

УДК 661.635

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

**О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ДВУЗАМЕЩЕННОГО
ОРТОФОСФАТА КОБАЛЬТА**

(Представлено академиком АН БССР Н. Ф. Ермоленко)

Наиболее распространенным методом получения пирофосфатов двухвалентных металлов является способ термического разложения их двузамещенных ортофосфатов (1).

Целью данной работы явилось изучение химизма процесса образования пирофосфата кобальта. Данные, посвященные этому вопросу, в литературе не обнаружены.

Исследован кристаллогидрат двузамещенного ортофосфата кобальта, синтезированный методом непрерывного смешения при $pH=3,6$ основного карбоната кобальта марки ч.д.а. и ортофосфорной кислоты марки х.ч. Синтез проводили в условиях, исключающих возможность образования примесей одно- и трехзамещенного ортофосфатов кобальта. Результаты химического анализа полученного продукта свидетельствовали, что отношение $Co : P=1$, а его состав отвечал брутто-формуле $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$.

Процесс дегидратации $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ изучали при помощи дериватографа системы «Паулик». Скорость нагрева образца составляла 3 град/мин , навеска — $0,5 \text{ г}$, эталон — окись алюминия. Для выяснения процессов, происходящих на отдельных стадиях дегидратации $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$, нагрев образца по достижению им заданной температуры прекращали, продукт дегидратации быстро охлаждали и подвергали анализу. Для этой цели использовали метод восходящей бумажной хроматографии (2), применяя способ растворения навески с помощью Н-катионита (3).

Ход кривых ΔT_G и ДТА (рис. 1, а) показал, что процесс дегидратации $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ состоит из нескольких стадий, накладывающихся друг на друга. Так, сложный эндотермический эффект в области $200-380^\circ$, отвечающий суммарному удалению $1,8 \text{ моль}$ воды, состоит из четырех эндоэффектов с минимумами при $235, 255, 310$ и 340° . Показано, что каждый из этих эффектов сопровождается потерей образцом воды в количестве $0,75; 0,50; 0,10$ и $0,45 \text{ моль}$ соответственно.

С помощью метода бумажной хроматографии найдено, что по мере обезвоживания $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ в составе образовавшихся продуктов его дегидратации обнаруживаются полифосфаты кобальта различной степени поликонденсации. Их появление следует объяснить, вероятно, наличием внутримолекулярного гидролиза, имеющего место при термической дегидратации. Подобное явление было обнаружено ранее (4) при изучении процесса дегидратации $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

В данной работе экспериментально установлено, что процесс образования пирофосфата кобальта начинается намного раньше, чем произойдет полное удаление так называемой кристаллизационной воды. Согласно рис. 1, а и 2, появление пирофосфата кобальта можно зарегистрировать уже при 235° , когда потеря веса исходного $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$

составляет всего 0,75 моль (т. е. 50% от общего количества кристаллизационной воды в исходном объекте исследования). Следовательно, наряду с выделением в газовую фазу менее половины количества кристаллизационной воды по схеме

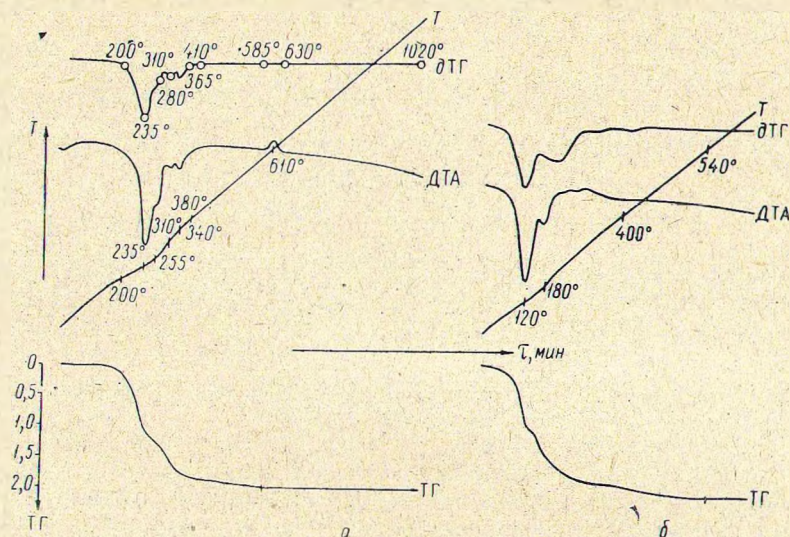
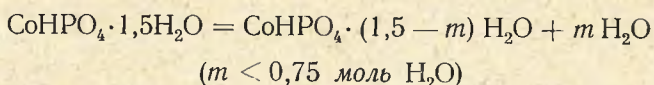


Рис. 1. Дериватограммы $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ — а и $\text{Co(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — б. Кривые: T , °С — температура нагрева образца (простая запись); ДТА — дифференциальная запись температуры; ТГ, моль H_2O — потери веса образца; $\delta\text{TГ}$ — производная изменения веса; кружки — точки отбора проб

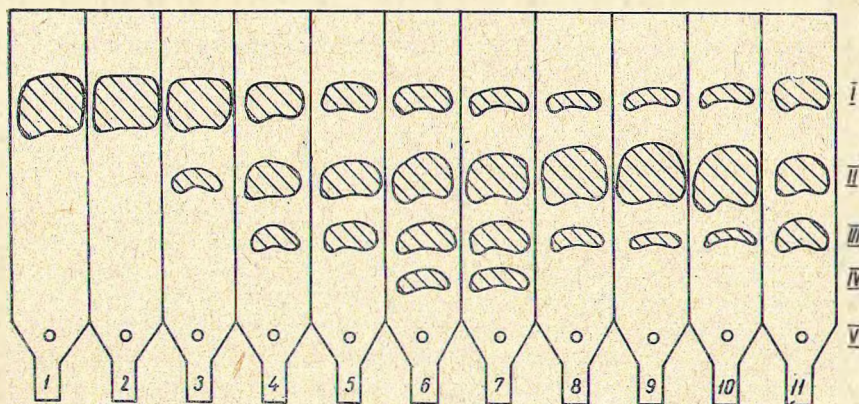
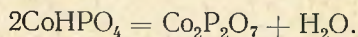


Рис. 2. Хроматограммы исходного $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ и продуктов его дегидратации при заданных температурах:

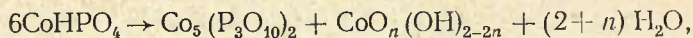
1 — исходный; 2—200°; 3—235; 4—280; 5—310; 6—365; 7—410; 8—585; 9—630; 10—1020 °С, 11 — эталон; I, II, III, IV, V — орто-, пиро-, триполи-, тетраполифосфат и место нанесения пробы на хроматограмму (старт) соответственно

наблюдается удаление из образовавшегося CoHPO_4 некоторой части конституционной воды с образованием $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ по уравнению



Более сложный полифосфат — триполифосфат кобальта — был обнаружен в составе продукта дегидратации, полученного в области эндо-

термического эффекта (с минимумом при 255°), характеризующегося удалением 0,5 *моль* воды. Схематически его образование можно представить следующим образом:

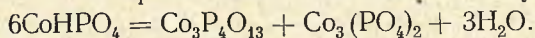


где $n = 0 \div 1$.

Область третьего небольшого эндотермического эффекта характеризуется весьма незначительными потерями веса образца, не сопровождающимися заметным образованием более сложных форм полифосфатов. При выяснении природы этого эффекта было установлено, что на кривых охлаждения и повторного нагрева в этой области появляется четкий обратимый эффект с максимумом при температуре 300° и минимумом — 310°. Изменения веса образца при этом не наблюдается. Этот обратимый эффект характеризует полиморфное превращение низко- и высокотемпературной модификаций $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (9).

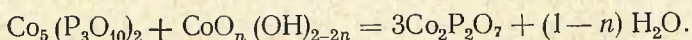
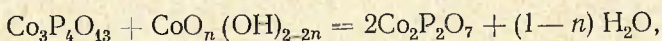
Рентгенограммы низкотемпературной модификации и образцов, полученных быстрой закалкой высокотемпературной модификации, аналогичны с рентгенограммами синтезированного пирофосфата кобальта, имеющего тот же обратимый эффект при 300—310°.

В области последнего эндотермического эффекта с минимумом при 340° отмечено удаление 0,45 *моль* воды, и на хроматограмме образца, полученного при 365°, был обнаружен тетраполифосфат кобальта (рис. 2), появление которого можно объяснить следующей реакцией:



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 $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученной по (5). Данные рис. 1, б свидетельствуют о том, что разложение гидроксида кобальта и продуктов ее дегидратации заканчивается при температуре 540°.

Согласно рис. 1, а и 2, при температурах 410—585° происходит незначительное уменьшение веса образца (удаляются 0,2 *моль* воды) и фазовый состав продуктов дегидратации исходного ортофосфата кобальта упрощается за счет взаимодействий



Как свидетельствуют данные рис. 2, $\text{CoO}_n(\text{OH})_{2-2n}$ взаимодействует в первую очередь с более высококонденсированным фосфатом. Поэтому в продуктах дегидратации, полученных при 585°, тетраполифосфат уже не обнаруживается. Ранее (3) нами указывалось, что тетраполифосфат кобальта присутствует в продуктах дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, полученных при температурах выше 585°. Такое расхождение объясняется тем, что при дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ в закрытых тиглях (условия термографирования, когда над продуктом создается атмосфера, насыщенная водяными парами) взаимодействие полифосфатов с $\text{CoO}_n(\text{OH})_{2-2n}$ наступает при более низких температурах, чем при дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ в открытых тиглях (3). Реакция между триполифосфатом кобальта и его гидроксидом также имеет место, о чем можно судить по уменьшению площади пиков на хроматограммах, отвечающих триполифосфату (интервал температур 410—630°). Однако количество оставшегося гидроксида кобальта оказывается недостаточным для полного перевода триполифосфата в пирофосфат.

Таким образом, конечным продуктом дегидратации $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ при нагреве до 1020° является смесь пирофосфата (основной компонент) и небольших количеств орто- и триполифосфата кобальта.

Экзотермический эффект с максимумом при 610° (рис. 1, а) следует приписать процессу интенсивной кристаллизации $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, который наступает лишь после удаления последних количеств воды. Установлено, что на рентгенограмме образца, полученного при 365° , присутствуют пики небольшой интенсивности, принадлежащие $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. По-видимому, более раннему наступлению процесса интенсивной кристаллизации $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ препятствует даже небольшое количество воды, координированной ионами кобальта. Это же явление отмечали у $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ⁽⁴⁾.

ИК-спектры поглощения исходного $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ подтверждают сложность процесса его дегидратации. Так, наличие широкой полосы поглощения с тремя максимумами (3280 , 3110 и 2900 см^{-1}) в области, соответствующей валентным колебаниям группы OH , и расщепленная полоса с максимумами 1610 и 1560 см^{-1} в области, соответствующей деформационным колебаниям H_2O ^(6, 7), указывают на вероятность существования в исходном кристаллогидрате трех различных видов водородной связи. Примерные величины этих энергий связи, рассчитанные по смещению максимумов их поглощения в сторону низких частот ⁽⁸⁾, составляют $23,8$; $35,4$ и $49,3 \text{ кДж/моль}$.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 11.VI 1968

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Ван Везер, Фосфор и его соединения, т. 1, ИЛ, М., 1962. ² E. Kagi-Krogera, *Analyt. Chem.*, 28, № 7, 1091, 1956. ³ Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, *Вестн. АН БССР, сер. хим. наук*, № 4, 58, 1968. ⁴ Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко, *АН УзССР, Уз. хим. журн.*, № 6, 14, 1968. ⁵ Г. Н. Ключников, *Руководство по неорганическому синтезу*, М., 1965. ⁶ Г. В. Юхневич, *Успехи химии*, 32, № 11, 1397, 1963. ⁷ Ю. Я. Харитонов, Н. Н. Чудинова, И. В. Тананаяев, *Изв. АН СССР, Неорган. материалы*, 1, № 1, 113, 1965. ⁸ Н. Д. Соколов *УФН*, 57, № 2, 480, 1955. ⁹ C. Calvo, *Bull. Soc. chim. France*, № 4, 1744, 1968.