

О ХИМИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ  
 $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 

Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Е. Д. Дзюба

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

Пирофосфат двухвалентного кобальта находит применение в качестве катализатора при окислении меркаптанов [1]. Данные об образовании  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  при термическом разложении двузамещенного ортофосфата кобальта в литературе не обнаружены, хотя этот способ получения пирофосфатов других металлов общеизвестен [2].

Целью настоящей работы явилось изучение химизма образования пирофосфата кобальта при дегидратации  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ .

Исходный  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  был получен из основного карбоната кобальта и ортофосфорной кислоты. Во время синтеза поддерживали экспериментально определенное значение  $\text{pH}=3.6$ , чтобы исключить возможность образования примесей среднего и однозамещенного ортофосфатов кобальта.

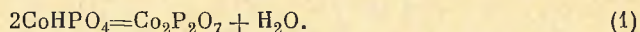
Метод исследования процесса дегидратации и состава образующихся при этом продуктов с применением методов термографии, термогравиметрии, хроматографического и рентгенофазового анализов описан ранее [3, 4].

## Результаты опытов и их обсуждение

Термографическое исследование (см. рисунок, а) показало, что процесс дегидратации  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  состоит из нескольких накладывающихся друг на друга стадий. С помощью метода бумажной хроматографии найдено, что по мере обезвоживания  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  в составе образовавшихся продуктов его дегидратации обнаруживаются полифосфаты кобальта различной степени конденсации. Так, образование пирофосфата кобальта сопровождается на кривых ДТА и ДТТ эндотермическим эффектом с минимумом  $235^\circ$ . Установлено, что уже при выделении в газовую фазу около половины количества исходной кристаллизационной воды по схеме



(где  $m \approx 0.75$  моля  $\text{H}_2\text{O}$ ) наблюдается образование пирофосфата кобальта (см. таблицу), которое, по-видимому, сопровождается потерей образцом части конституционной воды:



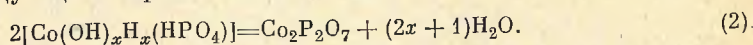
Однако более достоверным объяснением этого факта может явиться различие в энергетическом состоянии кристаллизационной воды, содержащейся в  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . Не исключено, что часть молекул этой воды, находящихся в силовом поле иона кобальта, подвергается протолитической диссоциации на  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , тяготеющие соответственно к катиону и аниону молекулы  $\text{CoHPO}_4$ . Такое предположение применительно к кристаллогидратам сульфатов Mg, Zn, Cu было выдвинуто [5] при объяснении трудности удаления из них части кристаллизационной воды.

На основании этого положения формулу  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  можно представить в виде  $[\text{Co}(\text{OH})_x\text{H}_x(\text{HPO}_4)] \cdot (1.5-x)\text{H}_2\text{O}$ . При его де-

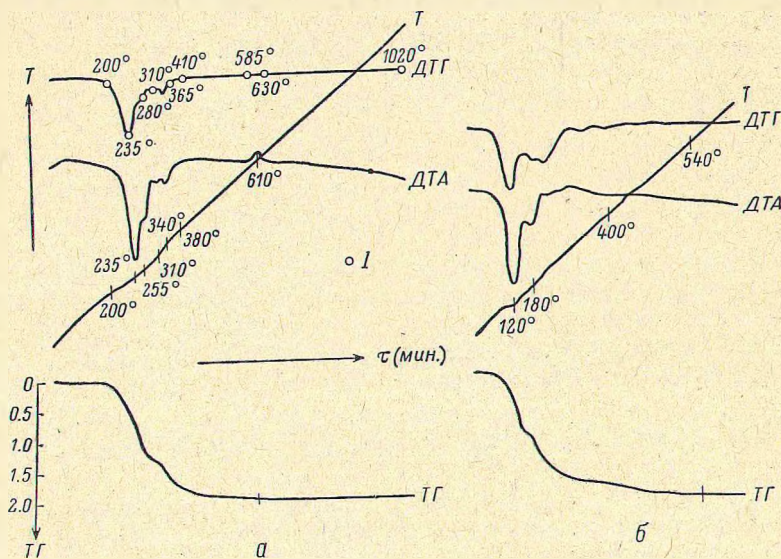
**Состав продуктов дегидратации  
CoHPO<sub>4</sub>·1.5H<sub>2</sub>O (условия термографирования)**

Температура (°C)	Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%) в виде			
	ортофосфата	пирофосфата	триполифосфата	тетраполифосфата
20	39.30	—	—	—
200	39.70	—	—	—
235	36.90	4.15	—	—
280	34.60	7.80	1.30	—
310	28.30	13.60	2.60	—
365	16.90	24.40	3.85	1.61
410	12.30	27.10	4.45	3.16
585	6.50	37.60	3.36	—
630	4.45	41.30	2.54	—
1020	4.42	41.80	2.47	—

гидратации (1.5—*x*) моля H<sub>2</sub>O будет удаляться, очевидно, как кристаллизационная вода, а остальная вода, входящая в структуру молекулы, — как конституционная. За счет межмолекулярного выделения структурной воды происходит поликонденсация, и образование Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> можно представить следующим образом:



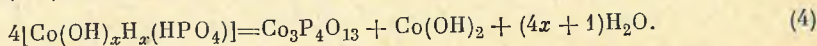
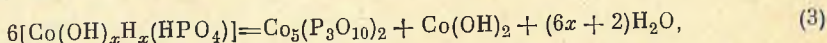
Однако реальный процесс дегидратации исходного образца оказался более сложным. Так, при дальнейшем повышении температуры наряду



Дериватограммы CoHPO<sub>4</sub>·1.5 H<sub>2</sub>O (а) и Co(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (б).

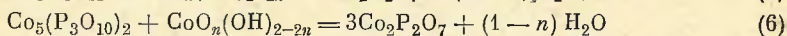
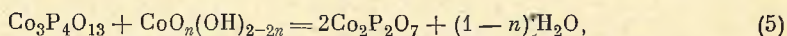
Кривые: Т — температура (°C) нагрева образца (простая запись), ДТА — дифференциальная запись температуры, ТГ — потери веса образца, ДТГ — производная изменения веса (моли H<sub>2</sub>O), I — точки отбора проб.

с Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на промежуточных стадиях обезвоживания были обнаружены триполи- и тетраполифосфат кобальта. Их появление в продуктах дегидратации (см. таблицу) сопровождается на термограмме эндотермическими эффектами с минимумами при температурах 255 и 340° (см. рисунок, а). Образование Co<sub>5</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub> и Co<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> связано, очевидно, с протеканием реакций по схемам



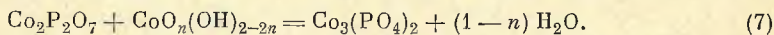
Для выяснения температурной области существования  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и фазы переменного состава  $\text{CoO}_n(\text{OH})_{2-2n}$ , образующейся при ее дегидратации, была снята дериватограмма синтезированной по методу [6]  $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Данные рисунка (б) свидетельствуют о том, что разложение гидроксида кобальта до ее закиси полностью заканчивается при температуре  $540^\circ$ .

Согласно данным таблицы, в интервале температур  $440\text{--}585^\circ$  происходит образование пирофосфата кобальта, объясняемое осуществлением твердофазовых реакций:



( $n=0\text{--}1$ ).

В продуктах дегидратации, полученных при  $585^\circ$ ,  $\text{Co}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  уже не обнаруживается, т. е.  $\text{CoO}_n(\text{OH})_{2-2n}$  взаимодействует в первую очередь с более высококонденсированным фосфатом — тетраполифосфатом. Реакция между  $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  и  $\text{CoO}_n(\text{OH})_{2-2n}$  также имеет место, о чем можно судить по результатам, представленным в таблице. Количественное определение полифосфатов, проведенное по методу [7], показало, что содержание триполифосфата кобальта в продуктах дегидратации  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , полученных до  $440^\circ$ , растет, а затем уменьшается (см. таблицу). Кроме того, в этой области температур в некоторой степени имеет место также взаимодействие  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{CoO}_n(\text{OH})_{2-2n}$  с образованием  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  по уравнению



Об этом может свидетельствовать наличие небольшого количества ортофосфата в конечном продукте дегидратации. Возможность протекания такого взаимодействия была доказана экспериментально. А так как часть  $\text{CoO}_n(\text{OH})_{2-2n}$  вступает в реакцию с  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , то для полного перехода триполифосфата в пирофосфат количества образовавшегося гидроксида кобальта оказывается уже недостаточным. Поэтому конечным продуктом дегидратации  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  при нагревании до  $1020^\circ$  является смесь пирофосфата (основной компонент, 85%) и небольших количеств орто- и триполифосфата (15%).

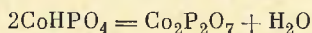
Таким образом, согласно экспериментальным данным, образование  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  осуществляется по двум направлениям: 1) непосредственно из  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  по уравнениям (1) или (2), 2) в результате твердофазовых реакций взаимодействия побочных продуктов дегидратации [ $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$  и  $\text{Co}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$  с  $\text{CoO}_n(\text{OH})_{2-2n}$ ] по уравнениям (5) и (6).

Согласно данным таблицы, при дегидратации  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  65—70% пирофосфата кобальта образуется по первому направлению и 35—30% — по второму.

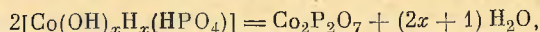
После удаления последних количеств воды наступает процесс интенсивной кристаллизации образовавшегося  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Следует отметить, что кристаллическая фаза пирофосфата кобальта обнаруживается уже на рентгенограмме образца, полученного при  $365^\circ$ . С повышением температуры обезвоживания интенсивность пиков на рентгенограммах увеличивается. И только после удаления последних количеств воды наступает процесс интенсивной кристаллизации  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , который отображается на термограмме в виде экзотермического эффекта с максимумом при  $610^\circ$  (см. рисунок, а). По-видимому, более раннему наступлению процесса интенсивной кристаллизации  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  препятствуют даже небольшие количества воды, координированной ионами кобальта.

#### В ы в о д ы

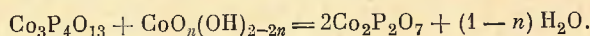
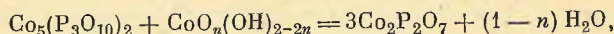
Установлено, что образование пирофосфата кобальта при дегидратации  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  осуществляется по двум направлениям: 1) непосредственно из  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  по уравнениям



или



2) в результате твердофазовых реакций взаимодействия побочных продуктов дегидратации [триполи- и тетраполифосфата кобальта с  $\text{CoO}_n(\text{OH})_{2-2n}$ ] по уравнениям



#### ЛИТЕРАТУРА

[1] I. J. Wallace, A. Schriesheim, H. Harwitz, M. Glaser, *Ind. Eng. Ch., Progress Design. and Developm.*, 3, 3, 237 (1964). — [2] Д. Ван-Везер. Фосфор и его соединения. ИЛ, М., т. 1 (1962). — [3] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский и Л. С. Ещенко, *ЖПХ*, XLIII, 5, 990 (1970). — [4] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, *Изв. АН БССР, Сер. хим. наук*, 4 (1968). — [5] А. Ф. Капустинский, *Минеральное сырье*, 6, 863 (1930). — [6] Н. Г. Ключников. Руководство по неорганическому синтезу. Изд. «Химия», М. (1965). — [7] E. Karl-Kroger, *Anal. Ch.*, 28, 7, 1091 (1956).

Поступило в Редакцию  
5 сентября 1968 г.

№ 3, 1971 г.

УДК 546.32'175 : 542.65

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИТРАТА КАЛИЯ НА ГАБИТУС ЕГО КРИСТАЛЛОВ

*Е. В. Хамский и Н. С. Дзегубский*

Институт химии и технологии редких элементов  
и минерального сырья Кольского филиала АН СССР

Изучение влияния различных факторов на габитус кристаллов имеет существенное значение для решения ряда вопросов химической технологии [1, 2]. Наибольшее внимание до сих пор уделялось влиянию различных примесей [3-5]. Однако, как правило, в указанных исследованиях не учитывалась скорость образования осадка и прочие условия кристаллизации, что значительно снижает их ценность.

В данном сообщении приведены результаты исследования влияния скорости кристаллизации, температуры и примеси азотнокислого свинца на габитус кристаллов нитрата калия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пересыщенные растворы азотнокислого калия готовились термическим методом [6]. В качестве кристаллизатора использовалась стеклянная пробирка. В нее вносились определенные навески нитрата калия и нитрата свинца, которые растворялись в данном количестве дистиллированной воды при температуре 70°. Полученный раствор охлаждался до заданной температуры, становясь пересыщенным. Затем кристаллизатор помещался в термостат, где и происходило образование осадка при перемешивании раствора или без перемешивания. После окончания кристаллизации кристаллы осадка исследовались при помощи микроскопа и фотографировались (см. рисунок). На основании микрофотографий определялась доля кристаллов того или иного габитуса. Поскольку в присутствии нитрата свинца растворимость азотнокислого калия естественно могла измениться, предварительно была определена растворимость нитрата калия в присутствии примеси при различных температурах.