

УДК 546.185.47+732

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРАТОВ ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ ДВОЙНЫХ ОРТОФОСФАТОВ ЦИНКА — КОБАЛЬТА

Л. Н. Щегров, Н. М. Антрапцева, А. С. Костенко

В работе [1] приведены условия образования не описанных ранее двойных трехзамещенных ортофосфатов цинка — кобальта, полученных при взаимодействии механической смеси основных карбонатов цинка и кобальта с ортофосфорной кислотой. Эти фосфаты изоструктурны с орторомбическим гопеитом $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и представляют изоморфный ряд твердых растворов на основе $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Установлен состав фосфатов, отвечающий формуле $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, где $0 < x \leq 1,00$, и конкретизирован интервал значений x , объясняемый неравноценностью координационных возможностей атомов цинка орторомбического гопеита.

Поведение двойных трехзамещенных ортофосфатов цинка — кобальта при нагревании не изучено. Исследования термоллиза индивидуальных трехзамещенных ортофосфатов цинка и кобальта [2—4] показали значительные различия в их поведении при нагревании, обусловленные влиянием природы катиона [5].

Целью данной работы явилось изучение термической дегидратации двойных ортофосфатов $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, синтезированных по методу [1], и установление влияния их состава на характеристики процесса.

Основным объектом исследования служил ортофосфат состава $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($x=1,00$), являющийся предельно насыщенным твердым раствором [1], в котором заменены на кобальт все атомы цинка, способные изоморфно замещаться кобальтом, то есть атомы цинка, находящиеся в $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в октаэдрическом окружении.

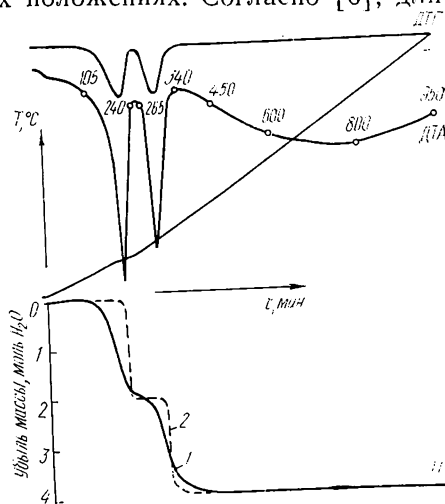
Химический анализ и идентификацию синтезированных соединений и продуктов их дегидратации проводили по [1]. Дегидратацию изучали с использованием дериватографа Q-1500 D при нагревании на воздухе до 950° в динамическом (навеска образца 1,0000 г, скорость нагрева 2,5 град/мин, тигли платиновые с крышками, эталон сравнения — свежепрокаленный оксид алюминия) и квази-изотермическом (квазитигель, скорость нагрева 3 град/мин) режимах. Для расшифровки превращений, происходящих на различных стадиях термической дегидратации, отбирали пробы образца и анализировали их по методике, описанной в [3].

Согласно результатам дериватографических исследований, термическая дегидратация ортофосфата $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ протекает в две стадии, характеризующиеся наличием на кривой ДТА двух глубоких эндотермических эффектов (рисунок). Потеря массы образцом на каждом этапе отвечает удалению двух молекул воды.

Процесс обезвоживания индивидуального $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ также протекает с попарным удалением четырех молекул воды, что находится в полном соответствии с энергетическим состоянием молекул координированной воды, обусловленным структурой орторомбического гопеита [6]. Учитывая установленную ранее [1] изоструктурность $Zn_3(PO_4)_2 \times$

$\times 4\text{H}_2\text{O}$ и исследуемых ортофосфатов цинка — кобальта, образующихся в результате частичного или полного изоморфного замещения цинка, находящегося в $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в шестерной координации, на кобальт, а также близость ионных радиусов Zn^{2+} (0,890 Å) и Co (0,885 Å) [7], можно полагать, что в структуре двойных ортофосфатов цинка — кобальта молекулы координированной воды также находятся в двух кристаллографически неэквивалентных положениях. Согласно [6], длины связей катион — координированная молекула воды составляют 2,099 (H_2O_I) и 2,116 Å (H_2O_{II}) для молекул воды, занимающих противоположные вершины октаэдра (*транс*-положение), и 2,159 Å (H_2O_{III}) — для молекул, расположенных в вершинах общего ребра октаэдра (*цис*-положение). Поэтому на первом этапе дегидратации $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и $\text{Zn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ удаляются одновременно две молекулы воды, обладающие оди-

Дериватограмма $\text{Zn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1 — динамический; 2 — квази-изотермический режим (○ — место отбора проб образца).



наковым и максимальным расстоянием связей — катион — вода, равным 2,159 Å, то есть две молекулы H_2O_{III} . Различие в длинах связи двух оставшихся молекул воды (2,099 и 2,116 Å) оказывается недостаточным для их существенного отличия в энергетическом состоянии, и поэтому при дальнейшем повышении температуры они также удаляются одновременно (второй этап дегидратации). Разделить процессы удаления каждой из этих двух молекул воды оказалось невозможным и при использовании квази-изотермического режима нагрева (см. рисунок, кривая 2).

Рентгенофазовый анализ образцов, характеризующих каждую стадию термической дегидратации $\text{Zn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, показал, (табл. 1), что продукт, образовавшийся после удаления двух наименее прочно связанных молекул воды, является дигидратом двойных ортофосфатов цинка — кобальта $\text{Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, изоструктурным дигидрату $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Полученные дигидраты $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_{2,41}\text{Co}_{0,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ устойчивы в интервале температур, который с увеличением содержания кобальта сдвигается в область более высоких температур (табл. 2). Согласно рентгенографическим исследованиям в указанных температурных интервалах (табл. 1) происходит совершенствование кристаллической структуры дигидратов, выражающееся в увеличении интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов.

Интервал устойчивости как тетра-, так и дигидратов исследуемых ортофосфатов значительно расширяется при использовании квази-изотермического режима, когда обезвоживание протекает при постоянном парциальном давлении паров воды, близком к термодинамически равновесному (см. рисунок, кривая 2). Дальнейшее нагревание, как указывалось выше, приводит к удалению двух оставшихся молекул воды с образованием полностью обезвоженного продукта, которым, согласно результатам рентгенофазового анализа (см. табл. 1), является твердый раствор $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$ со структурой типа $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Состав продуктов дегидратации — $\gamma\text{-Zn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ и $\gamma\text{-Zn}_{2,41}\text{Co}_{0,58}(\text{PO}_4)_2$ — остается постоянным при нагревании образца до 950° (см. табл. 1). Некоторое же увеличение интенсивности рефлексов на

рентгенограммах характеризует совершенствование кристаллической структуры. Конденсации ортофосфатного аниона, согласно результатам хроматографии на бумаге, в исследуемом интервале дегидратации ортофосфатов $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (20—950°) не происходит.

Таблица 1

Рентгенометрические данные $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и продуктов его термической дегидратации, обезвоженных в условиях термографирования

$Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$				$Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$				$\gamma-Zn_2Co(PO_4)_2$			
20—105 °C				240—265 °C				340—950 °C			
<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₁	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₁	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₁	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₁	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₁	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₁
9,10	80	1,994	17	7,087	100	1,886	6	5,59	6	1,814	8
5,29	13	1,935	30	5,215	5	1,812	20	4,34	47	1,768	12
5,073	11	1,820	23	5,016	6	1,590	9	4,01	24	1,743	8
4,848	42	1,784	3	4,791	8	1,566	17	3,860	18	1,696	6
4,552	49	1,728	5	4,370	17	1,368	7	3,675	5	1,671	13
4,409	39	1,692	7	4,278	15	1,351	2	3,424	100	1,636	10
3,993	15	1,668	5	3,920	63	1,332	8	3,220	13	1,554	13
3,880	21	1,654	6	3,630	17	1,274	3	3,024	14	1,547	13
3,654	8	1,631	4	3,531	6			2,903	9	1,534	13
3,456	20	1,613	3	3,399	4			2,800	26	1,508	11
3,380	41	1,593	4	3,202	37			2,734	9	1,479	8
3,120	8	1,563	13	3,016	20			2,625	9	1,451	9
3,002	6	1,524	13	2,946	27			2,507	46	1,424	3
2,950	9	1,506	14	2,607	13			2,445	45	1,399	11
2,849	100	1,478	4	2,511	13			2,394	13	1,386	10
2,745	3	1,457	3	2,475	13			2,356	5	1,377	11
2,640	18	1,439	4	2,340	12			2,300	6	1,322	8
2,607	27	1,428	2	2,348	4			2,235	10	1,276	4
2,505	50	1,413	4	2,329	3			2,163	5	1,242	4
2,419	20	1,377	2	2,290	4			2,090	27		
2,339	8	1,355	3	2,191	4			2,032	21		
2,263	21	1,306	3	2,078	5			1,932	8		
2,196	7	1,283	3	1,990	11			1,891	6		
2,155	10	1,268	2	1,958	20			1,866	4		
2,097	10			1,930	23			1,842	13		

Таблица 2

Зависимость термической устойчивости ортофосфатов от их состава

Состав ортофосфата	I Стадия обезвоживания, °C			II Стадия обезвоживания, °C		
	Начало	Конец	Максимум скорости	Начало	Конец	Максимум скорости
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	70	170	130	195	295	235
$Zn_{2,4}Co_{0,6}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	80	230	190	250	330	300
$Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	105	240	200	265	340	285

Такова общая схема процесса дегидратации двойных ортофосфатов цинка — кобальта, которая сохраняется вне зависимости от содержания цинка и кобальта в координационном полиэдре изоструктурных кристаллогидратов. Однако термическая устойчивость исследуемых ортофосфатов, то есть температура начала удаления кристаллизационной воды (первый этап дегидратации) и термическая устойчивость продуктов частичной дегидратации (второй этап) зависят от их состава.

Согласно термографическим исследованиям, с увеличением содержания кобальта в ортофосфате, то есть с переходом от $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ к $Zn_{2,41}Co_{0,58}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, термическая устойчивость возрастает с 70 до 80 и 105° соответственно (см. табл. 2). Данный вывод находится в хорошем соответствии с результатом ИК-спектроскопических исследований двойных ортофосфатов цинка — кобальта. Оценка энергии водородных связей, реализуемых в структуре кристаллогидратов ортофосфатов цинка—кобальта [1] как между молекулами воды и анионом, так и между самими молекулами воды, показывает, что с увеличением содержания кобальта в координационном полиэдре значения энергии водородных связей, реализуемых в структуре, возрастают и составляют для наиболее прочной водородной связи в $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 6,36 ккал/моль, в $Zn_{2,41}Co_{0,58}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 7,05, в $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 7,28 ккал/моль.

Таким образом, установлено, что процесс термической дегидратации ортофосфатов цинка — кобальта, представляющих твердые растворы на основе $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [1], протекает в соответствии с обезвоживанием индивидуального $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Определяющим фактором химизма термолита двойных ортофосфатов цинка — кобальта является их исходная кристаллическая структура. Природа катиона сказывается лишь в изменении температурных интервалов отдельных стадий процесса.

1. Щегров Л. Н., Антратцева Н. М. Взаимодействие смеси основных карбонатов цинка и кобальта с ортофосфорной кислотой.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 8, с. 797—802.
2. Котлова Л. Г., Шепочкина Н. И., Кобцев Б. М. Термографическое исследование $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1975, 11, № 8, с. 1461—1465.
3. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Ещенко Я. С. Особенности процесса дегидратации $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.— Журн. прикл. химии, 1969, 42, № 7, с. 1451—1456.
4. Природа продуктов обезвоживания кристаллогидратов ортофосфата кобальта / Е. Д. Дзюба, Т. И. Салонец, Р. Я. Мельникова, В. В. Печковский.— Координац. химия, 1977, 3, № 11, с. 1688—1692.
5. Щегров Л. Н. О закономерностях обезвоживания кристаллогидратов на примере трехзамещенных ортофосфатов двухвалентных металлов.— Журн. неорган. химии, 1975, 20, № 4, с. 998—1001.
6. Whitaker A. The crystal structure of hopeite. $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.— Acta Crystallogr., 1975, 31, N 8, p. 2026—2035.
7. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii.— Ibid., 1970, 26, N 7, p. 1046—1048.

Украинская сельскохозяйственная академия,
Киев

Поступила 11.04.83

УДК 541.183

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА Li-МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

С. В. Бондаренко, А. И. Жукова, Ю. И. Тарасевич, В. В. Ланин

Сопоставительный анализ термодинамических характеристик адсорбции углеводородов на образцах каолинита и монтмориллонита, модифицированных в различной степени солями алкиламмония, позволил выявить существенную роль поверхностных микропор на боковых гранях кристаллов органозамещенных слоистых силикатов с расширяющейся структурной ячейкой в процессах адсорбции и разделения углеводородов при очень низких степенях заполнения поверхности [1]. Чтобы подтвердить корректность сделанного вывода, следует оценить термодинамические параметры адсорбции углеводородов на идентичных в кристаллохимическом отношении образцах, но отличающихся степенью