

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

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком В. И. Спицыным 10 VI 1968)

Исследованию процесса дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и состава образующихся при этом продуктов посвящено незначительное количество работ с противоречивыми данными (1-3). Так, автор (1, 2) утверждает, что при нагревании до 300° исходный $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ превращается в NiHPO_4 и NiO . Дальнейшее повышение температуры до 600° приводит к превращению NiHPO_4 в $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с образованием при 1000° следов $[\text{Ni}(\text{PO}_3)_2]_3$.

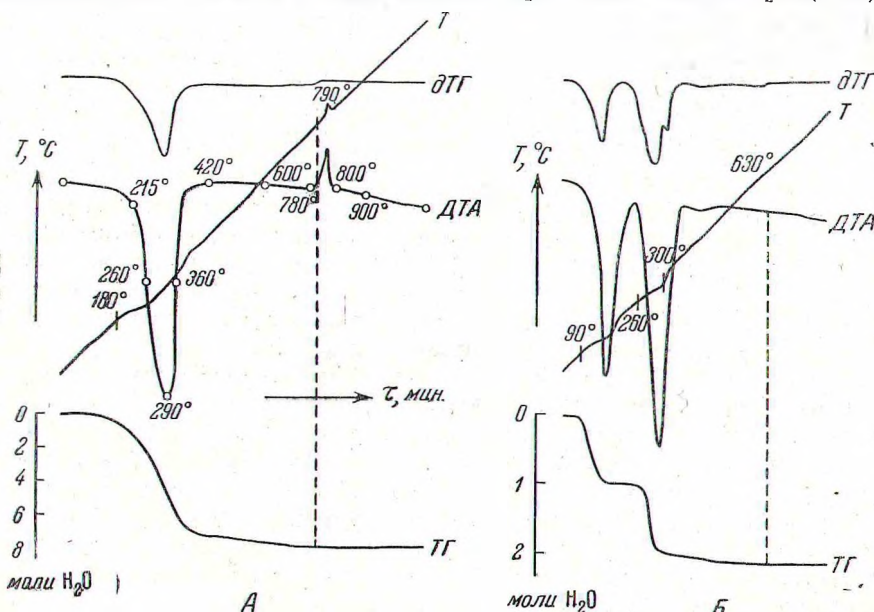


Рис. 1. Термический анализ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$. Термограммы $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (А) и $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ (Б); ДТА — дифференциальная кривая температуры; ТГ и $\partial\text{TГ}$ — кривые потери веса в молях H_2O и ее производная соответственно; точки на кривой ДТА соответствуют быстрому охлаждению образца для определения его состава

О присутствии в конечных продуктах дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ безводного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ автор (2) не упоминает, что противоречит предварительным результатам, полученным в работе (3).

Целью данной работы было изучение процесса и состава продуктов дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с использованием современных физико-химических методов исследования.

Состав синтезированного нами по методу (4) продукта отвечал брутто-формуле $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с атомным отношением $\text{Ni} : \text{P} = 3,00 : 2,01$. При помощи метода инфракрасной спектроскопии не были обнаружены в исходном объекте исследования свободные гидроксильные группы, что свидетельствовало об отсутствии в нем примеси NiHPO_4 (в работе использовали спектрофотометр UR-20. Концентрация фосфата никеля, спрессованного с бромидом калия, составляла 0,33 вес. %). Рентгенографическое исследова-

нио синтезированного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, проведенное с помощью УРС-50, показало совпадение полученной дебаеграммы с известной (5).

Термический анализ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ проводили при помощи дериватографа системы «Паулик». Термографирование образца осуществляли при

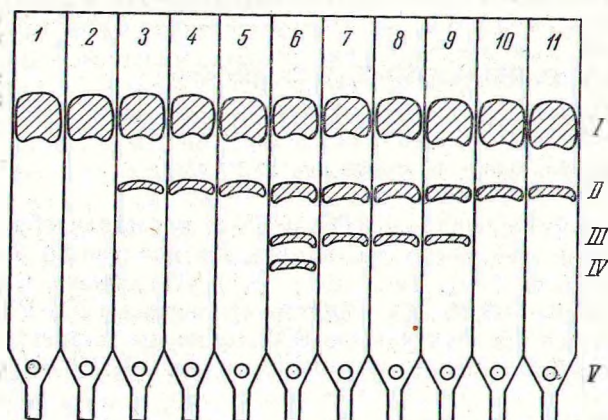


Рис. 2. Хроматограммы исходного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его дегидратации в условиях термографирования. Хроматограммы исходного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (I) и продуктов его дегидратации при различных температурах: 2 — 215°; 3 — 260°; 4 — 290°; 5 — 360°; 6 — 420°; 7 — 600°; 8 — 780°; 9 — 820°; 10 — 900°; 11 — 1100°. I — ортофосфат; II — пиррофосфат; III — триполифосфат; IV — тетраполифосфат; V — место нанесения пробы на хроматографическую бумагу (старт)

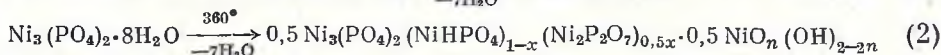
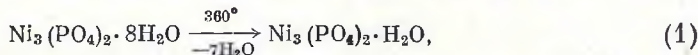
атмосферном давлении в накрытом крышкой платиновом тигле. Скорость нагрева образца составляла 4 градуса в минуту, навеска 0,4 г. Для характеристики отдельных стадий процесса дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ нагрев образца при достижении им заданной температуры прекращали, образец быстро охлаждали и анализировали. Перевод нерастворимых в воде продуктов дегидратации в растворимое состояние осуществляли путем ионного обмена на Н-катионите Дауэкс-50 (6). Фазовый состав образцов определяли при помощи метода восходящей хроматографии на

бумаге (7). Количественное содержание полифосфатов никеля находили с использованием методики, описанной ранее (8).

Согласно рис. 1А, на дифференцированной кривой отмечено наличие большого эндотермического эффекта с минимумом при 290° и глубокого экзотермического эффекта с максимумом при 790°. Эндотермический эффект обусловлен потерями тепла, вследствие удаления из исходного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ семи молей воды. Оставшаяся вода в количестве, соответствующем 1 молю, удаляется в интервале температур 400—780° без заметного на кривой ДТА эндотермического эффекта. По данным рентгенофазового анализа экзотермический эффект на кривой ДТА вызван процессом кристаллизации аморфного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Более тщательное исследование процесса обезвоживания $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ позволило выяснить некоторые его особенности. Так, в составе продуктов дегидратации, полученных в условиях термографирования при 260°, наряду с ортофосфатом никеля появляются небольшие количества его пиррофосфата (рис. 2), увеличивающиеся с повышением температуры.

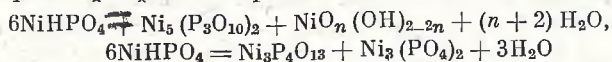
Процесс дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, происходящий при его нагревании до температур, включая 360° (когда по дериватографическим данным удаляется 7 молекул воды), можно представить реакциями:



(значения x и n изменяются от 0 до 1).

Ориентировочные расчеты, проведенные на основе данных хроматографического анализа (табл. 1), позволили оценить количественную сторону каждого из этих процессов. Оказалось, что по схеме (1) превращается около 80% исходного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, по схеме (2), когда образуется твер-

дая фаза переменного состава, примерно 20%. При 420°, как показывают данные рис. 2 и табл. 1, приведенная схема дегидратации (2) осложняется тем, что наряду с разложением двузамещенного фосфата никеля по уравнению: $2\text{NiHPO}_4 = \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, происходят его превращения в более высокополимерные фосфаты — триполифосфат и тетраполифосфат:



Как свидетельствуют результаты термического анализа синтезированной в данной работе по методике (9) гидроксиды никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$, величина n , характеризующая состав гидроксида никеля, становится равной единице только при температурах выше 630° (рис. 1, Б).

Таблица 1

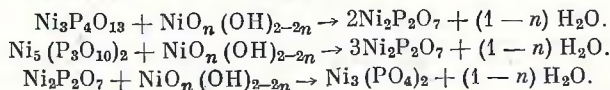
Состав продуктов дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, полученных в условиях термографирования

Т-ра дегидр., °С	215	260	290	360	420	600	780 **
Содержание P_2O_5 , %							
в виде ортофосфата	27,2	29,2	34,8	33,8	31,1	32,1	33,6
« « пиррофосфата	—	1,0	2,8	3,8	5,7	5,3	3,7
» » триполифосфата	—	—	—	—	0,8*	0,3	0,9

* Суммарное содержание три- и тетраполифосфата никеля.

** Определение содержания индивидуальных полифосфатов в продуктах дегидратации, полученных выше 780° (кристаллическая фаза), затруднено вследствие плохой растворимости образцов.

Дальнейший подъем температуры дегидратации фосфата никеля приводит к полному исчезновению в составе продуктов дегидратации тетраполифосфата никеля и уменьшению количеств триполифосфата и пиррофосфата за счет увеличения содержания ортофосфата никеля (рис. 2, табл. 1). Это явление следует объяснить твердофазовыми реакциями, протекающими между полифосфатами и гидроксидом двухвалентного никеля:



Согласно кривой ДТА, эти реакции не сопровождаются заметными тепловыми эффектами, что объясняется относительно небольшими количествами компонентов, участвующих в этих процессах (аналогичное явление отмечено нами при изучении процесса дегидратации $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Следует особо отметить, что процесс кристаллизации безводного ортофосфата никеля происходит только при удалении из твердой фазы последних количеств воды при 780°. Это подтверждает предположение, что при дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (схема (2)) образуется не механическая смесь продуктов реакции, а твердая фаза переменного состава, не распадающаяся на отдельные компоненты, пока в ее составе присутствуют даже небольшие количества влаги, координированной ионами никеля.

На сложный характер связей воды в решетке исходного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, оказывающий непосредственное влияние на процесс дегидратации, указывают также инфракрасные спектры поглощения (рис. 3).

Наличие трех максимумов поглощения в и.-к. спектре исходного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с частотами 3430, 3150, и 3030 cm^{-1} следует объяснить существованием в его структуре нескольких видов воды, характеризующихся различными энергиями водородной связи (10). Значения этих связей (14,33 и 40 кдж/моль), оценка которых была произведена по методу (11), позволили отнести их к образованию межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей (12).

Анализируя спектры продуктов термической дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, можно отметить, что по мере удаления воды из исходного образца

существенно изменяется характер спектров (рис. 3, 1—7). Интенсивность полос поглощения, отвечающая валентным и деформационным колебаниям воды (3600—3000, 1650—1500 и 800—700 см^{-1}), уменьшается, причем в первую очередь (температура 360°, соответствующая стадии процесса дегидратации по схеме (2)) исчезают полосы, присущие энергиям водородной связи, равным 33 и 40 кдж/моль. По мере повышения температуры дегидратации до 600° снимается искажение структуры тетраэдра PO_4^{3-} , обусловлен-

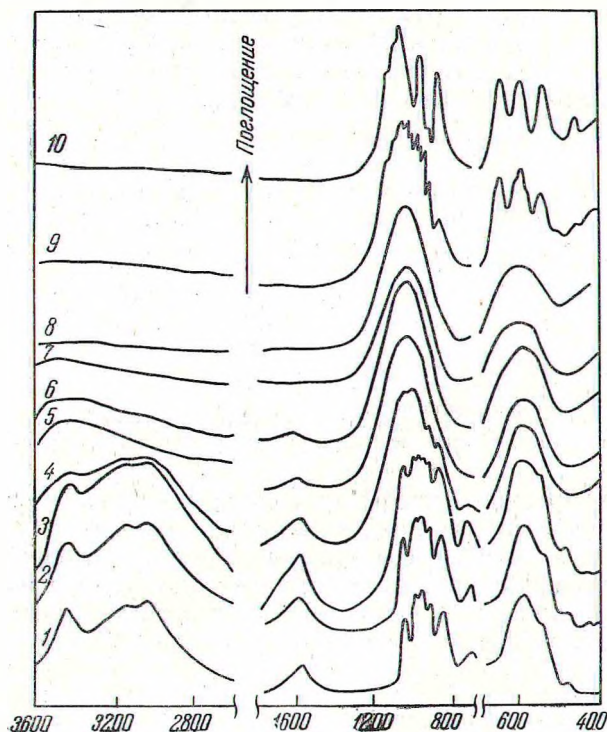


Рис. 3. Инфракрасные спектры исходного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его термической дегидратации при различных температурах. Обозначения те же, что на рис. 2

ны переменного состава, а не существуют в виде индивидуальных соединений.

Согласно нашим данным, утверждение автора (1, 2), что в составе продуктов дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при 1100° образуются небольшие количества триметафосфата никеля, следует отнести к ошибочному.

Авторы благодарят Р. Я. Мельникову за снятие инфракрасных спектров.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
3 VI 1968

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Viltange, C. R., 256, 13, 2816 (1963). ² M. Viltange, Mikrochim. acta, 1, 1 (1964). ³ Г. Е. Тюленева, С. А. Амирова, В. В. Печковский, Изв. высш. учебн. завед., Хим. и хим. технол., 10, 8, 898 (1967). ⁴ R. Klement, H. Nesselbeck, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 334, 1—2, 24 (1964). ⁵ А. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу, М., 1961. ⁶ В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1968, № 3. ⁷ M. Gunze, E. Thilo, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphaten, Berlin, 1955. ⁸ Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Н. В. Борисова, Докл. АН ВССР, 11, № 9, 316 (1967). ⁹ Н. Г. Ключников, Руководство по неорганическому синтезу, М., 1965. ¹⁰ Дж. Пиментел, М. Клееллан, Водородная связь, М., 1964. ¹¹ Н. Д. Соколов, УФН, 57, 205 (1955). ¹² Современная химия координационных соединений, под ред. Дж. Льюиса, Р. Уилкинса, ИЛ, 1963. ¹³ К. Колярауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952.