

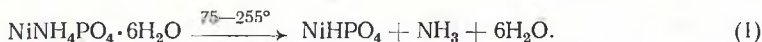
Л. М. ШЧАГРОЎ, У. В. ПЯЧКОЎСКІ, А. Г. РАДЧАНКА

ТЭРМАГРАФІЧНАЕ ДАСЛЕДАВАННЕ АМАНІЙНАГА ФАСФАТУ НІКЕЛЮ (II)

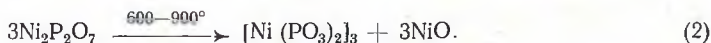
Даследаванне тэрмічнай стойкасці $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ мае цікавасць у сувязі з прымяненнем яго ў многіх абласцях тэхнікі [1—3]. Так, у прыватнасці, аманійныя фасфаты металаў усё шырэй выкарыстоўваюцца ў якасці антыпірэнаў. Робяцца спробы ўвесці іх у пластмасы, смолы і іншыя арганічныя матэрыялы [3].

Між тым $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ адносіцца да ліку малавывучаных злучэнняў. Так, працэс тэрмічнага раскладання $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ апісан толькі ў дзвюх работах [4, 5], якія адрозніваюцца неаднолькавымі данымі.

Згодна з работай [4], першая стадыя гэтага працэсу заканчваецца ўтварэннем NiHPO_4



Наступны нагрэў у інтэрвале 255—600 °C вядзе да ўтварэння $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, які змяшчае сляды трыметафасфату, або лінейнага трыфасфату [4]. Далейшае абпальванне гэтага ўзору да 900° прыводзіць, паводле даных, да перавагі ў канчатковым прадукце трыметафасфату нікелю



Аднак такія даныя не пацвярджаюцца аўтарамі работы [5], якія лічаць, што канчатковым прадуктам тэрмічнага раскладання $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у інтэрвале 700—900 °C з'яўляецца $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Малая вывучанасць уласцівасцей $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і супярэчлівасць звестак аб працэсе яго тэрмічнага раскладання і паслужылі падставай для правядзення дадзенай работы.

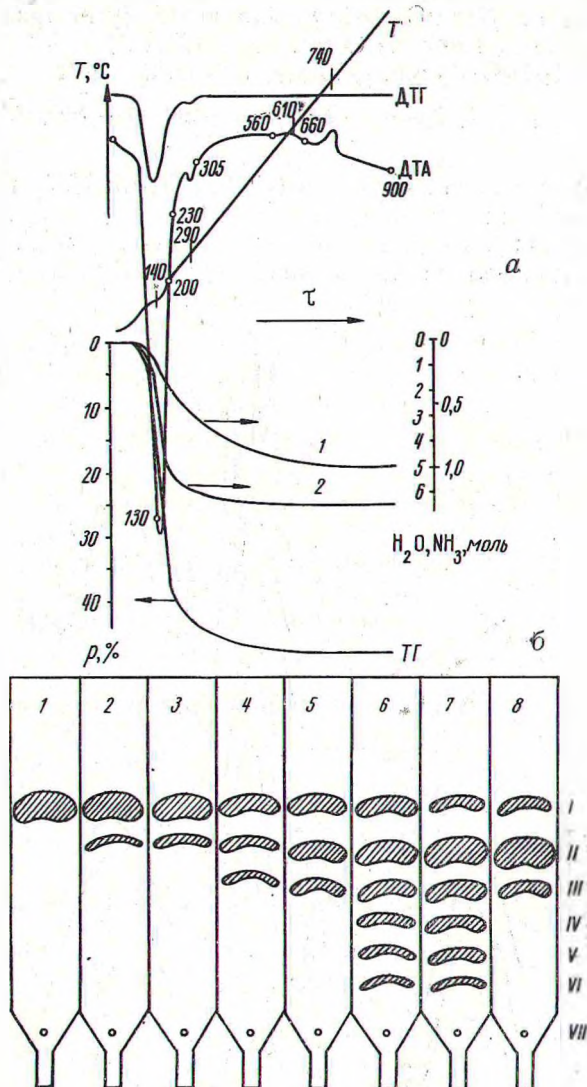
$\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сінтэзавалі пры хатняй тэмпературы бесперапынным спосабам з раствораў NiSO_4 і $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, узятых у стэхіяметрычных суадносінах. Канцэнтрацыя зыходных раствораў — 240—250 г/л. У адмытым і высушаным пры 40 °C прадукце суадносіны $\text{Ni} : \text{NH}_4 : \text{PO}_4$ складалі 1 : 0,991 : 1,019. Міжплоскасныя адлегласці на рэнтгенаграме атрыманага прадукту ўзгадняюцца з вядомымі [5].

Тэрмічны аналіз $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ажыццяўлялі, выкарыстоўваючы метадыкі [6—8]. Эксперымент праводзілі ў кварцавым тыглі, накрытым нікелевай фольгай. Скорасць нагрэву ўзору — 3 град/мін, наважка — 1 г.

Як відаць з рыс. 1, а, $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не раскладаецца пры награванні да 90 °C. Далейшае павышэнне тэмпературы прыводзіць да паяўлення на крывой ДТА глыбокага эндатэрмічнага эфекту з мінімумам пры 140 °C. Гэты эфект характарызуецца выдаленнем вады і аміяку ў інтэрвалах тэмператур: 90—130 °C — 3,44 моль H_2O , 0,25 моль NH_3 ; 130—200 °C —

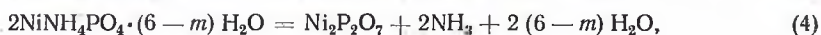
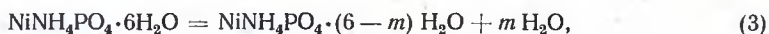
1,97 моль H_2O , 0,18 моль NH_3 ; 200—230 °C—0,31 моль H_2O і 0,02 моль NH_3 (рыс. 1, а, крывыя 1, 2). Крывыя 1, 2 атрыманы падзелам сумарнай крывой ТГ на яе складаючыя.

Атрыманымі эксперыментальнымі данымі ўстаноўлена, што ўтварэнне пірафасфату і трыполіфасфату нікелю пачынаецца раней, чым велічыня памяншэння вагі дасягае значэння, якое адпавядае выдаленню з $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ усёй крышталізацыйнай вады. Так, у складзе цвёрдых прадуктаў тэрмічнага раскладання ўжо пры тэмпературы 130 °C, калі выдаляецца 3,44 моль вады і 0,25 моль аміяку, выяўлены сляды пірафасфату нікелю (рыс. 1, б).



Рыс. 1: а — дэрыватаграма $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Т — прсты запіс тэмпературы, ДТА — дыферэнцыяльны запіс тэмпературы (на крывой нанесены пункты адбору проб), ТГ — агульныя страты вагі ўзору, %, ДТГ — вытворная змянення вагі, 1, 2 — крывыя выдзялення NH_3 і H_2O з узору адпаведна; б — храматаграмы зыходнага $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 1 і прадуктаў яго раскладання пры тэмпературах: 130° — 2, 200 — 3, 230 — 4, 305 — 5, 560 — 6, 660 — 7, 900° — 8; I, II, III, IV, V, VI, VII — орта-, піра-, трыполі-, тэтраполі-, пентаполі-, гексаполіфасфат і старт адпаведна

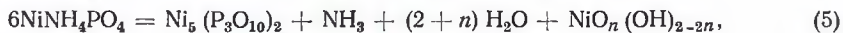
Такім чынам, пры гэтай тэмпературы, акрамя выдалення ў газавую фазу некаторай колькасці крышталізацыйнай вады, адбываецца (побач з выдзяленнем аміяку) частковае выдаленне канстытуцыйнай вады з утварыўшагася $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot (6-m)\text{H}_2\text{O}$. Відаць, працэс раскладання ў інтэрвале тэмператур $90-130^\circ\text{C}$ адбываецца па схемах:



дзе $m \leq 3,44$ моль H_2O .

Паяўленне трыполіфасфату кобальту назіраецца пры 230°C (рыс. 1, б), калі з $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выдаляецца (у інтэрвале тэмператур $130-230^\circ\text{C}$) яшчэ 2,28 моль H_2O і 0,20 моль NH_3 .

Утварэнне $\text{Ni}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ адбываецца, відаць, па схеме



дзе $n=0 \div 1$.

Інфрачырвоны спектр зыходнага $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рыс. 2, крывая 1) у вобласці валентных ваганняў OH - і NH -груп мае вельмі шырокую палосу паглынання з нярка выражанымі максімумамі. Правесці адназначна аднясенне палос да ваганняў H_2O і NH_4^+ немагчыма, паколькі

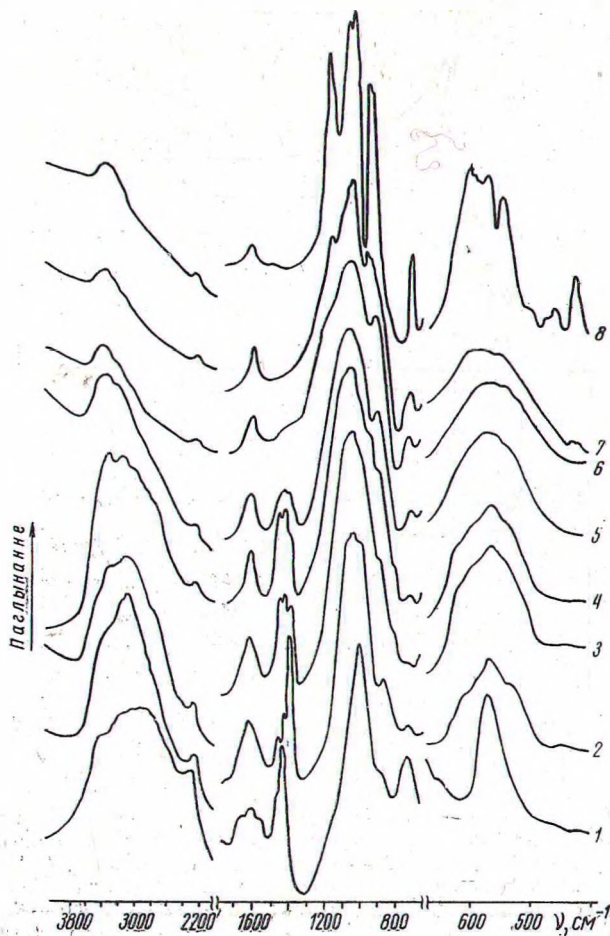


Рис. 2. Інфрачырвоныя спектры паглынання. Абазначэнні 2—8 гл. на рыс. 1, б

частоты іх валентных ваганняў перакрываюцца. Частата 1617 см^{-1} адносіцца да дэфармацыйнага вагання вады ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) [9].

Частковае расшчапленне яе на складаючыя з максімумамі пры 1572 і 1677 см^{-1} можа сведчыць, згодна з [12], аб наяўнасці ў зыходным $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ некалькіх відаў вады, якія валодаюць адрозненнямі ў энергіі сувязі.

Дзве палосы з максімумамі $1440, 1470\text{ см}^{-1}$ сведчаць аб наяўнасці групы NH_4^+ у $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [10, 11]. Частата 746 см^{-1} адносіцца да маятнікавага вагання вады [12]. Палосы паглынання $1018, 885$ і

Міжплоскасныя адлегласці і адносныя інтэнсіўнасці ліній для $\text{Ni}(\text{OH})_2$ знойдзеных на рэнтгенаграме прадукту раскладання $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пры 305°C , і літаратурныя даныя

Эксперыментальныя даныя		Літаратурныя даныя [15] для $\text{Ni}(\text{OH})_2$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
4,55	47	4,60	67
2,59	50	2,70	100
2,33	52	2,33	67
1,74	23	1,75	7
1,56	100	1,56	53
1,50	33	1,48	33
1,342	2	1,348	7
—	—	1,295	7

570 см^{-1} адносяцца адпаведна да валентнага і дэфармацыйнага вагання іона PO_4^{3-} [13].

На ІЧ-спектры прадукту раскладання $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пры 130°C выразна праяўляецца новая палоса паглынання (1404 см^{-1}), якая, згодна з [14], адносіцца да дэфармацыйнага вагання NH_4^+ . На спектры прадукту, атрыманага пры 230°C , на месцы частаты паглынання, якая адносіцца да маятнікавага вагання вады, праяўляецца новая палоса паглынання пры 745 см^{-1} , але якая ўжо характарызуе наяўнасць пірафасфату нікелю.

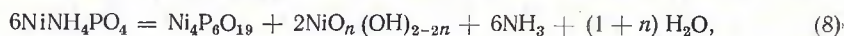
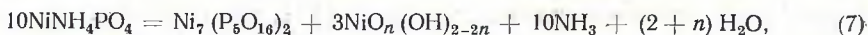
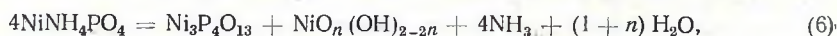
Другі невялікі эндатэрмічны эффект з мінімумам 290°C характарызуецца выдаленнем $0,39\text{ моль H}_2\text{O}$ і $0,17\text{ моль NH}_3$ і значным павелічэннем колькасці $\text{Ni}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$.

Згодна з табліцай, на рэнтгенаграме прамежкавага прадукту раскладання пры 305°C прысутнічаюць лініі, для якіх вылічаны міжплоскасныя адлегласці і адносныя інтэнсіўнасці. Параўнанне эксперыментальных даных з літаратурнымі [15] дазваляе аднесці іх да $\text{Ni}(\text{OH})_2$, якая ўтвараецца пры тэрмічным раскладанні $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Інфрачырвоны спектр гэтага прадукту раскладання характарызуецца значным памяншэннем інтэнсіўнасці палос паглынання, якія адпавядаюць OH^- і NH_4^+ -групам, павелічэннем інтэнсіўнасці палосы паглынання 745 см^{-1} і з'яўленнем частаты 926 см^{-1} (ν_{asPO_4}) пірафасфату нікелю. Даныя ІЧ-спектраскапіі не дазволілі ўстанавіць існаванне індывідуальнага NiHPO_4 як прамежкавага прадукту раскладання $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Далейшае раскладанне зыходнага $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ суправаджаецца выдзяленнем $0,32\text{ моль}$ вады і $0,29\text{ моль}$ аміяку ў інтэрвале тэмператур $305\text{—}560^\circ\text{C}$ без прыкметных цеплавых эфектаў на крывой ДТА. Пры гэтым адбываецца ўтварэнне тэтра-, пента- і гексаполіфасфату нікелю

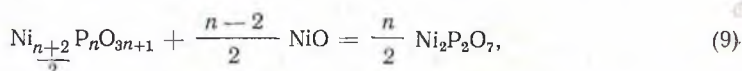
(рис. 1, б), відаць, па схемах, падобных раскладанню $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [16]:



дзе $n=0 \div 1$.

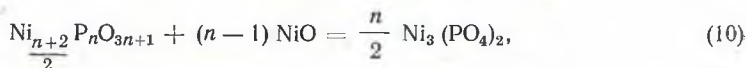
Пры 560°C прадукт раскладання рэнтгенааморфны. Павышэнне тэмпературы да 660°C не прыводзіць да змянення саставу прамежкавага прадукту раскладання (рис. 1, б). Аднак рэнтгенаграма яго сведчыць аб з'яўленні невялікай колькасці крышталічнага $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вельмі расцягнуты экзатэрмічны эффект у вобласці $560\text{--}660^\circ\text{C}$ адпавядае працэсу крышталізацыі $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, які ўтвараецца па ўраўненню (4). Выдаленне апошняй колькасці вады (0,07 моль) і аміяку (0,09 моль) адбываецца пры тэмпературах $560\text{--}690^\circ\text{C}$.

Экзатэрмічны эффект з максімумам 740°C адпавядае інтэнсіўнай крышталізацыі $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, які ўтвараецца, відавочна, у выніку ўзаемадзеяння поліфасфатаў з NiO па схеме



дзе $n \geq 3$.

У рабоце [16] паказана таксама магчымасць наступнага ўзаемадзеяння



дзе $n \geq 2$.

У выніку працякання рэакцыі (10) поўнага ператварэння $\text{Ni}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ у $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ з прычыны недахопу NiO не адбываецца і прадукт раскладання $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пры 900°C змяшчае, згодна з рис. 1, б, акрамя $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, пабочна ўтварыўшыся $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ni}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$. Зрабіць колькасную ацэнку саставу гэтага прадукту немагчыма, паколькі ні паводле метаду [7], ні з дапамогай Na_2S і $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ растварыць яго поўнасю не ўдаецца. Храматаграмы, атрыманыя растварэннем узораў, прагартаваных пры 660°C з Н-катыянітам Дауэкс 50×12 і $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, ідэнтычныя. Растваральнасць з Na_2S значна горш. Пры больш высокіх тэмпературах (770°C і вышэй) растваральнасць прадукту працягвае памяншацца. Згодна з хімічным аналізам, састаў канечнага прадукту раскладання адпавядае брута-формуле $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а яго рэнтгенаграма і інфрачырвоны спектр узгадняюцца з данымі [5, 17], якія характарызуюць пірафасфат нікелю.

Кольцавыя фасфаты у адрозненне ад даных [4] у канчатковым прадукце раскладання $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пры 900°C намі не былі знойдзены.

Літаратура

1. Голынкин Б. А. Бюлл. по обмену опытом в лакок. промышл., № 1, 16, 1952.
2. Беленький Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л., 1960, стр. 727.
3. Лапина Л. М., Усачева Н. И., Кизас А. Ю. Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов и солей. М., 1966, стр. 265.
4. Viltange M. Mikrochim. Acta, 1, 1, 1964.
5. Negro A., Stafferi Z. Gazz. chim. ital., 97, 6, 898, 1967.
6. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Ещенко Л. С. ДАН СССР, 184, 2, 391, 1969.
7. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Дзюба Е. Д. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 4, 1968.

8. Karl-Kroira E. *Analyt. Chem.*, **28**, 7, 1091, 1956.
9. Юхневич Г. В. *Усп. химии*, **32**, 1, 1397, 1963.
10. Fraissard J., Etienne J.-J. *Bull. Soc. Chim.*, **4**, 1756, 1968.
11. Corbridge D. E. C., Lowe E. J. *J. Chem. Soc.*, 493, 1954.
12. Вдовенко В. М. *Спектроскопические методы в химии комплексных соединений*. М.—Л., 1964, стр. 182.
13. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М., 1963, стр. 493.
14. Накамото К. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. М., 1966, стр. 215.
15. Миркин Л. И. *Справочник по рентгеноструктурному анализу*. М., 1961, стр. 520.
16. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Дзюба Е. Д. *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **6**, 2, 276, 1970.
17. Hezel A., Ross S. D. *Spectrochim Acta*, **23A**, 1583, 1967.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
10.XII 1970