

УДК 546.74'185

Л. Н. ЩЕГРОВ, В. В. ПЕТКОВСКИЙ, Е. Д. ДЗЮБА

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ $Ni_2P_2O_7$
ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ $NiHPO_4 \cdot 2H_2O$

Работы, посвященные изучению дегидратации $NiHPO_4 \cdot 2H_2O$ и состава образующейся при этом твердой фазы, в литературе отсутствуют. Неполные данные, которые имеются в работах [1 — 3], относятся к $NiHPO_4$, образующемуся в виде промежуточной фазы при нагревании $Ni_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ или $NiNH_4PO_4$.

Целью данной работы явилось изучение химизма образования $Ni_2P_2O_7$ при дегидратации $NiHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Образцы $NiHPO_4 \cdot 2H_2O$ получали путем непрерывного смешивания основного карбоната никеля и ортофосфорной кислоты в условиях, исключающих возможность образования одно- и трехзамещенного ортофосфатов никеля. Для этого при синтезе поддерживали экспериментально найденное значение pH среды, равное 3,6. Полученный осадок отмывали безводным ацетоном и высушивали при 60° С.

Термический анализ $NiHPO_4 \cdot 2H_2O$ осуществляли на дериватографе системы «Паулик» по методике, описанной ранее [3]. Скорость нагрева образца составляла 3 град/мин, навеска — 0,7 г. Состав продуктов дегидратации $NiHPO_4 \cdot 2H_2O$ определяли по методу [4]. ИК-Спектры поглощения получены на спектрофотометре ИКС-14А с применением методики прессования образцов с КВг. Концентрация вещества в таблетках — 0,3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

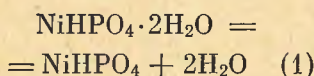
Дериватограмма $NiHPO_4 \cdot 2H_2O$ (рис. 1, а) свидетельствует о сложности процессов, происходящих при его обезвоживании. Так, кривая ДТА характеризуется одним глубоким, сложным эндотермическим эффектом, состоящим, по крайней мере, из трех, накладывающихся друг на друга, эндоэффектов с минимумами в области температур 150, 170 и 240° С и одним небольшим эффектом с минимумом при 420° С. Кроме того, на кривой ДТА отмечаются три экзотермических эффекта с максимумами при 650, 770 и 810° С.

Согласно кривой потери веса, сложный эндотермический эффект (с минимумом при температуре 170° С) связан с удалением 1,9 молей воды. Эндоэффект с минимумом при 420° С сопровождается удалением 0,4 моля H_2O . В интервале температур 450 — 580° С удаляется 0,1 моля H_2O , в области экзотермического эффекта с максимумом 770° С — 0,1 моля H_2O .

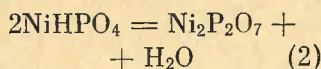
Таким образом, удаление воды при дегидратации $NiHPO_4 \cdot 2H_2O$ происходит в широком интервале температур (70 — 700° С). То обстоятельство, что последние 0,1 моля H_2O удаляются только при 770° С, свидетельствует о прочности связи воды, содержащейся в продуктах дегидратации $NiHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Результаты хроматографического анализа (рис. 1, б) показали, что по мере обезвоживания $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образующихся продуктах дегидратации обнаруживаются линейные полифосфаты различной степени конденсации. Так, на хроматограмме продукта, полученного при 150°C (после удаления из $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5 моля H_2O), регистрируются пирофосфат-ионы, которые образуются раньше, чем полностью удалится кристаллизационная вода.

Возможно, что наряду с удалением кристаллизационной воды из части $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по схеме



происходит удаление и конституционной воды из образовавшегося NiHPO_4 по уравнению



Но более вероятным объяснением образования пирофосфата при удалении 0,5 моля H_2O может быть тот факт, что молекулы кристаллизационной воды находятся в различном энергетическом состоянии. Об этом свидетельствуют и данные ИК-спектроскопии.

Так, в спектре исходного $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, кривая 1) в области частот валентных колебаний ОН-групп имеется полоса поглощения (с нечетко выраженными двумя максимумами в областях 3440 и 3200 см^{-1}), относящаяся к $\nu(\text{OH})$ кристаллизационной воды. Наличие двух максимумов и смещение их в низкочастотную область указывает на существование энергетически различных видов водородной связи [5], присущих так называемой кристаллизационной воде.

В работе [6] указывается, что часть воды в кристаллогидратах под действием силового поля иона может подвергаться протолитической диссоциации на OH^- и H^+ , которые тяготеют соответственно к катиону и аниону. На основании этого положения брутто-формулу $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно записать в виде $[\text{Ni}(\text{OH})_x \cdot \text{H}_x(\text{HPO}_4)] \cdot (2-x)\text{H}_2\text{O}$. В таком соединении $(2-x)$ молей H_2O наименее прочно связаны и будут

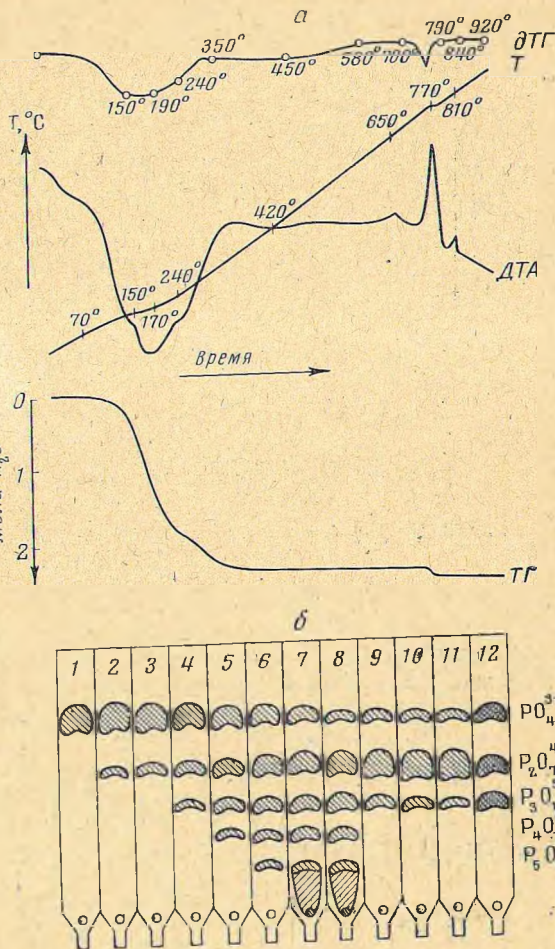


Рис. 1. Дериватограмма $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и хроматограммы продуктов его дегидратации (б)

T — температура нагрева образца (простая запись температуры); ДТА — дифференциальная запись температуры; ТГ — потери веса образца; $\partial T/\partial T$ — производная изменения веса; на кривой $\partial T/\partial T$ нанесены точки отбора проб. Хроматограммы: 1 — исходного $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его дегидратации при температурах ($^\circ\text{C}$): 150 (2), 190 (3), 240 (4), 350 (5), 450 (6), 580 (7), 700 (8), 790 (9), 840 (10), 920 (11), эталон (12)

удаляться как «истинная» кристаллизационная вода. Остальная кристаллизационная вода связана, очевидно, с катионом и анионом более прочно, и ее удаление (паряду с удалением структурной воды) ведет к соответствующей полимеризации фосфатного аниона. В результате этого в продуктах дегидратации $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обнаруживаются пиро-, триполи-, тетраполи-, пентаполи- и более высококонденсированные полифосфаты никеля. Их по-

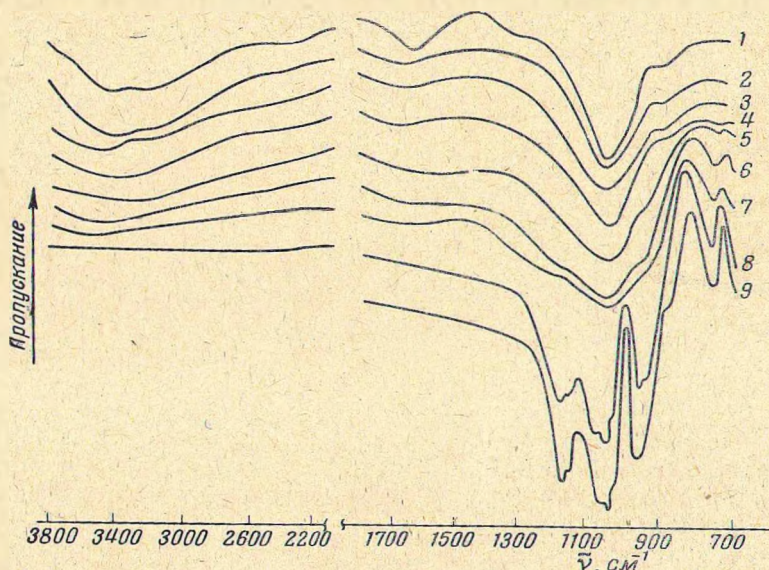
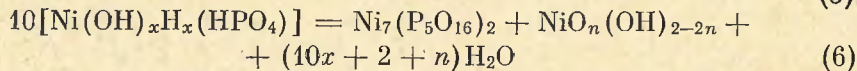
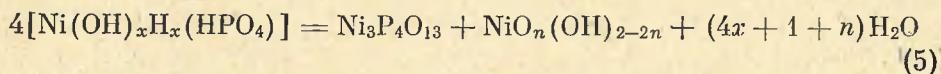
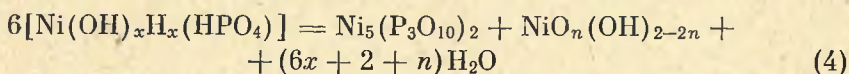
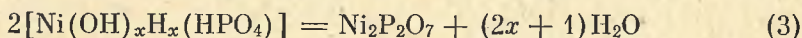


Рис. 2. ИК-Спектры поглощения $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и продуктов его дегидратации при температурах ($^{\circ}\text{C}$)

2 — 150, 3 — 190, 4 — 240, 5 — 350, 6 — 580, 7 — 700, 8 — 790, 9 — 920

явление при термическом обезвоживании $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ схематически можно представить, например, следующим образом



(где $n = 0 - 1$)

Возможно, что на дериватограмме (рис. 1, а) образованию триполифосфата никеля отвечает эндотермический эффект с минимумом при 240°C , что согласуется с результатами хроматографического анализа (рис. 1, б).

Четкого отдельного эффекта, отвечающего образованию тетраполифосфата никеля, на термограмме не отмечено. Он перекрывается, очевидно, эндоэффектами, соответствующими образованию других полифосфатов (пиро-, триполи-). Однако, согласно хроматографическим данным, в образце, полученном при 350°C , регистрируются ионы $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$. Растянутый эндоэффект с минимумом при 420°C связан, по всей вероятности, с образованием пентаполифосфата никеля. Об этом свидетельствует анионный состав продукта, полученного при 450°C (рис. 1, б).

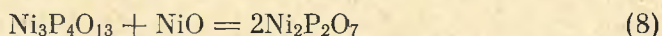
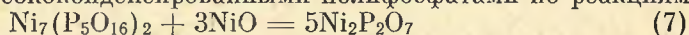
Согласно кривой потери веса, в области $450 - 580^{\circ}\text{C}$ происходит постепенное и относительно небольшое изменение веса образца (удаляется

0,1 моля H_2O), сопровождающееся, как свидетельствует увеличивающаяся интенсивность окраски нижней части хроматограммы, образованием более сложных форм полифосфатов, чем пентаполифосфат (рис. 1, б). Однако из-за ограниченных возможностей метода бумажной хроматографии разделить эти формы полифосфатов нам не удалось.

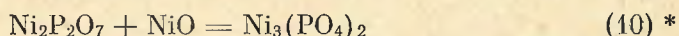
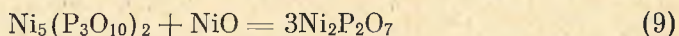
Кристаллизация $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, образовавшегося по уравнениям (2) или (3), отвечает экзотермический эффект с максимумом при 650°C (рис. 1, а). Состав продукта до и после эффекта не изменяется (рис. 1, б). До экзoeffекта продукт рентгеноаморфен. На рентгенограмме образца, полученного при 700°C , обнаруживаются слабые пики, приписываемые нами $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Экзотермический эффект с максимумом при 770°C , сопровождающийся удалением 0,1 моля H_2O , по-видимому, соответствует твердофазовому процессу взаимодействия полифосфатов и NiO с образованием $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Согласно данным хроматографического анализа, состав продукта после экзoeffекта (790°C) упрощается (рис. 1, б). Так, например, в продуктах дегидратации, полученных при 790°C , ионы $\text{P}_5\text{O}_{16}^{7-}$ и $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ уже не обнаруживаются. Это свидетельствует о том, что NiO в первую очередь взаимодействует с более высококонденсированными полифосфатами по реакциям



При этом осуществляется также реакция между $\text{Ni}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ и NiO и частичное взаимодействие $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и NiO по уравнениям



Поэтому для полного перехода образовавшегося $\text{Ni}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ в $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ оставшегося NiO уже не хватает. Вследствие этого конечным продуктом дегидратации $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является смесь пиррофосфата (основной компонент), орто- и триполифосфата никеля.

Потери веса, которые наблюдаются в области экзотермического эффекта при 770°C , по-видимому, можно объяснить следующим образом. До кристаллизации $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (до 650°C) продукт дегидратации $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представлял собой метастабильную многокомпонентную систему, связь между составными частями которой осуществлялась за счет небольших количеств воды, координированной ионами никеля. Повышение температуры до 650°C , сопровождающееся кристаллизацией $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, приводит к разрушению связей между компонентами этой фазы, в результате чего вода удаляется и происходит взаимодействие полифосфатов и NiO с образованием вторичного $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Присутствие воды в продуктах дегидратации $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вплоть до экзотермического эффекта (770°C) подтверждают и ИК-спектры (рис. 2, кривые 2—7), в которых присутствуют полосы поглощения (в области 1640 и 3400 см^{-1}), относящиеся к валентным и деформационным колебаниям H_2O . По мере обезвоживания происходит уширение и уменьшение интенсивности этих полос, а в спектре продукта, полученного при 790°C , они полностью отсутствуют.

В области экзотермического эффекта с максимумом при 770°C (рис. 1, а) происходит также частичная кристаллизация $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, образующегося в результате твердофазовых реакций взаимодействия полифосфатов с NiO . Об этом свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа. Но так как образование $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при твердофазовых реакциях сопровождается удалением воды, то этот вторичный $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ является, по-види-

* Возможность протекания реакции (10) доказана нами экспериментально.

тому, частично закристаллизованным. Интенсивная кристаллизация $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, образовавшегося по реакциям (7) — (9), наступает только после полного удаления воды. На дериватограмме этому процессу отвечает экзотермический эффект с максимумом при 810°C .

Появление $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при дегидратации $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ИК-спектрах регистрируется, начиная с температуры 240°C . На кривой 4 (рис. 2) появляется лоявая полоса поглощения (740 см^{-1}), характеризующая симметричное валентное колебание группы PO_3 в ионе $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [7, 8]. Отсутствие в спектрах образцов, нагретых до 150 и 190°C (кривые 2 и 3), можно объяснить малой интенсивностью самой полосы в этой области и незначительным количеством $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в продуктах дегидратации (хроматографическим методом пирофосфат уже обнаруживается). Спектры продуктов, полученных при 790 и 920°C , четкие, хорошо разрешенные. Полосы поглощения ($1210, 1180, 1100, 1072, 985, 950, 742\text{ см}^{-1}$) паходятся в областях, соответствующих характеристическим колебаниям групп PO_3 и PO_3 иона $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

На кривой охлаждения при температуре 550°C и повторного нагрева при 575°C имеется небольшой обратимый эффект, который относится к полиморфному превращению $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$. О существовании α - и α' -модификаций $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ упоминается в работе [9].

В работах [1, 2] указывается, что по данным ИК-спектров при температуре выше 600°C пирофосфат никеля начинает превращаться в триметафосфат никеля. При использовании метода двумерной бумажной хроматографии кольцевые фосфаты никеля нами не обнаружены. Однако в ИК-спектре продукта, полученного при 920°C (рис. 2, кривая 9), есть полоса поглощения (880 см^{-1}), которую можно отнести к триметафосфату никеля.

ВЫВОДЫ

Установлено, что при термическом обезвоживании $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ удаление воды осуществляется в широком интервале температуры (70 — 770°C). Образование $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (основного продукта дегидратации $\text{NiHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) происходит непосредственно из NiHPO_4 или $[\text{Ni}(\text{OH})_x\text{H}_x(\text{HPO}_4)]$, а также при твердофазовом взаимодействии побочно образующихся полифосфатов никеля с NiO .

Литература

1. M. Viltange. Compt. rend., 256, 2816 (1963).
2. M. Viltange. Mikrochim. acta, 1, 1 (1964).
3. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко. Докл. АН СССР, 184, 391 (1969).
4. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, № 4, 58 (1968).
5. Д. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. М., «Мир», 1964, стр. 82.
6. А. Ф. Капустинский. Минеральное сырье, № 6, 863 (1930).
7. D. E. Corbridge, E. J. Lowe, J. Chem. Soc., 493 (1954).
8. A. Hesel, S. D. Ross. Spectrochim. acta, A23, 1583 (1967).
9. K. Lukaszewicz. Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 15, 47 (1967).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
13 ноября 1968 г.