

## НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

*Н.М. Прокопчук, В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко*  
*Національний аграрний університет, м. Київ*

УДК 546.185'47'742'171.1'212

### ПОТРІЙНІ МОНОФОСФАТИ АКВААМІНОКОБАЛЬТУ(II) - НІКЕЛЮ(II) - ЦИНКУ

Хімія фосфатів активно розвивається, оскільки фосфати перехідних металів мають цінні технічні властивості [1]. Вони знаходять широке застосування як пігменти, каталізатори, люмінофори [2,3], біологічно активні речовини [4,5], а тому існує потреба у розробці та дослідженні умов і методів синтезу нових фосфатних матеріалів. В літературі описані структури координаційної будови з аніоном  $\text{PO}_4^{3-}$  - аквааміномонофосфати, що містять один [6-8] або два [9,10] йони:  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$ . Мета даної роботи полягала в тому, щоб синтезувати аквааміномонофосфати, що містили б одночасно три катіони, оскільки такі речовини можуть поєднувати або мати нові потенційно корисні властивості.

#### Експериментальна частина

Завданням було одержати у твердому стані потрібну сіль монофосфату акваамінокобальту(II)-нікелю(II)-цинку з різним мольним співвідношенням вмісту  $\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$  (відповідно 2:1:1; 1:1:1; 1:2:1; 1:1:2).

Для цього механічну суміш наважок монофосфатів відповідних металів  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , синтезованих за методиками [11,12], взятих відповідно до заданих мольних співвідношень  $\text{Co}:\text{Ni}:\text{Zn}$ , тривалий час витримували в атмосфері газоподібного аміаку в герметичній камері до появи візуальних ознак взаємодії, що проявлялися в вигляді «розпливання» твердої фази, а далі одержаний продукт сушили на повітрі при кімнатній температурі до постійної маси [13]. Синтезована потрібна сіль має загальну брутто-формулу  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Zn}_z(\text{PO}_4)_2 \cdot n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ , де  $x=1,50 \div 0,75$ ;  $n=1,00 \div 3,80$ ;  $m=6,40 \div 7,70$ . Слід зазначити, що всі одержані полідисперсні речовини мають рожевий колір, тобто у спектрі відбиття видимого світла основним хромофором є йон кобальту незалежно від його кількісного вмісту у синтезованій сполуді. Хімічний склад синтезованих сполук наведений у табл. 1.

Вміст кобальту(II), нікелю(II) і цинку у вихідних речовинах визначали методом комплексометричного титрування [14]. При їх одночасній присутності у синтезованих сполуках вміст нікелю(II) визначали ваговим методом у вигляді диметилглюксимату [15], вміст кобальту(II) – фотометричним методом з  $\square$ -нітросо- $\beta$ -нафтолом [16]; вміст цинку - методом інверсійної хронопотенціометрії на приладі М-ХА 1000-5 [17]. Вміст фосфору визначали ваговим хіноліномолібденовим методом [18], аміаку - титриметрично з попередньою відгонкою на приладі Сереньєва [19,20], загальний вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні протягом двох годин при  $750^\circ\text{C}$ .

ІЧ спектри записували на спектрофотометрі Specord 75-IR. Зразок для зйомки готували у вигляді спресованої з КВг таблетки, яка містила 0,2-0,3 мас. % досліджуваної речовини. Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання). Як монохроматор використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів  $2\theta$  4-80 $^\circ$ . Крок сканування складав 0,05 $^\circ$ , час експозиції в точці – 3-9 с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фройгхта, виділяючи  $K_{01}$ -компонент. Розрахунки параметрів комірки кристалічної решітки проводили за методикою [21].

#### Обговорення результатів

Встановлено, що склад продуктів синтезу за мольним співвідношенням йонів металів відповідає їх заданому співвідношенню у вихідній суміші монофосфатів кобальту, нікелю(II) і цинку (табл. 1). За даними хімічного аналізу продуктів встановлено їх формули у вигляді речовинного складу компонентів (брутто-формули):  $\text{Co}_{1,50}\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \square 3,8\text{NH}_3 \square 7,4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_{1,00}\text{Ni}_{1,00}\text{Zn}_{1,00}(\text{PO}_4)_{2,0} \square 1,3\text{NH}_3 \square 7,1\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{1,50}\text{Zn}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \square 1,2\text{NH}_3 \square 7,7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{1,50}(\text{PO}_4)_{2,0} \square 1,0\text{NH}_3 \square 6,4\text{H}_2\text{O}$ .

Наявність координованого катіонами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  аміаку в складі синтезованих сполук підтверджено даними ІЧ спектроскопії. У табл. 2 наведено характеристичні частоти смуг поглинання координованих молекул  $\text{NH}_3$ .

Таблиця 1

## Визначення хімічної формули аквааміномонофосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-цинку

Показники складу	Компоненти продуктів					
	CoO	NiO	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Знайдено, %:						
Продукт 1	20,13	9,85	10,82	24,76	11,17	23,27
Продукт 2	14,35	14,28	15,57	27,13	4,30	24,40
Продукт 3	10,63	20,89	11,54	26,97	3,78	26,19
Продукт 4	11,13	11,05	23,92	27,98	3,36	22,56
Обчислено, %:						
Продукт 1	19,76	9,86	10,73	24,95	11,24	23,45
Продукт 2	14,32	14,30	15,56	27,13	4,29	24,39
Продукт 3	10,62	21,20	11,54	26,82	3,76	26,06
Продукт 4	11,07	11,05	24,04	27,95	3,35	22,54
Хімічна формула за речовинним складом:						
Продукт 1	Co <sub>1,50</sub> Ni <sub>0,75</sub> Zn <sub>0,75</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,0</sub> □3,8NH <sub>3</sub> □7,4H <sub>2</sub> O					
Продукт 2	Co <sub>1,00</sub> Ni <sub>1,00</sub> Zn <sub>1,00</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,0</sub> □1,3NH <sub>3</sub> □7,1H <sub>2</sub> O					
Продукт 3	Co <sub>0,75</sub> Ni <sub>1,50</sub> Zn <sub>0,75</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,0</sub> □1,2NH <sub>3</sub> □7,7H <sub>2</sub> O					
Продукт 4	Co <sub>0,75</sub> Ni <sub>0,75</sub> Zn <sub>1,50</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,0</sub> □1,0NH <sub>3</sub> □6,4H <sub>2</sub> O					

Таблиця 2

Частоти максимумів смуг поглинання NH<sub>3</sub> на ІЧ спектрах потрійних аквааміномонофосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-цинку

Co <sub>1,50</sub> Ni <sub>0,75</sub> Zn <sub>0,75</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> · 3,8NH <sub>3</sub> ·7,4H <sub>2</sub> O	Co <sub>1,00</sub> Ni <sub>1,00</sub> Zn <sub>1,00</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,0</sub> · 1,3NH <sub>3</sub> ·7,1H <sub>2</sub> O	Co <sub>0,75</sub> Ni <sub>1,50</sub> Zn <sub>0,75</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,0</sub> · 1,2NH <sub>3</sub> ·7,7H <sub>2</sub> O	Co <sub>0,75</sub> Ni <sub>0,75</sub> Zn <sub>1,50</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,0</sub> · 1,0NH <sub>3</sub> ·6,4H <sub>2</sub> O	Віднесення частот
3440 с. 3400-2900 с.ш.	3445 с. 3405-3000 с.ш.	3445 с. 3405-3000 с.ш.	1450 с. 3400-2950 с.ш.	ν(H <sub>2</sub> O), ν <sub>ас</sub> (NH <sub>3</sub> )
1600 ср.	1595 ср.	1600 с.	1605 ср.	ν(H <sub>2</sub> O), δ <sub>ас</sub> (NH <sub>3</sub> )
1455 пл. 1390 ср. 1350 пл. 1310 пл. 1215 сл.	1450 пл. 1380 сл. 1340 пл. 1310 сл. 1205 сл.	1460 пл. 1385 сл. 1340 пл. 1290 ср. 1210 сл.	1445 пл. 1390 сл. 1335 пл. 1315 сл. 1210 сл.	δ <sub>с</sub> (NH <sub>3</sub> )
1045 пл. 1010 с. 960 с. 920 пл.	1055 пл. 1020 с. 970 с. 930 с.	1050 пл. 1030 с. 970 пл. 935 пл.	1045 пл. 1015 с. 965 с. 930 с.	ν <sub>ас</sub> (PO <sub>4</sub> ), ν <sub>с</sub> (PO <sub>4</sub> ), ν <sub>ас</sub> (POH), γ(POH)
680 ср.	690 сл.	690 сл.	685 ср.	ρ <sub>т</sub> (NH <sub>3</sub> ),
560 пл. 545 с.	560 пл. 530 с.	555 пл. 540 с.	570 пл. 540 с.	δ <sub>ас</sub> (PO <sub>4</sub> )
470 пл. 410 пл.	480 пл. 415 сл.	465 пл. 415 пл.	470 пл. 420 сл.	δ <sub>с</sub> (PO <sub>4</sub> ), ν(M-O), ν(M-N)

с. - сильна; ср. - середня; сл. - слабка; пл. - плече.

ІЧ спектри синтезованих і вихідних речовин містять близько 1600 см<sup>-1</sup> смугу поглинання, яку неможливо однозначно віднести до коливань зв'язків O-H чи N-H, оскільки вони перекриваються в цій області. В ІЧ спектрі потрійної сілі аквааміномонофосфату кобальту(II)-нікелю(II)-цинку спостерігаються смуги поглинання в інтервалі 1460...1205 см<sup>-1</sup> (табл. 2), характерні лише для координованої молекули аміаку, які відсутні в ІЧ спектрах вихідних Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O і Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, що підтверджується також методами хімічного аналізу, зокрема мольним співвідношенням (Ni+Co+Zn) : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 3:1. Зміщення у більш високочастотну область розташування смуги, що відповідає деформаційним

коливанням координованих металом молекул аміаку ( $1460\text{...}1380\text{ см}^{-1}$ ) пояснюється утворенням стійкого водневого зв'язку з переносом протону до аніону [22].

Асиметричні і симетричні валентні коливання групи  $\text{PO}_4^{3-}$  у області  $1055\text{...}530\text{ см}^{-1}$  доводять присутність монофосфатної групи і фіксуються в ІЧ спектрах всіх досліджених сполук. В області  $470\text{...}410\text{ см}^{-1}$  спостерігаються максимуми поглинання, віднесені до валентних коливань зв'язків  $\text{Me-N}$  та  $\text{Me-O}$ .

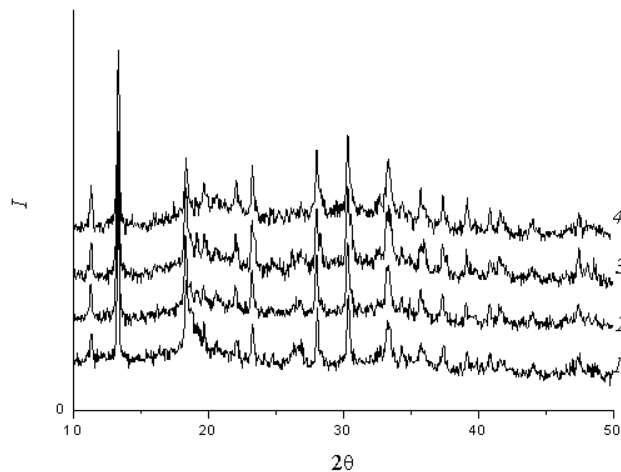
За даними рентгенофазового аналізу, всі синтезовані потрійні солі кобальту(II)-нікелю(II)-цинку індивідуального складу представлені однією фазою, та ізоструктурні між собою та з ортофосфатом кобальту(II) октагідратом [23]. Параметри елементарної комірки одержаних сполук наведено у табл. 3, дифрактограми представлено на рис. 1.

Таблиця 3

**Кристалохімічні характеристики потрійних солей аквааміномонофосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-цинку (всі – моноклінна сингонія)**

Сполука	Параметри елементарної комірки				
	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	$\gamma$ , град	Об'єм, нм <sup>3</sup>
$\text{Co}_{1,50}\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 3,8\text{NH}_3 \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$	1,0005	1,3316	0,4671	104,83	0,601616
$\text{Co}_{1,00}\text{Ni}_{1,00}\text{Zn}_{1,00}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 1,3\text{NH}_3 \cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$	1,0017	1,3321	0,4672	104,83	0,602700
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{1,50}\text{Zn}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 1,2\text{NH}_3 \cdot 7,7\text{H}_2\text{O}$	1,0013	1,3326	0,4670	104,80	0,602475
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{1,50}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 1,0\text{NH}_3 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$	1,0012	1,3315	0,4673	104,83	0,602207

Слід зазначити, що сполука  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{1,50}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 1,0\text{NH}_3 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$ , де мольна частка цинку найбільша, містить найменшу сумарну кількість молів аміаку і води, що є логічним, оскільки традиційне координаційне число для цинку рівне 4, тоді як для кобальту(II) і нікелю(II) більш характерним є 6. Аналогічна залежність щодо вмісту води та сумарної кількості аміаку і води спостерігалась і в подвійних аквааміномонофосфатах кобальту(II)-цинку та нікелю(II)-цинку, але, на відміну від потрійних, подвійні солі зі зростанням мольної частки цинку містили більшу кількість молів аміаку і води [9,10]. Отже, саме присутність третього катіону – кобальту чи нікелю – детермінує ступінь насичення спільної координаційної сфери трьох іонів-комплексоутворювачів.



**Рис. 1. Дифрактограми  $\text{Co}_{1,50}\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 3,8\text{NH}_3 \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Co}_{1,00}\text{Ni}_{1,00}\text{Zn}_{1,00}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 1,3\text{NH}_3 \cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{1,50}\text{Zn}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 1,2\text{NH}_3 \cdot 7,7\text{H}_2\text{O}$  (3),  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{1,50}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 1,0\text{NH}_3 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$  (4)**

Продукт 2 (табл. 1) є умовним еталоном, оскільки мольні частки кожного з катіонів у ньому є рівними. При збільшенні мольної частки кобальту(II) (табл. 1, продукт 1) значно зростає вміст аміаку, якщо зростає вміст нікелю(II) (табл. 1, продукт 3) – дещо збільшується вміст води, тоді як у зразку зі співвідношенням  $\text{Co}:\text{Ni}:\text{Zn} = 1:1:2$  – аміаку і води найменше (табл. 1, продукт 4).

Отже, вперше синтезовано потрібні акваміномонофосфати кобальту(II)-нікелю(II)-цинку регульованого катіонного складу. Встановлено залежність між мольним співвідношенням вмісту йонів перехідних металів та насиченістю і співвідношенням кількості лігандів аміаку та води у їх спільній координаційній сфері. Склад синтезованих зразків визначено методами хімічного, рентгенофазового аналізу та ІЧ спектроскопії.

## РЕЗЮМЕ

Вперше виділено у твердому стані потрібні монофосфати аквамінокобальту(II)-нікелю(II)-цинку. Склад синтезованих сполук доведено методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії і рентгенофазового аналізу.

## РЕЗЮМЕ

Впервые выделены в твердом состоянии тройные монофосфаты акваамминокобальта(II)-никеля(II)-цинка. Состав синтезированных соединений доказан методами химического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

## SUMMARY

For the first time Aquaamminoorthophosphates of Cobalt(II)-Nickel(II)-Zinc were isolated in the solid state. The chemical composition of new compounds was determined by methods of chemical analysis, IR spectroscopy, X-ray analysis.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Неорганические фосфатные материалы / Под ред. Т. Каназава. - К.: Наук. думка, 1998. - 298 с.
2. A. Tofghi, C. Rey, D.D. Lee. Use of Foreign Ions in Ca-P Cements for the Control of Processing, Setting Reaction and Physico-Chemical Characteristics // 7th World Biomaterials Congress. May 2004. - P. 1444.
3. Hutchings, Graham J.; Lopez-Sanchez, J. Antonio; Bartley, Jonathan K.; Webster, Jeremy M.; Burrows, Andrew; Kiely, Christopher J.; Carley, Albert F.; Rhodes, Colin; Hävecker, Michael; Knop-Gericke, Axel; Mayer, Ralf W.; Schlögl, Robert; Volta, Jean Claude; Poliakov, Martyn. Amorphous vanadium phosphate catalysts prepared using precipitation with supercritical CO<sub>2</sub> as an antisolvent // J. of Catalysis, 2002, Vol. 208, N1. - P. 197-210.
4. Бублик Л.І., Черв'якова Л.М., Панченко Т.П., Прокопчук Н.М. Вплив обробки насіння цукрових буряків на його посівні якості // Карантин і захист рослин. - 2007. - № 7. - С. 14-16.
5. Копілевич В.А., Щегров Л.М., Войтенко Л.В. та ін. Кристалічний фосфат аквааміноцинка як стимулятор росту кукурудзи і люпину білого та спосіб його одержання. Пат. України № 13102 // Бюл. - 1997. - №1.
6. Войтенко Л.В., Щегров Л.Н., Копілевич В.А. Получение твердых фосфатов акваамминмеди (II) и акваамминцинка // Укр. хим. журн. - 1992. - Т. 58, № 3. - С. 223 - 226.
7. Войтенко Л.В., Копілевич В.А., Щегров Л.Н. Об аммиачных фосфатах меди (II), цинка и кобальта(II). // Журн. неорг. химии. - 1992. - Т.37, Вып. 9. - С. 2055 - 2060.
8. Копілевич В.А., Прокопчук Н.М., Войтенко Л.В. Синтез гідратованого аміачного ортофосфату нікелю(II) // Наукові записки ТНПУ ім. В.Гнатюка. Серія: Хімія. - 2006. - № 10. - С. 58-61.
9. Прокопчук Н.М., Копілевич В.А., Войтенко Л.В. Синтез і фізико-хімічні властивості акваміноортофосфатів нікелю(II) - цинку, нікелю(II) - кобальту(II) і кобальту(II) - цинку // Наукові записки ТНПУ ім. В.Гнатюка. Серія: Хімія. - 2007. - № 11. - С. 14-17.
10. Копілевич В.А., Прокопчук Н.М., Войтенко Л.В. Синтез і властивості твердих гетерометальних аквамінофосфатів нікель(II)-цинк // Вопросы химии и химической технологии. - 2006. - № 6. - С. 25-28.
11. Войтенко Л.В., Копілевич В.А., Щегров Л.Н. Способ получения фосфата кобальта(II) октагидрата. Пат. СССР 1797597 // Б. - 1993. - № 7.
12. Копілевич В.А., Щегров Л.Н., Войтенко Л.В. и др. Способ получения трехзамещенного фосфата цинка тетрагидрата. Авт. свид. СССР 1710503 // Б. И. - 1992. - №5.
13. Копілевич В.А., Прокопчук Н.М., Войтенко Л.В. Потрійний акваміноортофосфат нікелю(II)-кобальту(II)-цинку. Пат. України 23516 // Бюл. - 2007. - № 7.
14. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. - М. и Л., ГХИ, 1960. - 280 с.
15. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. Сер. Аналитическая химия элементов. - М.: Наука, 1966. - 199 с.
16. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. Сер. Аналитическая химия элементов. - М.: Наука, 1965. - 260 с.
17. Карнаухов О.І., Полумбрик О.М., Безніс А.Т., Суровцев І.В. Інверсійно-хронопотенціометричне визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища: Наук.-метод. Розробка для студентів та фахівців, які спеціалізуються з питань екології агропромислового комплексу (рос. мовою). - К.: УДУХТ, 1997. - 90 с.
18. ГОСТ 20851.1 - 75 (СТ СЭВ 2531 - 80, СТ СЭВ 2532 - 80, СТ СЭВ 3369 - 81), ГОСТ 20851.2 - 75 - ГОСТ 20851.4 - 75. Удобрения минеральные. Методы анализа. - Введ. 01.01.76. - М.: Изд - во стандартов, 1983. - 75 с.
19. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах: кн. 2. - М.: Химия, 1990. - С. 481-846.

20. Городній М.М., Копілевич В.А., Сердюк А.Г., Каленський В.П. Агрохімічний аналіз. Київ: Вища шк., 1995. - 319 с.
21. M.V. Karpets, Y.V. Milman, O.M. Barabash and oth. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al<sub>3</sub>Ti // Intermetallics. - 2003. - N11. - P. 241 - 249.
22. Roscioli J.R., McCunn L.R., Johnson M.A. Quantum structure of the intermolecular proton bond // Science. - 2007. - V.316. - N5822. - P.249 -254.
23. Riou A., Cudennecy Y., Gerault Y. Cobalt (II) orthophosphate octahydrate // Acta Crystallographica. - 1989. - N45. - P. 1412-1413.

*Поступило до редакції 07.12.2007 р.*

**В.Я. Коваль, Г.І. Каричковська, М.Ю. Хомчак**  
**Уманський державний аграрний університет**

УДК 546.32

## **ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НАГРІВАННЯ ДО 300°C НА МОЛЕКУЛЯРНУ МАСУ СОЛІ ГРЕМА**

В хімії фосфору поліфосфати займають особливе місце так, як вони все ширше знаходять застосування у промислових технологіях, сільському господарстві, будівництві, транспорті.

При нагріванні кислих фосфатів відбувається процес конденсації з утворенням води і конденсованих фосфатів. Поліфосфати з різним ступенем конденсації утворюються в залежності від того, який кислий фосфат піддається нагріванню, при якій температурі і протягом якого часу. Так, при конденсації дигідрофосфатів лужних металів утворюються низькомолекулярні, розчинні у воді поліфосфати та високомолекулярні, що містять у своєму складі від кількох сот атомів фосфору до кількох мільйонів. Такі поліфосфати, як правило, нерозчинні у воді, а їх властивості недостатньо вивчені [1].

При одержанні конденсованих фосфатів дуже важливо знати їх молекулярну масу. При нагріванні NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> до температури порядку 700° С і вище та різкому охолодженні утворюється склоподібний, аморфний поліфосфат (NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> – сіль Грема. Властивості солі Грема вивчені недостатньо. Проте, відомо, що у водних розчинах вона гідролізує [1]. Гідроліз проходить з утворенням циклотрифосфату натрію, якщо гідроліз проходить на кінці ланцюга, або утворюються поліфосфати з меншою молекулярною масою, якщо гідроліз проходить у середині ланцюга.

При різкому охолодженні сіль Грема утворює склоподібну масу, яка є сумішшю поліфосфатів з різною молекулярною масою. При повільному охолодженні солі Грема утворюється циклотрифосфат Na<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, який добре розчинний у воді. При нагріванні (NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> протягом певного проміжку часу проходять хімічні перетворення, які призводять до зниження молекулярної маси. Зміна молекулярної маси свідчить про перетворення високомолекулярних поліфосфатів у розчинні в низькомолекулярні.

Метою дослідження є вивчення впливу складу вихідних речовин, з яких одержано сіль Грема і способу одержання на процес її перетворення при 300°C. Для досліджень використовували зразки солі Грема, які одержували із сумішей різного складу та різними шляхами [2]:

- нагріванням чистого мононатрійфосфату при 700°C протягом 30 хв. з подальшим швидким охолодженням до кімнатної температури;
- із суміші, що складається із 95% NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> і 5% Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> при нагріванні протягом 30 хв. при 700°C з подальшим швидким охолодженням до кімнатної температури;
- нагріванням суміші, 99% NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> і 1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> протягом 30 хв. при 700°C і подальшим швидким охолодженням до кімнатної температури.

Для одержання зразків розраховану кількість NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> і Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> розчиняли у воді, потім воду з розчину випаровували і одержану сіль висушували при 100–110°C. Після цього зразки поміщали у піч при 700°C, розплавляли і витримували при цій температурі протягом 30 хв. З розплаву одержували „сльозинки” швидким охолодженням і запаювали у скляні пробірки під глибоким вакуумом.

Одержані зразки солі Грема поміщали у піч, нагрівали до 300°C і витримували протягом певного проміжку часу. Температура печі підтримувалась з точністю ±5°C. Після нагрівання зразки охолоджували, проводили аналіз на вміст нерозчинної солі і сумарного вмісту поліфосфатів.

Для визначення вмісту розчинних і нерозчинних поліфосфатів зразок подрібнювали у фарфоровій ступці. Наважку розчиняли у воді, де розчинні поліфосфати розчинялися, а нерозчинні відфільтровували