

66.2
P98

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени С.М. КИРОВА

На правах рукописи

РЯДЧЕНКО Александра Гаврилсвна

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
АММОНИЙНЫХ ФОСФАТОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА

Специальность 05.17.01 – технология
неорганических веществ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 1977

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте им.С.М.Кирова на кафедре технологии неорганических веществ

Научный руководитель профессор, доктор технических наук
Щегров Л.Н.

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических наук
Новиков Г.И.,
доцент, кандидат технических наук
Челноков А.А.

Ведущее предприятие Институт химических наук АН Каз.ССР

Защита состоится 27 апреля 1977 г. в 10 час. на заседании специализированного Совета К-497/3 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им.С.М.Кирова.

Адрес: 220630, г.Минск-50, ул.Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им.С.М. Кирова.

Автореферат разослан "18" м а р т а 1977 года

Ученый секретарь специализированного Совета к.х.н.дзюба Е.М.

661.2
P98

- 3 -

ит

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Исследование химизма термического разложения аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца обусловлено их недостаточной изученностью и расширением области их применения. Они используются как антипирены, термочувствительные краски, в антикоррозионных покрытиях, в производстве художественных и акварельных красок. Перспективным является их применение в качестве добавок в пластмассы для окраски и повышения их огнестойкости. Знание последовательности процессов, протекающих при термическом разложении аммонийных фосфатов металлов, позволит получать продукты с заранее заданными свойствами.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Изучение последовательности физико-химических превращений, происходящих при термическом разложении кристаллогидратов, аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца.

2. Исследование состояния воды и аммонийной группы в решетке кристаллогидратов, определяющих направление процесса термического разложения аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца.

3. Изучение влияния различных факторов на состав и колориметрические свойства промежуточных продуктов обжига аммонийного фосфата кобальта с целью разработки способов получения новых пигментов.

ОСНОВНОЕ НАУЧНОЕ СОДЕРЖАНИЕ. В соответствии с поставленной целью были решены следующие задачи:

1. В широком интервале температур изучена последовательность физико-химических превращений, происходящих при термическом разложении кристаллогидратов аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца. Установлено, что удаление воды и аммиака происходит одновременно и сопровождается существенными структурными превращениями.

2. Изучены инфракрасные спектры аммонийных фосфатов кобальта, никеля, марганца, дейтероаналогов $CoNH_4PO_4 \cdot nH_2O$, $MnNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, а также $CoNH_4PO_4$ и $CoNH_4PO_4 \cdot 0,17H_2O$. Проведено отнесение частот к колебаниям OH- и NH-групп в области валентных колебаний воды

4417 с.р.

БИБЛИОТЕКА ИИИ
УДК 547.73.01

и аммонийной группы. Произведена оценка энергии водородной связи воды в аммонийных фосфатах кобальта, никеля и марганца.

3. Выявлены закономерности разложения аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца.

4. Исследовано влияние различной газовой среды на состав и цветовые характеристики продуктов обжига $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$. Установлены температурные интервалы получения пигментов, приближающихся к "чисто синему цвету".

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ. В результате изучения химизма термического разложения $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ разработан способ получения нового пигмента - кобальта синего аммонийного. По согласованию с Всесоюзным научно-исследовательским институтом метрологии им. Д.И. Менделеева этот пигмент, в связи с качественно новым цветовым тоном, включен в число цветов "Атласа стандартных образцов цвета", созданного этим институтом для стран-участниц СЭВ и представлен в нем в виде карты I3.2 затемнений и разделок. Исследование влияния различной газовой среды на разложение $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ позволило получить пигменты с колориметрическими характеристиками, превосходящими кобальт синий, выпускаемый промышленностью.

АВТОР ЗАЩИЩАЕТ:

1. Полученные в работе данные по химизму термического разложения аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца.

2. Данные по состоянию воды и аммонийной группы в названных выше кристаллогидратах аммонийных фосфатов.

3. Способ получения нового пигмента - кобальта синего аммонийного.

4. Результаты исследования колориметрических свойств промежуточных продуктов разложения аммонийного фосфата кобальта, полученных при обжиге $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в токе воздуха, аммиака и паров воды.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты выполненных исследований докладывались и обсуждались на УП Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (Минск, 1970 г.), на УИ Всесоюзной научной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (Одесса, 1972 г.).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано шесть статей.

ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 166 наименований работ отечественных и зарубежных авторов и приложения. Работа изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 23 таблицы и 32 рисунка.

СИНТЕЗ АММОНИЙНЫХ ФОСФАТОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МАРГАНЦА И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аммонийные фосфаты кобальта, никеля и марганца синтезировали по методикам, описанным в литературе. При синтезе применили параллельный слив исходных концентрированных сернокислых растворов кобальта, никеля и марганца и двузамещенного фосфата аммония квалификации "чда". $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ получали при температуре $45 \pm 3^\circ C$, избыток осадителя составлял 10% от стехиометрического количества. $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ получали при комнатной температуре и стехиометрическом количестве осадителя. Синтезированные продукты отвечали по составу брутто-формулам $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

Для определения последовательности физико-химических превращений, происходящих при разложении аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца использовали термографический метод исследования. О составе продуктов, образующихся на соответствующих стадиях разложения, судили по результатам химического анализа, инфракрасной спектроскопии, восходящей бумажной хроматографии и рентгенофазового анализа. Для растворения образующихся полифосфатов соответствующих металлов применили метод катионного обмена. Для измерения цветовых характеристик продуктов разложения $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ использовали колориметрический метод.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

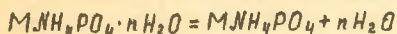
Термографическое исследование аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца

Результаты термографического анализа свидетельствуют о том, что удаление воды и аммиака из аммонийных фосфатов кобальта, ни -

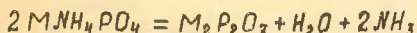
келя и марганца происходит одновременно и ступенчато. Данные хроматографического анализа показывают, что по мере удаления воды и аммиака образуются полифосфаты (в том числе и аммонийные) кобальта, никеля и марганца с различным количеством атомов фосфора в цепи.

Удаление воды и аммиака из аммонийных фосфатов металлов приводит к образованию рентгеноаморфной твердой фазы, которая кристаллизуется при сравнительно высоких температурах.

В работе установлено, что пирофосфаты кобальта, никеля и марганца появляются в продуктах разложения раньше, чем полностью удалится кристаллизационная вода из аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца. Возможно, что наряду с выделением в газовую фазу кристаллизационной воды из части $MNH_4PO_4 \cdot nH_2O$, (где $M - Co, Ni, Mn$) по схеме



происходит удаление аммиака и конституционной воды из образовавшегося MNH_4PO_4 по уравнению:



Более вероятным объяснением образования $M_2P_2O_7$ при неполном удалении кристаллизационной воды и аммиака может явиться различие в их энергетическом состоянии. Вероятно, некоторое количество воды, находящейся в силовом поле катиона, подвергается протолитической диссоциации на ионы H^+ и OH^- , причем H^+ тяготеет к аниону, а OH^- к катиону. Такое предположение было выдвинуто А.Ф.Капустинским при объяснении удаления воды из кристаллогидратов сульфатов меди, цинка и магния, а в последние годы подтверждено исследователями при изучении дегидратации кристаллогидратов фосфатов двухвалентных металлов.

На основании этой формулы $MNH_4PO_4 \cdot nH_2O$ можно представить в виде: $[M(OH)_x \cdot nH_2O \cdot (n-x)PO_4] \cdot mH_2O$. При термическом разложении $(n-x)$ моль воды будет удаляться как кристаллизационная вода, а остальная вода, входящая в структуру молекулы, как конституци-

онная. За счет удаления конституционной воды происходит образование пирофосфатов и полифосфатов высшей степени полимеризации.

Первый этап удаления воды и аммиака из $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ и $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, характеризующийся образованием пирофосфатов, происходит в интервале температур $170-310^\circ C$ и $130-290^\circ C$ соответственно. $Ni_2P_2O_7$ образуется при разложении $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в интервале температур $90-200^\circ C$.

Дальнейшее повышение температуры обжига приводит к образованию смеси высших фосфатов и гидроокисей соответствующих металлов. Наиболее сложный состав имеют образцы, полученные при разложении $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в интервале температур $440-500^\circ C$ (максимальная степень полимеризации равна 4), для $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в интервале температур $560-660^\circ C$ (максимальная степень полимеризации равна 6), для $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ при температурах $480-600^\circ C$ (максимальная степень полимеризации равна 4).

Следовательно, часть воды, более прочно связанная с катионом и анионом, оказывает большое влияние на разложение аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца.

Кроме того, не исключена возможность образования водородной связи между водородом NH_4^+ - группы и кислородом аниона PO_4^{3-} , разрушение которой также может приводить к полимеризации ортофосфатного аниона.

Ряд эндотермических эффектов на термограммах аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца соответствуют одновременному удалению воды и аммиака и образованию полифосфатов соответствующих металлов. Полное удаление воды и аммиака при заданных условиях опыта происходило для $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (скорость нагрева образца $3,5$ град/мин) при температуре $510^\circ C$, для $NiNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (скорость нагрева 3 град/мин) при $690^\circ C$, для $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (скорость нагрева $3,4$ град/мин) при $480^\circ C$.

Экзотермические эффекты, регистрируемые на кривых ДТА, отражают процессы кристаллизации пирофосфатов кобальта, никеля и марганца. Для $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ последний эндотермический эффект (с минимумом при $460^\circ C$) является суммарным эффектом эндотермического процесса (удаление воды и аммиака) и экзотермического процесса

(кристаллизация образовавшегося ранее аморфного $Co_2P_2O_7$). Для $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ экзотермические эффекты отмечаются при температурах 740° и $440^\circ C$ соответственно.

Наблюдаемое после экзотермических эффектов упрощение состава продуктов термического разложения аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца происходит в результате взаимодействия полифосфатов металлов с их закисями с образованием пирофосфатов металлов.

Основным продуктом полного разложения аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца (в условиях термографирования) являются пирофосфаты соответствующих металлов с незначительным количеством орто- и триполифосфатов металлов. Так, продукт разложения $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ при $900^\circ C$ имеет следующий состав: 7% пирофосфата, 1% ортофосфата, 14% триполифосфата кобальта. Продукт разложения $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ при $800^\circ C$ содержит 72% пирофосфата, 10% ортофосфата и 18% триполифосфата марганца.

Таким образом, основными конечными продуктами термического разложения аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца являются пирофосфаты соответствующих металлов, которые образуются двумя путями: 1) при разложении $MNH_4PO_4 \cdot nH_2O$ и 2) при взаимодействии образовавшихся полифосфатов металлов с их закисями.

Инфракрасные спектры аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца и продуктов их разложения

С целью выяснения ряда закономерностей процессов, протекающих при термическом разложении аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца, и определения при этом роли воды и аммонийной группы, были исследованы инфракрасные спектры исходных $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ и продуктов их разложения.

На спектрах аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца в области валентных колебаний OH - и NH - групп (инфракрасные спектры сняты на ИКС-14) наблюдаются интенсивные частоты поглощения с максимумами

$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 3368, 3186, 3010, 2881 и 2744 cm^{-1}
 $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 3494, 3166, 3066, 2962, 2864 и 2761 cm^{-1}
 $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 3354, 3211, 2993, 2898 и 2758 cm^{-1} .

Смещение полос валентных колебаний OH-групп в низкочастотную область свидетельствует о том, что молекулы воды в аммонийных фосфатах кобальта, никеля и марганца участвуют в образовании водородной связи.

Для обоснованного отнесения частот OH- и NH- групп в области валентных колебаний аммонийного фосфата кобальта были проведены следующие исследования:

1. На $\text{UR} - 20$ сняты инфракрасные спектры поглощения CoNH_4PO_4 (получен прокаливанием $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в токе аммиака при температуре 220°C в течение 7 часов), $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 0,17\text{H}_2\text{O}$ (получен прокаливанием $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в токе аммиака при температуре 190° в течение 10 часов) и проведено сравнение с ИК-спектром $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Проведено дейтерирование аммонийного фосфата кобальта

Инфракрасный спектр исходного $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области валентных колебаний характеризуется частотами 3400, 3220, 3040, 2930 и 2780 cm^{-1} . На инфракрасном спектре $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 0,17\text{H}_2\text{O}$ уменьшается интенсивность полосы 3420 и 2920 cm^{-1} , полосы поглощения 3180, 3090 и 2830 cm^{-1} остаются без изменения. Инфракрасный спектр CoNH_4PO_4 в области валентных колебаний характеризуется наличием трех полос поглощения 3150, 3050 и 2810 cm^{-1} , которые, по всей вероятности, относятся к частотам NH_4^+ -группы.

Следовательно, наличие трех полос поглощения 3150, 3050 и 2810 cm^{-1} на инфракрасном спектре CoNH_4PO_4 и сохранение частот 3180, 3090, 2830 cm^{-1} без изменения их интенсивности на ИК-спектре $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 0,17\text{H}_2\text{O}$ позволяет произвести в исходном $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ следующее отнесение частот поглощения: 3400 и 2930 cm^{-1} - колебания OH- групп; 3220, 3040 и 2780 cm^{-1} - колебания NH_4^+ -группы.

В области деформационных колебаний частота 1640 cm^{-1} относится к воде, частоты 1440 и 1470 cm^{-1} к NH_4^+ -группе. Частоты поглощения с максимумами 1100, 1050, 940 cm^{-1} и 625, 565 cm^{-1} относятся соответственно к валентным и деформационным колебаниям

аниона PO_4^{3-} .

Для подтверждения предполагаемого отнесения частот в области валентных колебаний воды и NH_4^+ - группы были рассчитаны изотопические коэффициенты смещения. Для воды изотопический коэффициент смещения $1,31 < K < 1,40$ и соответствует замещению водорода на дейтерий.

Для отнесения частот OH - и NH - групп в области валентных колебаний H_2O и NH_4^+ - группы было проведено дейтерирование $NiNH_4PO_4 \cdot 0,5H_2O$ (получен обезвоживанием над P_2O_5 $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). На $UR - 20$ были сняты спектры исходного и частично дейтерированного $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

На инфракрасном спектре исходного $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в области валентных колебаний наблюдается широкая полоса поглощения с нечетко выраженными максимумами при $3430, 3220, 3040, 2960, 2820$ и 2720 см^{-1} . На ИК спектре образца, выдержанного в течение трех недель над парами D_2O , в области валентных колебаний присутствует пять полос поглощения $3430, 3180, 3070, 2960$ и 2840 см^{-1} . В области частот поглощения $2550-2000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается сдвиг частот валентных колебаний NH - и OH - групп. Для частот поглощения $3430 \rightarrow 2250, 3180 \rightarrow 2410, 3070 \rightarrow 2260, 2960 \rightarrow 2140, 2820 \rightarrow 2000 \text{ см}^{-1}$ коэффициенты изотопического сдвига составляют $1,34, 1,32, 1,36, 1,38$ и $1,40$ соответственно.

Следовательно, в исходном $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ можно произвести следующее отнесение частот в области валентных колебаний OH - и NH - групп $3430, 2960, 2820 \text{ см}^{-1} - \sqrt{OH}$, $3180, 3070, 2720 \text{ см}^{-1} - \sqrt{NH}$

Для $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (снятого на ИКС-14) можно произвести следующее отнесение частот: $3494, 2962, 2864 \text{ см}^{-1} - \sqrt{OH}$, $3166, 3066$ и $2761 \text{ см}^{-1} - \sqrt{NH}$. В области деформационных колебаний воды обнаруживается полоса поглощения 1617 см^{-1} . Частичное расщепление ее на составляющие с максимумами при 1677 и 1572 см^{-1} может служить доказательством присутствия в исходном $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ нескольких видов воды, обладающих различиями в энергии связи. Частоты 1469 и 1444 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям NH_4^+ - группы. Частота 746 см^{-1} относится к маятниковому колебанию воды. Частоты 1018 и 885 см^{-1} и 570 см^{-1} относятся к валентным и

деформационным колебаниям иона PO_4^{3-} .

Исходя из литературных и экспериментальных данных для $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, можно произвести следующее отнесение частот поглощения: 3394, 2898 cm^{-1} - ν_{OH} , 3211, 2993, 2758 cm^{-1} - ν_{NH} , 1646 - δ_{OH} , 1471 и 1477 cm^{-1} - δ_{NH} . Частота 744 cm^{-1} соответствует маятниковому колебанию координированной воды. Частоты 966, 943 cm^{-1} и 616, 560 cm^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям иона PO_4^{3-} .

Используя зависимость между энергией образуемой водородной связи и смещением частоты валентного колебания OH- групп, предложенной в работе Н.Д.Соколова, произвели оценку значений энергий водородной связи (табл. I). Объекты сняты на ИКС-14.

Таблица I

Характеристика водородных связей в аммонийных фосфатах кобальта, никеля и марганца

Наименование объекта	$\Delta \nu$, cm^{-1}	$R(0...0)$ Å	Энергия водородной связи, Е ккал/моль
$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	3700-3368 = 332	2,76	5,6
	3700-2881 = 819	2,65	13,8
$NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	3700-3494 = 206	2,79	3,5
	3700-2962 = 738	2,67	12,5
$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	3700-2864 = 836	2,65	14,1
	3700-3394 = 306	2,77	5,2
	3700-2898 = 802	2,65	13,5

Вероятно, частоты поглощения 3368, 3494, 3394 cm^{-1} - в спектрах $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ можно отнести к колебаниям молекул воды, координированных ионами Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} соответственно и имеющих межмолекулярные водородные связи.

Частоты поглощения 2881, 2962 (2864) и 2898 cm^{-1} наиболее смещены в область низких частот и обусловлены, по-видимому, колебаниями молекул воды с наиболее растянутой в них связью OH. По-

гидризация молекул воды катионом металла и анионом PO_4^{3-} может приводить к образованию аниона, близкого к $H_xPO_4^{2-}$. Продуктами термического разложения последнего являются полифосфатные анионы.

Для определения роли NH_4^+ - группы в образовании водородной связи в аммонийных фосфатах кобальта, никеля и марганца были рассчитаны расстояния R_{N-O} между азотом группы NH_4^+ и кислородом аниона PO_4^{3-} (табл.2). Согласно Пиментелу в солях аммония образуются водородные связи типа $N-H...O$, расстояния R_{N-O} для которых равны $2,88 \pm 0,13 \text{ \AA}$.

Таблица 2

Значения расстояний R_{N-O} для частот поглощения NH_4^+ - группы в аммонийных фосфатах кобальта, никеля и марганца (данные ИКС-14)

Наименование объекта	$R_{N-O}, \text{ \AA}$	Частоты NH_4^+ - группы
$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	3,00 2,68 2,21	3186 3010 2744
$NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	2,96 2,78 2,22	3166 3066 2761
$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	3,04 2,65 2,22	3211 2993 2758

Вероятно, частоты поглощения NH_4^+ - группы, находящиеся в интервале $3200-3050 \text{ см}^{-1}$, соответствуют образованию водородных связей в аммонийных фосфатах кобальта, никеля и марганца.

По мере удаления воды и аммиака из аммонийных фосфатов металлов происходит изменения в инфракрасных спектрах продуктов обжига. Так, при нагревании исходного $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ до $310^\circ C$, $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ до $230^\circ C$ и $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ до $290^\circ C$ в спектре наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям $OH-$ и $NH-$ групп. Кроме того, в области характеристических частот фосфатного аниона обнаруживаются новые полосы при $750, 745$ и 724 см^{-1} (соответственно при разложении $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$), которые относятся к ν_{sym} аниона $P_2O_7^{4-}$.

На спектрах образцов, полученных прокаливанием исходных

$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 440, 500⁰С и $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 480, 600⁰С имеют частоты поглощения 661, 677 см⁻¹ и 676, 679 см⁻¹, которые, вероятно, относятся к колебанию CoO и MnO соответственно, образующимся при разложении аммонийных фосфатов кобальта и марганца.

Спектры образцов, полученных при полном разложении аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца, содержат частоты, которые относятся к характеристическим колебаниям групп PO_2 и PO_4 иона $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Согласно данным инфракрасной спектроскопии, основными продуктами термического разложения аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца являются пирофосфаты соответствующих металлов.

Влияние различных факторов на термическое разложение аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца

Для определения условий получения новых пигментов было изучено влияние температуры, продолжительности обжига и состава газовой фазы на состав образующихся при этом продуктов.

Обжиг аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца осуществляли в вертикальной печи, в которую помещали кварцевую трубку - реактор с пористой перегородкой. При достижении заданной температуры на пористую перегородку сверху помещали исследуемое вещество в количестве 2-2,5 г. Контролируемое количество воздуха, аммиака и паров воды подавали в реактор снизу.

Установлено, что нагревание $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере воздуха при 190⁰С приводит к одновременному удалению H_2O и NH_3 и образованию $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, количество которого увеличивается с продолжительностью прокалывания. Повышение температуры до 300⁰ и 410⁰С приводит к образованию три- и тетраполифосфатов кобальта соответственно. Полное удаление H_2O и NH_3 происходит при 500⁰С (1,5 часа). При этом увеличивается количество $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а количество орто-три- и тетраполифосфатов кобальта уменьшается. Продукт, полученный при температуре 700⁰С при 10 часовом прокалывании $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержит ~ 81% $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ~ 15% ортофосфата и ~ 4% триполифосфата кобальта.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что 55-60%

$Co_2P_2O_7$ образуется в результате полимеризации ортофосфатных анионов, остальное количество $40-45\% Co_2P_2O_7$ - за счет взаимодействия полифосфатов с CoO .

Нагревание $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ при $105^{\circ}C$ и $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ при $200^{\circ}C$ в атмосфере воздуха приводит к образованию в продуктах разложения $Ni_2P_2O_7$ и $Mn_2P_2O_7$ соответственно. Появление триполифосфата никеля наблюдается при $200^{\circ}C$, а тетраполифосфата никеля - при $300^{\circ}C$. Повышение температуры прокаливании $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ до $550-650^{\circ}C$ приводит к образованию пента- и гексаполифосфатов никеля соответственно. Полное удаление H_2O и NH_3 из $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ происходит при $720^{\circ}C$. Продукт, полученный при прокаливании $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в течение 10 часов при $720^{\circ}C$, состоит из пирофосфата никеля с небольшим количеством орто- и триполифосфата.

Триполифосфат марганца образуется при $340^{\circ}C$ при шестичасовом нагревании, свыше шести часов - образуется тетраполифосфат марганца. Окончательное удаление воды и аммиака происходит при нагревании $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в течение часа при $700^{\circ}C$. В составе продуктов разложения, полученных в интервале температур $500-700^{\circ}C$ присутствует пирофосфат марганца с небольшим количеством орто- и триполифосфата марганца.

Нагревание $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в атмосфере аммиака при $190^{\circ}C$ приводит к удалению воды при шестичасовом нагревании. В составе продукта нагревания присутствует ортофосфатный анион. Повышение температуры нагревания до $300^{\circ}C$ (0,5 часа) приводит к удалению воды и аммиака и появлению $Co_2P_2O_7$. Триполифосфат кобальта появляется при $410^{\circ}C$ (часовое нагревание). Образование небольших количеств тетраполифосфата кобальта происходит при $410^{\circ}C$ и $500^{\circ}C$ при трехчасовом и часовом обжиге естественно.

Нагревание $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в атмосфере паров воды при $190^{\circ}C$ (0,5 часа) приводит к образованию в продукте разложения $Co_2P_2O_7$. При повышении температуры обжига до $300-500^{\circ}C$ происходит дальнейшее удаление воды и аммиака, но усложнения анионного состава продукта разложения не происходит. Триполифосфат кобальта появляется при нагревании $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ при $700^{\circ}C$ в течение 0,5-3 часов. Нагревание $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ при $700^{\circ}C$ в течение шести часов приводит к упрощению состава продукта разложения. Хроматографическим методом об-

наружены орто-и пирофосфаты кобальта.

Таким образом, в токе аммиака и паров воды равновесие смещается по принципу Ле-Шателье в сторону исходных продуктов. Поэтому удаление воды и аммиака из $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ значительно замедляется в токе паров воды и аммиака соответственно. Этим можно объяснить отставание (во времени) полимеризации ортофосфатного аниона. В атмосфере паров воды состав продуктов разложения проще, чем при разложении в атмосфере аммиака и воздуха. Так, триполифосфат кобальта появляется при разложении $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в токе воздуха, аммиака и паров воды при 300 (0,5 час), 410 (1 час) и 700°C (0,5 час) соответственно. Образование полифосфатов при разложении $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ зависит от температуры и продолжительности обжига. На первых стадиях происходит усложнение, а при более высоких температурах - упрощение состава продуктов разложения.

Колориметрические свойства продуктов разложения аммонийного фосфата кобальта

В данной работе установлено, что в качестве пигментов могут применяться твердые продукты термического разложения $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$. В зависимости от температуры и продолжительности прокаливания можно получать продукты с различным цветовым тоном и яркостью. Для получения новых пигментов были исследованы колориметрические свойства промежуточных продуктов обжига $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

Колориметрические исследования проводили на спектрофотометре СФ-14, источник "С" (координаты эталона белого цвета) и компараторе цвета ЭКД-1, источник "С" (координаты эталона синего цвета). В качестве связующего при накрашке образцов использовали 1,5% раствор желатина.

На основании изучения последовательности физико-химических превращений, происходящих при разложении $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$, нами разработан способ получения нового пигмента - кобальта синего аммонийного. Результаты испытаний образцов пигмента показали, что они обладают качественно новым цветовым тоном. Пигмент кобальт синий аммонийный тонкодисперсный и не требует дополнительного измельчения. Он характеризуется хорошими пигментными свойствами -

высокой маслосеющей, стойкой светопрочностью и достаточной укрывистостью.

В связи с качественно новым цветовым тоном этот пигмент включен в число цветов "Атласа стандартных образцов цвета" созданного Всесоюзным научно-исследовательским институтом метрологии им. Д.И. Менделеева для стран-участниц СЭВ и представлен в нем в виде карты 13.2 затемнений и разбелок.

Для выяснения влияния различной газовой фазы на колориметрические свойства промежуточных продуктов разложения $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ были замерены их цветовые характеристики.

Установлено, что в продукте разложения, полученном при обжиге $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в атмосфере паров воды при $190^{\circ}C$ (0,5 час), обнаруживается $Co_2P_2O_7$. Цветовой тон (λ) для этих продуктов находится в области дополнительных цветов (560-564 нм), чистота тона (P) составляет 8-9%, коэффициент отражения (ρ) - 10,9-12,9% (табл.3).

Таблица 3

Изменение цветовых характеристик образцов в зависимости от условий разложения $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

Температура обжига, $^{\circ}C$	Продолжительность обжига, час	Анионный состав				Цветовые характеристики		
		орто-	пиро-	триполи-	тетраполи-	λ , нм	ρ , %	ρ , %
Исх.	$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	+	-	-	-	515	24	18,9
В атмосфере водяных паров								
190	0,5-6,0	+	+	-	-	564-560	9-8	12,9-10,9
300	0,5-6,0	+	+	-	-	460-450	6-4	9,7- 9,9
360	0,5-6,0	+	+	-	-	460-450	5-4	9,8-9,9
410	0,5-6,0	+	+	-	-	460-430	5-1	10,7-13,6
В атмосфере воздуха								
190	0,5-6,0	+	+	-	-	415-446	3-7	7,0-5,7
300	0,5-6,0	+	+	+	-	461-460	11-10	7,0-8,0
360	0,5-6,0	+	+	+	-	455-430	10,2	7,9-9,7
410	0,5-6,0	+	+	+	+	440-430	3-2	10,6-10,5
В атмосфере аммиака								
190	0,5-6,0	+	-	-	-	455	10	8,2-7,9
300	0,5-6,0	+	+	-	-	462-461	10	7,7-8,6
360	0,5-6,0	+	+	-	-	450-440	4-1	9,8-9,6
410	0,5	+	+	-	-	400	1	12,0
Обозначения:		+ присутствует, - отсутствует						

Нагревание $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в интервале температур 300–410°C (0,5–6 час) качественно не изменяет анионный состав продуктов разложения. Длина волны цветового тона для этих продуктов смещается в область видимой коротковолновой части спектра ($\lambda_1 = 450$ –460 нм).

Продукты, полученные при разложении $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в атмосфере воздуха при 190°C (0,5–6 час) имеют цветовой тон 415–446 нм (табл.3). Повышение температуры обжига до 300°C (0,5 час) приводит к образованию триполифосфата кобальта и к увеличению длины волны цветового тона до 460–461 нм, повышению чистоты тона и коэффициента отражения. Повышение температуры до 360–410°C приводит к увеличению количества триполифосфата кобальта, появлению тетраполифосфата кобальта и ухудшению цветовых характеристик продукта разложения.

Нагревание $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ в атмосфере аммиака при 190°C (0,5–6 час) приводит к частичному удалению воды, а в составе продукта разложения обнаруживается ортофосфатный анион. Продукт обжига имеет длину волны цветового тона 455 нм. Нагревание $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ до 300°C (0,5–6 час) ведет к появлению в продуктах обжига $Co_2P_2O_7$ и увеличению длины волны цветового тона до 462 нм. Дальнейшее повышение температуры обжига до 360–410°C приводит к ухудшению цветовых характеристик продукта.

Таким образом, при обжиге $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ можно получать промежуточные продукты разложения с колориметрическими характеристиками, приближающимися к "чисто синему" цвету в интервале температур:

- 1) в токе водяных паров 300°C (0,5–6 час) – 410°C (0,5 часа);
- 2) в токе воздуха 300°C (0,5–6 час) – 360°C (0,5 часа);
- 3) в токе аммиака 190°C (0,5–6 час) – 360°C (0,5 час).

Установлено, что пигменты, полученные в токе водяных паров имеют более высокую яркость, а в атмосфере аммиака – более высокую насыщенность по сравнению с пигментом кобальтом синим ($CoO \cdot Al_2O_3$), выпускаемым промышленностью для производства художественных красок.

ВЫВОДЫ

I. С использованием термографического анализа и методов инфракрасной спектроскопии, бумажной хроматографии, рентгенофазо -

Вого анализа изучена последовательность физико-химических превращений, происходящих при термическом разложении аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца. На основных стадиях процес - сов разложения были сняты и расшифрованы инфракрасные спектры, рентгенограммы, а также получены хроматограммы продуктов разложения.

2. Результаты такого исследования показали, что удаление воды и аммиака из аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца происходит одновременно в интервале температур $170-510^{\circ}\text{C}$, $90-690^{\circ}$ и $130-480^{\circ}\text{C}$ соответственно. Это приводит к глубоким структурным превращениям ортофосфатного аниона и образованию смеси полифосфатов и гидроксидов соответствующих металлов. Образование конечных продуктов - пирофосфатов металлов является следствием вторичных процессов взаимодействия промежуточных продуктов разложения друг с другом.

3. Для оценки состояния воды и аммонийной группы были изучены инфракрасные спектры исходных аммонийных фосфатов кобальта, никеля, марганца, частично обезвоженного $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 0,17\text{H}_2\text{O}$, безводного CoNH_4PO_4 , а также дейтероаналогов $\text{CoND}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это позволило произвести отнесение частот к колебаниям OH - и NH - групп в области валентных колебаний воды и аммонийной группы и оценить энергию водородной связи воды.

4. Установлено, что в структуре $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ существует не менее трех неравноценных видов воды, два из которых участвуют в образовании сильной водородной связи, в структуре $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ существует не менее двух неравноценных видов воды, один из которых образует сильную водородную связь. Показано, что большей энергии водородной связи соответствует большая степень полимеризации ортофосфатного аниона.

5. Установлено, что в инфракрасных спектрах аммонийных фосфатов кобальта, никеля и марганца колебания NH - связи обусловлены ионами аммония. Частоты их поглощения расположены в интервале $3200-3050 \text{ см}^{-1}$.

6. На основании знания последовательности физико-химических превращений, происходящих при термическом разложении аммонийного фосфата кобальта, разработан способ получения нового пигмента - кобальта синего аммонийного.

7. Изучено влияние температуры, продолжительности обжига и состава газовой фазы на состав и колориметрические свойства промежуточных продуктов обжига аммонийного фосфата кобальта. Установлены температурные интервалы получения пигментов, приближающихся к "чисто синему" цвету.

8. Проведена сравнительная характеристика пигментов, полученных при разложении $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в токе воздуха, аммиака и паров воды и синего кобальта ($\text{CoO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$), выпускаемого промышленностью. Показано, что по колориметрическим свойствам пигменты, полученные в токе аммиака и паров воды, превосходят синий кобальт.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Л.Н.Щегров, В.В.Печковский, А.Г.Рядченко, Р.Я.Мельникова. О термическом разложении аммонийного фосфата кобальта (II). Ж. неорганической химии, 16, II, 3056-3061 (1971).
2. Л.Н.Щегров, В.В.Печковский, А.Г.Рядченко. Термографическое исследование аммонийного фосфата никеля (II). Изв. АН БССР, сер. хим. наук, №4, 86-91 (1972).
3. Л.Н.Щегров, В.В.Печковский, А.Г.Рядченко. Исследование термического разложения марганцеааммонийфосфата. Изв. ВУЗов, Химия и хим. технология, 16, 5, 671-673 (1973).
4. Л.Н.Щегров, А.Г.Рядченко. Инфракрасные спектры поглощения кобальтааммонийфосфата. Изв. ВУЗов, Химия и хим. технология, 17, 9, 1419-1421 (1974).
5. А.Г.Рядченко, Л.Н.Щегров. Колориметрические свойства пигментов, полученных разложением аммонийного фосфата кобальта. Лакокрасочные материалы и их применение. №1, 11-13 (1975).
6. А.Г.Рядченко, Л.Н.Щегров. Термическое разложение $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере воздуха, аммиака и паров воды. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 11, II, 2034-2036 (1975).

... ..

... ..

Александра Гавриловна Рядченко
**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
 АММОНИЙНЫХ ФОСФАТОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА**
 Корректоры: В. П. Макаренкова, Н. Ф. Соколова

АТ 11170. Подписано в печать 9. III. 1977 г. Формат 60x84/16. Тираж 100 экз.
 Уч.-изд. л. 1. Заказ 130. Бесплатно.
 Отпечатано на ротаприте БТИ им. С. М. Кирова.
 Минск, Свердловга, 13.