальтнинг кристалл ортофосфати ҳосил бўлади.