

8. Cantelar E., Lifante G., Calderon T. et al. // J. Alloys and Compounds. -2001. -P. 323—324.
9. Serret A., Cabanas M.V., Vallet Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.
10. Get'man E., Yablochkova N., Loboda S. et al. // J. Solid. State Chem. -2008. -181. -P. 2386—2392.
11. Ardanova L., Get'man E., Loboda S. et al. // Inorg. Chem. -2010. -49. -P. 10687—10693.
12. Shannon R. // Acta Crystallogr. A. -1976. -32. -P. 751—767.
13. Verbeeck R., Lassuyt C., Heijligers H. et al. // Calcif. Tissue Int. -1981. -33. -P. 243—247.
14. Brixner L., Bierstedt P. // J. Solid State Chem. -1975. -13. -P. 24—31.
15. Rodriguez-Carvajal J. // Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC).
16. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). -Barcelona, 2000. -P. 118.
17. Arcos D., Rodriguez-Carvajal J., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2005. -17. -P. 57—64.
18. Ternan R., Ferid M., Trabelsi-Ayedi M., Piriou B. // Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. -1999. -55. -P. 1793.
19. Kim J., Fenton R., Hunter B., Kennedy B. // Full source Australian J. Chem. -2000. -53. -P. 679—686.
20. Elkoumiri M., Oishi S., Sato S. et al. // Materials Res. Bull. -2000. -35. -P. 503—513.
21. Mathew M., Brown W., Austin M., Negas T. // J. Solid State Chem. -1980. -35. -P. 69—76.
22. Качанов Н., Миркин Л. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов). -М.: ГНТИ машиностроительной литературы, 1960.
23. Wilson R., Elliot J., Dowker S. // Amer. Mineralogist. -1999. -84. -P. 1406—1414.

Донецкий национальный университет

Поступила 10.03.2011

УДК 543.226:546.185.73'712

Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачева

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИФОСФАТОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Исследована последовательность термических твердофазных превращений, сопровождающих термолиз дифосфатов твердого раствора $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$). Комплексным исследованием продуктов частичного и полного обезвоживания $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ установлено, что их термолиз осуществляется одновременно по двум направлениям. Согласно первому, конечный продукт термолиза — твердый раствор состава $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $0 < x \leq 0.23$ (моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $Z=2$) образуется в результате термической дегидратации исходного кристаллогидрата. Второе направление предусматривает твердофазное взаимодействие конденсированных фосфатов и оксидов, образующихся на промежуточных стадиях термолиза. Предложена общая схема термических превращений $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ВВЕДЕНИЕ. Неорганические фосфатные материалы, полученные на основе безводных дифосфатов, широко используют в качестве основы активных катализаторов, пигментов, люминесцентных материалов, фосфатных стекол и др. [1—3].

Одним из наиболее рациональных способов получения безводных солей является термообработка их кристаллогидратов. Для управления этим процессом и получения продуктов заданного состава необходимо знание последовательности термических превращений, сопровождающих обезвоживание кристаллогидратов, состава и термической стабильности продуктов частичного и полного обезвоживания.

Термолиз индивидуального $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — дифосфата-матрицы, на основе которого образуется твердый раствор $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$), в основном изучен [4, 5]. Термическое поведение дифосфатов твердого раствора, в значительной мере зависящее от природы катиона, в литературе не описано.

Цель настоящей работы — установить последовательность термических твердофазных превращений, состав, температурные интервалы образования и термической стабильности продуктов частичного и полного обезвоживания дифосфатов твердого раствора $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$).

© Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачева, 2011

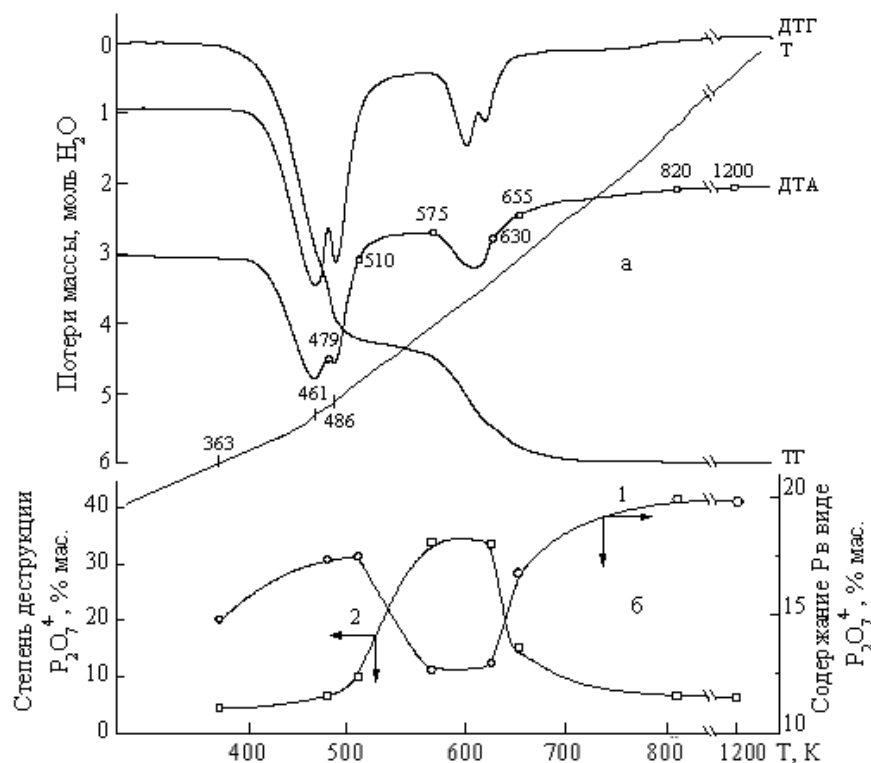


Рис. 1. Результаты комплексного исследования термоллиза $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: а — кривые термического анализа в условиях динамического режима нагревания; б — температурная зависимость содержания дифосфата в продуктах термоллиза (1) и степени его деструкции (2); —○— — место отбора проб образца для анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтезировали гидратированные дифосфаты осаждением из смеси водных растворов CoSO_4 и MnSO_4 калий дифосфатом концентрации 0.1 моль/л аналогично [6]. В качестве основного объекта исследования использовали дифосфат с максимальным содержанием Mn(II) состава $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Получали его при соотношении в исходных растворах $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\sum\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+} = 0.2$ и $K = \text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+} = 19.00$.

Термические превращения изучали в условиях термографирования при нагревании дифосфатов на воздухе в интервале 298—1200 К (дериватограф Q-1500D, тигли платиновые с крышкой, эталон — свежeproкаленный Al_2O_3 , навеска образца — 100–300 мг, скорость нагревания 5 град/мин, точность определения температуры $\pm 5^\circ$). Продукты термообработки, полученные при температурах, соответствующих тепловым эффектам на кривых ДТА, анализировали аналогично [5] с помощью комплекса методов анализа — хими-

ческого, рентгенофазового, ИК-спектроскопического. Анионный состав продуктов обезвоживания устанавливали, применяя количественную хроматографию на бумаге.

Согласно результатам термоаналитических исследований, нагревание $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ регистрируется на кривой ТГ двумя четкими ступенями потери массы в интервалах 363—510 и 575—655 К (рис. 1). Первая стадия на кривой ДТА описывается, в отличие от обезвоживания $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [5], двумя частично наложенными друг на друга эндотермическими эффектами, которые подчеркивают влияние второго катиона (марганца) на координационно связанную воду. В области первого из них (363—479 К, максимум процесса при 461 К) удаляется 3.54 моль H_2O , второй эффект (479—510 К, максимум при 486 К) соответствует удалению 0.69 моль H_2O . Вторая стадия термоллиза регистрируется на кривой ДТА довольно широким эндо-

термическим эффектом неправильной формы (575—655 К), который, учитывая характер кривой ДТГ, является результатом практически полного наложения двух тепловых эффектов. Суммарные потери массы на второй стадии отвечают 1.45 моль H_2O . Остаточное количество воды (0.32 моль) удаляется в интервале 655—820 К.

Результаты исследования продуктов частичного обезвоживания $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показали, что при нагревании до 479 и 510 К кристаллическая структура дифосфата сохраняется. Удаление воды происходит по молекулярному механизму с образованием дифосфата меньшей гидратности — $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а), идентифицированного по известным для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рентгенометрическим и спектроскопическим данным [4, 5, 7]. Качественный состав продуктов обезвоживания, полученных в этом температурном интервале, сохраняется. Изменения касаются количественных соотношений дифосфатов разной гидратности. При 479 К преобладает исходный гекса-

гидрат, дигидрат присутствует в значительно меньшем количестве. По мере удаления H_2O (суммарные потери массы при 510 К составляют 4.23 моль) содержание дигидрата $Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7 \cdot 2H_2O$ становится доминирующим, гексагидрат фиксируется лишь в качестве примесной фазы.

В ИК-спектрах образование дигидрата регистрируется уменьшением количества и интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп (с 6 до 2) и деформационным колебаниям молекул воды $\delta(H_2O)$ (рис. 2, б). Изменения наблюдаются и в области колебаний анионной подрешетки: полоса $\nu_{as}(PO_4)$ 923 cm^{-1} смещается в высокочастотную область спектра, плечо $\nu_{as}(PO_4)$ 881 cm^{-1} и полоса 825 cm^{-1} трансформируются в плечо 814 cm^{-1} , полоса $\nu_s(PO_4)$

738 cm^{-1} расщепляется на две — 782 и 723 cm^{-1} . Появление дополнительных полос в области диагностических частот P_2O_7 -групп характеризует неэквивалентность анионов $P_2O_7^{4-}$, присутствующих в составе продуктов термоллиза.

Дальнейшее нагревание частично обезвоженного дифосфата до 575 К сопровождается незначительной потерей массы (0.32 моль H_2O) и образованием рентгеноаморфной твердой фазы. По данным хроматографического анализа содержание дифосфата в продуктах термоллиза уменьшается до 12.7 % мас., монофосфатов — увеличивается до 6.1 % мас. (таблица). Это дает основание предположить, что аморфизация твердой фазы является следствием термической деструкции дифосфатного аниона, которая, согласно [8], связа-

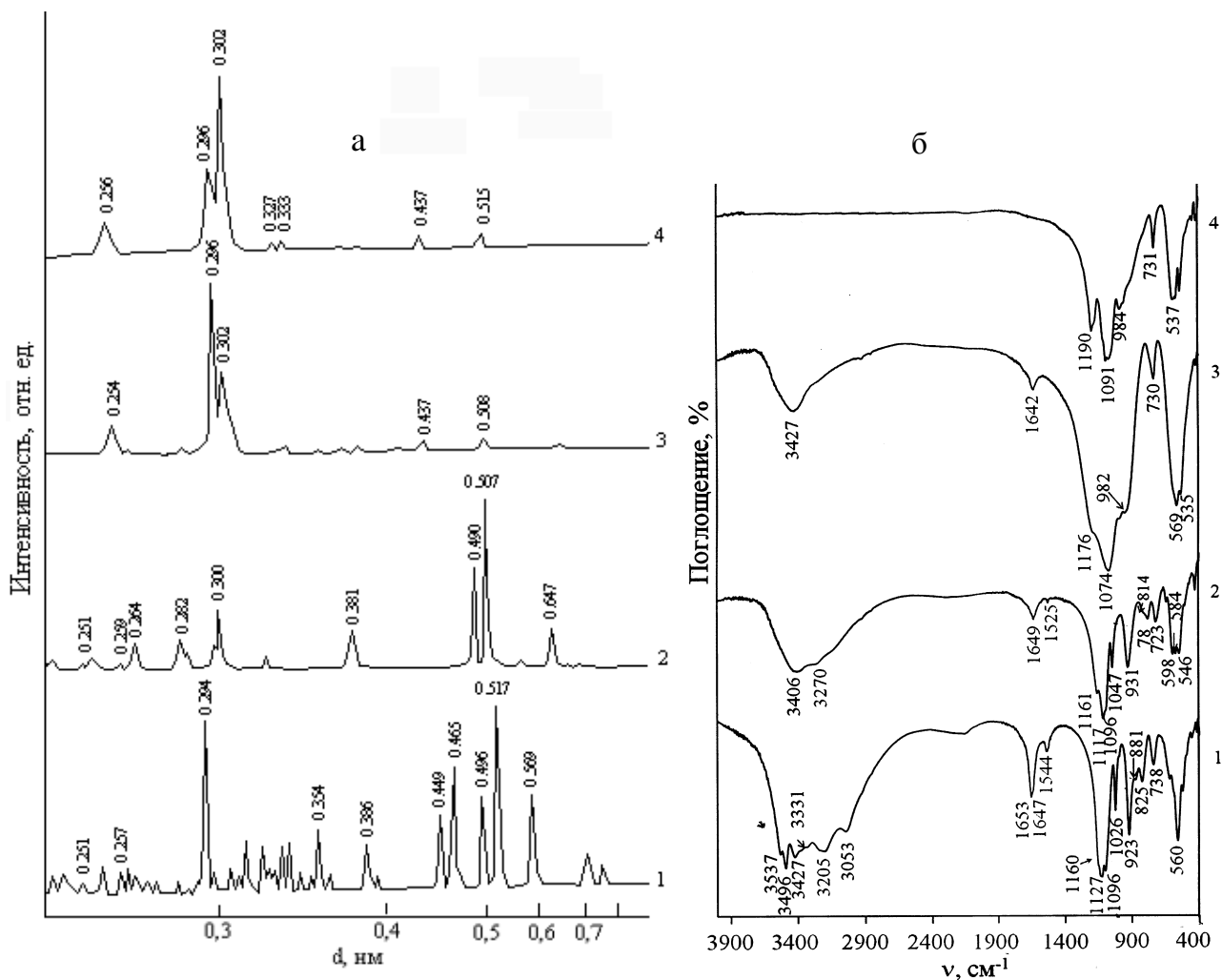


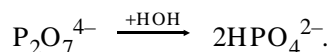
Рис. 2. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) продуктов термоллиза $Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7 \cdot 6H_2O$, полученных при 363 (1), 510 (2), 655 (3), 820—1200 К (4).

Анионный состав продуктов термоллиза $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

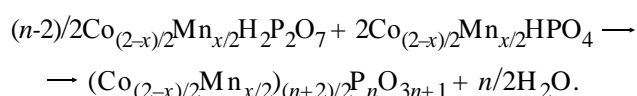
T, К	Потери массы, моль H_2O	$P_{\text{общ}}$, % мас.	Содержание фосфора (% мас.) в виде						
			моно-	ди-	три-	тетра-	пента-	гекса-	гепта-фосфата
363	—	15.53	0.7*	14.8	—	—	—	—	—
479	3.54	18.48	1.2*	17.3	—	—	—	—	—
510	4.23	19.19	1.9	17.3	—	—	—	—	—
575	4.55	19.54	6.1	12.7	0.5	0.2	—	—	—
630	5.45	20.59	5.6	13.0	1.1	0.4	0.3	<0.1	<0.1
655	5.68	20.88	3.1	16.9	0.8	—	—	—	—
820–1200	6.00	21.30	1.4*	19.9	—	—	—	—	—

* Результат гидролиза дифосфата во время подготовки образца к анализу.

на с гидролитическим разрушением связей P–O–P по схеме:



Наряду с деструкцией дифосфатного аниона начинаются процессы анионной конденсации. Наличие в продуктах термоллиза, полученных при 575 К, полифосфатов со степенью поликонденсации (n) 3–4 (таблица) свидетельствует о том, что кристаллогидратная вода, связанная более прочными Н-связями, принимает участие во внутримолекулярном гидролизе соли с образованием групп типа P–ОН и M–ОН. Дальнейшее термическое превращение кислых групп по механизму поликонденсации можно представить общей схемой:

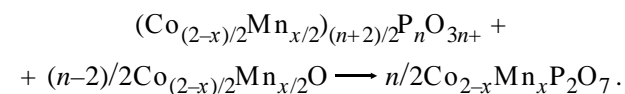


Наиболее сложные структурные превращения происходят на третьей стадии термоллиза (575–655 К) $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Продукты частичного обезвоживания, полученные при 630 К, полностью рентгеноаморфны и содержат высококонденсированные фосфаты, степень поликонденсации которых достигает 7 (таблица). Сравнительный анализ количественных соотношений полифосфатных анионов свидетельствует о том, что в интервале 575–630 К углубляются процессы анионной конденсации.

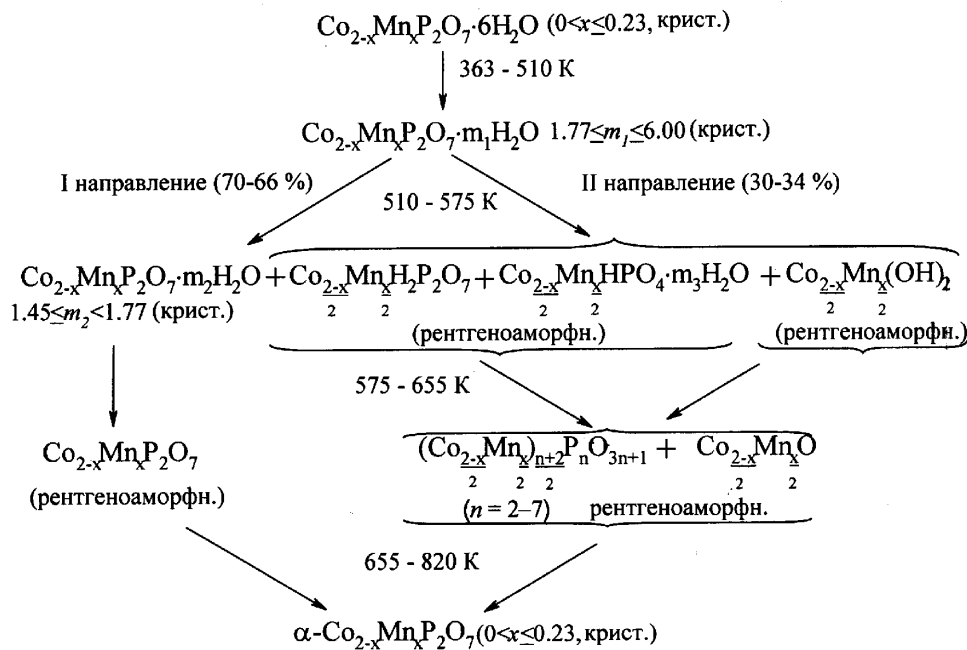
Удаление последующих 0.23 моль H_2O (630–655 К) сопровождается упрощением анионного состава продуктов обезвоживания: отсутствуют кон-

денсированные фосфаты с $n=4-7$, количество моно- и трифосфата уменьшается (до 3.1, 0.8 % мас. соответственно), увеличивается содержание дифосфата (таблица). На рентгенограмме продуктов, полученных при 655 К (рис. 2, а), фиксируется кристаллическая фаза — $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$, дифракционные отражения которой аналогичны известным для $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [9]. В ИК-спектре полученного образца образование $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ регистрируется появлением полос поглощения (рис. 2, б), характерных для α -модификации безводного кобальт (II) дифосфата [4, 10].

Согласно полученным данным, формирование кристаллической структуры безводного $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ является следствием твердофазного взаимодействия промежуточно образующихся конденсированных фосфатов и оксида:



Кристаллизация $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ завершается при 820 К — температуре полного обезвоживания $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а). В ИК-спектре кристаллического $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ улучшается разрешение полос, которое происходит на фоне сохранения общего характера спектра поглощения продуктов, полученных при 655 К (рис. 2, б). ИК-спектроскопические характеристики $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ свидетельствуют о том, что дифосфатный анион в его структуре имеет нецентросимметричное строение. Величина угла POP не превышает 160° , на что указывает высокая частота и ин-



тенсивность полосы $\nu_s(\text{PO}_2)$ — 731 см^{-1} .

Соединение $\alpha\text{-Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр гр. $P2_1/c$, $Z=2$) с параметрами элементарной ячейки, нм: $a=0.7020$ (2), $b=0.8371$ (4), $c=0.9032$ (3); $\beta=113.9$ (19) $^\circ$; $V=0.485$ (5) нм 3 .

Общая последовательность физико-химических и структурных превращений, сопровождающих термолиз $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$), приведена на схеме.

Установленная последовательность термических твердофазных превращений сохраняется при изменении состава твердого раствора $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в пределах $0 < x \leq 0.23$. Влияние природы катиона сказывается (при прочих равных условиях обезвоживания) на температурных режимах образования частично и полностью обезвоженных дифосфатов: температура уменьшается на 5—15 градусов при увеличении значения x от 0 до 0.23.

Таким образом, термолиз $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$) реализуется одновременно по двум направлениям с образованием в качестве конечного продукта твердого раствора безводных дифосфатов состава $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 0.23$). Согласно первому из них, до 70—66 % $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ образуется в результате термической дегидратации исходного гексагидрата. Второе направление предусматривает образование до 30—34 % $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$

в результате твердофазного взаимодействия промежуточных продуктов термолиза.

РЕЗЮМЕ. Досліджено послідовність термічних твердофазних перетворень, що супроводжують термоліз дифосфатів твердого розчину $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$). Комплексним дослідженням продуктів часткового та повного зневоднення $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ встановлено, що їх термоліз здійснюється одночасно за двома напрямками. Згідно з першим кінцевий продукт термолізу — твердий розчин складу $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $0 < x \leq 0.23$ (моноклінна сингонія, просторова група $P2_1/c$, $Z=2$) утворюється в результаті термічної дегідратації вихідного кристалогідрату. Другий напрямок передбачає твердофазну взаємодію конденсованих фосфатів і оксидів, що з'являються на проміжних стадіях термолізу. Запропоновано загальну схему термічних перетворень $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

SUMMARY. The sequence of thermal solidphase transformations accompanying thermolysis of $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$) was investigated. By complex research of the partial and full dehydration products of $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was established that their thermolysis realize simultaneously on two directions. According to the first of them the final product of the thermolysis — solid solution of the composition $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$, $0 < x \leq 0.23$ (monoclinic system, sp. gr. $P2_1/c$, $Z=2$) form as a result of thermal dehydration of initial crystalhydrate. The second direction provide for solidphase interaction of condensed phosphates and oxides, forming on intermediate stages of process. The general scheme of thermal transformations of $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was proposed.

1. *Каназав Т.* Неорганічні фосфатні матеріали / Пер. с англ. под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовського. -Киев: Наук. думка, 1998.
2. *Щегров Л.Н.* Фосфати двухвалентних металів. -Киев: Наук. думка, 1987.
3. *Констант З.А., Диндуне А.П.* Фосфати двухвалентних металів. -Рига: Зинатне, 1987.
4. *Harras M., Ennaciri A., Capitelli F., Mattei G.* // *Vibrational Spectroscopy*. -2003. -**33**. -Р. 189—195.
5. *Антрацева Н.М., Ткачева Н.В.* // Журн. прикл. хімії. -2009. -**81**, № 7. -С. 1153—1159.
6. *Антрацева Н.М., Ткачева Н.В.* // Вопр. хімії і хім. технології. -2007. -№ 6. -С. 7—12.
7. *Effenberger H., Pertlik F.* // *Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly*. -1993. -**124**. -Р. 381—389.
8. *Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.А.* Закономерности топомических реакций. -М.: Наука и техника, 1976.
9. *Powder Diffraction File. JCPDS. Publ. Int. Centre for Diffraction Data.* -Swarthmore, USA. 1986. k. 79—0825.
10. *Атлас інфрачервоних спектрів фосфатів. Конденсовані фосфати* / Р.Я. Мельникова, В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, И.Е. Малашонок. -М.: Наука, 1985.
11. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. -Л.: Наука, 1968.

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Киев

Поступила 10.12.2010

УДК 543.824

Є.П. Ковальчук, Я.М. Корень

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІНУ І СРІБЛА

Синтезовано композит аніліну і срібла за принципом наповнювальної полімеризації. Запропоновано можливий механізм реакції. Структуру одержаних композитів досліджено методами атомно-силової мікроскопії і FTIR-спектроскопії. Простежено еволюцію морфології поверхні композиту із зміною масової частки срібла в композиті.

ВСТУП. Композити на основі провідних полімерів і благородних металів знаходять широке застосування в конструюванні хемо- та біосенсорів, проектуванні електродів, електрокаталізі, каталізі та інших галузях. Використання срібла дозволяє зменшити собівартість матеріалу в порівнянні з іншими благородними металами, без втрати електропровідності.

Властивості подібних композитів, а отже і практичне застосування, залежать від їх структури на нанорозмірному рівні [1], тому важливою є розробка методів синтезу, які забезпечили б утворення високоструктурованого продукту.

Загалом відомо три основні хімічні методи синтезу композитів поліаніліну, наповненого сріблом: синтез поліаніліну за наявності металевих часток [2]; використання поліаніліну як відновника солей чи кислот благородних металів [3]; окиснення аніліну сполуками благородних металів [4].

До недоліків наведених вище способів можна віднести: неповне перетворення вихідних речовин, довгий час проведення синтезу, неоднорідність про-

дуктів. Тому метою даної роботи було розробити швидкий та ефективний метод синтезу композитів поліанілін—срібло та вивчити вплив умов синтезу на структуру композиту.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В основі запропонованого способу синтезу полімер-металічного композиту лежить метод наповнювальної полімеризації, тобто одночасного утворення полімерної матриці і металічних частинок.

Для синтезу композитів анілін переганяли під вакуумом в атмосфері аргону. Інші реактиви (сірчану кислоту, порошок міді, аргентум сульфат, амоній пероксидисульфат) використовували марки х.ч. без попередньої підготовки. Всі розчини готувались на бідистилаті.

В 1 М H_2SO_4 розчиняли анілін (0.05—0.2 М), потім додавали наважку аргентум сульфату (0.03—0.7 г). Приготований таким чином розчин перемішували магнітною мішалкою і в нього малими порціями додавали суміш порошку міді і амоній пероксидисульфату в мольному співвідношенні до аргентум сульфату і аніліну в розчині як 1:1 від-