

ТЕРМІЧНА ДЕГІДРАТАЦІЯ ФОСФАТІВ ЯК СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ

М. С. Слободяник¹, В. А. Копілевич^{2*}, Л. В. Войтенко², Д. А. Савченко²,
І. Д. Жиліяк³, Т. К. Панчук², Н. М. Прокопчук², Л. М. Абарбарчук²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна;

² Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, Київ 03042, Україна;

³ Уманський національний університет садівництва,
вул. Інститутська, 1, м. Умань, Черкаська обл. 20301, Україна

*e-mail: natgum@nubip.edu.ua

Узагальнено результати досліджень процесів термічного зневоднення протонованих та гідратованих фосфатів двовалентних металів, а також їхніх аміачних і амонійних похідних, які описано оборотними та необоротними реакціями. Показано вплив тиску та температурного режиму нагрівання на умови одержання проміжних та кінцевих продуктів термолізу фосфатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} . Встановлено стадійність процесів дегідратації та деамонізації залежно від природи металу та складу початкових сполук. Описано механізми утворення проміжних фаз та їхню стійкість за різних температурних умов. Визначено кінетичні параметри основних стадій термічного розкладання досліджених фосфатів. Отримані результати можна використати для оптимізації технологічних процесів отримання різних фосфатів вказаних металів.

Ключові слова: фосфати двовалентних металів, термічний аналіз, термоліз, дегідратація.

ВСТУП. Процеси дегідратації фосфатів – це важливий ланцюг окремих стадій технології виробництва хімічних реактивів, мінеральних добрив, люмінофорів, пігментів, каталізаторів, спеціальних цементів і скла, сегнетоелектриків та інших матеріалів сучасної техніки [1–7]. Тому дані про закономірності процесів зневоднення гідратованих фосфатів потрібні для визначення тер-

мічної стійкості певних сполук та набуття окремими формами фосфатів таких специфічних особливостей, як індивідуальність складу та структури, забарвлення, дисперсність, каталітична активність, протонна провідність тощо.

Метою цієї роботи було узагальнення результатів досліджень термолізу гідратованих гетерометальних монофосфатів

двовалентних металів та їхніх аміачних і амонійних похідних для виявлення можливості одержання складних фосфатів регульованого катіонного та аніонного складу.

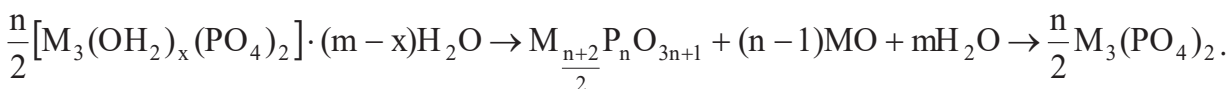
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Об'єктами наших досліджень були гідратовані фосфати Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} різних типів сполук, серед яких середні, протоновані і основні солі, а також їхні амонійні і аміачні похідні у формі гетерометальних акваамінокомплексів. Способи одержання цих сполук розроблено і описано нами в науковій літературі [8–19]. Термічні перетворення синтезованих фосфатів вивчали методом термічного аналізу з використанням дериватографу Q–1500D у динамічному і квазіізотермічному режимах нагрівання [8–11]. У динамічному режимі нагрівання температура підвищувалась лінійно зі сталою швидкістю (2,5–3,0 °C/хв) за парціального тиску ~0,2 ат. Зразок нагрівався у негерметичному платиновому тиглі, що дозволяло визначати температурні інтервали фазових переходів, термічного розкладання, дегідратації тощо. Динамічний режим застосовували для рутинних термічних досліджень, зокрема для побудови термогравіметричних (ТГ), диференціально-термічних (ДТА) та диференціально-температурно-гравіметричних (ДТГ) кривих. У квазіізотермічному режимі температура змінювалася ступінчасто: зразок нагрівався за парціального тиску ~0,8 ат зі швидкістю 2,5–3,0 °C/хв у герметичному тиглі до моменту появи екзотермічного або ендотермічного ефекту, після чого його

витримували за досягнутої температури протягом певного часу (ізотермічний період). Далі нагрівання поновлювали до наступного термічного ефекту. Такий режим дозволяв детальніше дослідити повільні або багатостадійні процеси, які можуть бути недостатньо вираженими за умов динамічного нагрівання. Квазіізотермічний режим використовували для поглибленого вивчення кінетики термічних процесів і уточнення температурних меж відповідних реакцій.

Методика визначення хімічної суті термолізу фосфатів включала одержання зразків проміжних продуктів зневоднення в характерних точках кривих термічного аналізу та їхнього дослідження методами хімічного аналізу і кількісної паперової хроматографії [8], ІЧ- спектроскопії за допомогою спектрофотометра Specord 75-IR [19–21], рентгенофазового аналізу дифрактометром «ДРОН-УМ1» [22, 23].

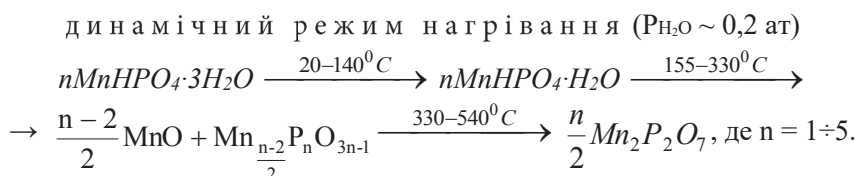
Термоліз гідратованих монофосфатів $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, Zn і Cd . У результаті виконаних досліджень виявлено основні температурні інтервали термолізу $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2,2H_2O$, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Cd_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ і встановлено склад проміжних та кінцевих продуктів зневоднення кристалогідратів, а також за даними ІЧ-спектроскопії розраховано енергії збуджуючих водневих зв'язків H_2O за температур (близько 100–150 °C) початку її видалення з координаційної сфери.

Базовою реакцією для термічних перетворень гідратованих середніх фосфатів $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ буде [5]:

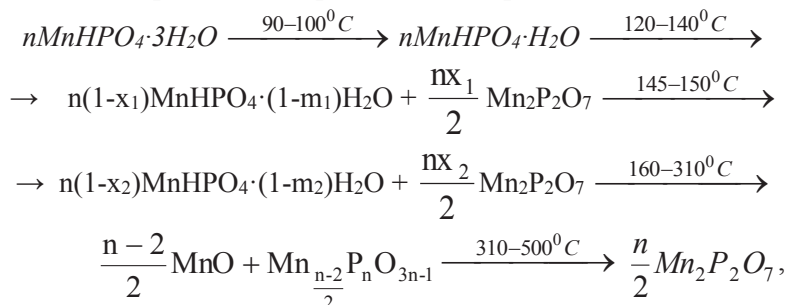


У випадку дегідратації аквафосфатів Zn і Cd конденсації фосфат-аніонів не виявлено, що пояснюється їхньою проміжною структурою між координаційними і аординаційними гідратами, де водневі зв'язки формуються між водою зовнішньої сфери і координованими молекулами води або фосфат-аніоном внутрішньої сфери. При цьому на кривих ДТА фосфатів Zn і Cd дегідратація супроводжується лише ендотермічними ефектами аж до повного зневоднення кристалогідратів з утворенням однофазних $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

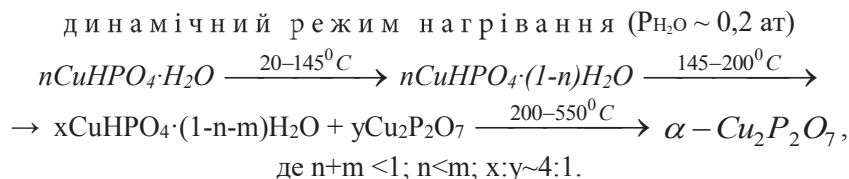
Одержання індивідуальних дифосфатів. Базовою реакцією для вивчення особливостей утворення безводних індивідуальних дифосфатів двовалентних металів є термоліз гідрофосфатів ($\text{MnHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), подвійних фосфатів металу – амонію ($\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) та гідратованих дифосфатів металів ($\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Нижче в схемах процесів дегідратації, складених за результатами комплексних досліджень [5, 16, 17, 23], курсивом вказано вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти, що мають стабільний (індивідуальний) склад:



квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)



де до 160°C $n = 1 \div 2$; $x_1 \sim 0,25$ (25%); $x_2 \sim 0,35$ (35%); $m_1 < m_2 < 1$; при $160-310^\circ\text{C}$ $n = 1 \div 3$.

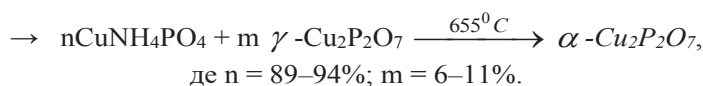


квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)

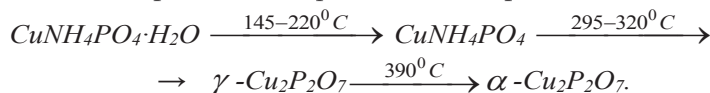


динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)

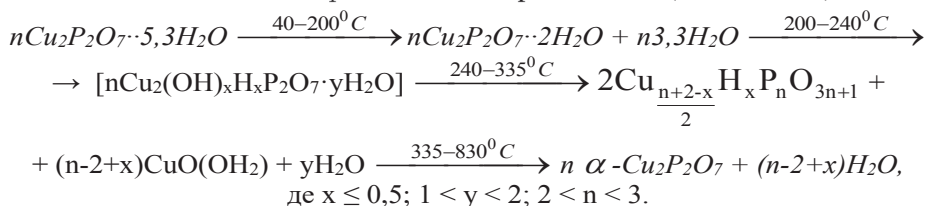




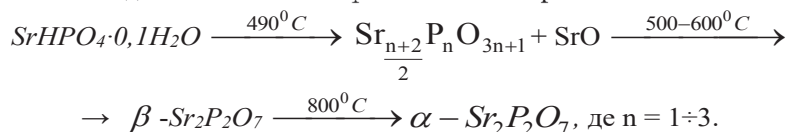
квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)



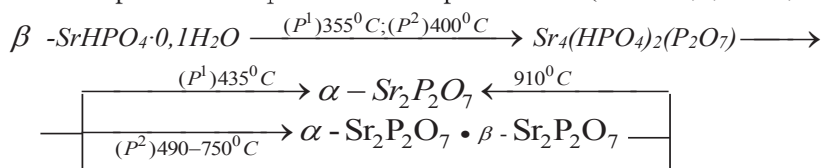
динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



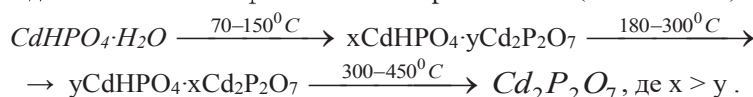
динамічний режим нагрівання



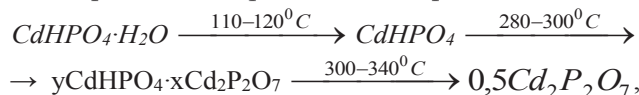
квазіізотермічний режим нагрівання ($P^1_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$; $P^2 \sim 0,2$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,8$ ат)



де y зменшується з 94 до 7%, а x зростає з 6 до 93%.

Співставлення схем термічних перетворень фосфатів марганцю, міді, стронцію та кадмію дозволяє зробити висновки про те, що термічні перетворення з конденсацією фосфат-аніону залежать, щонайменше, від речовинного складу вихідних сполук та ре-

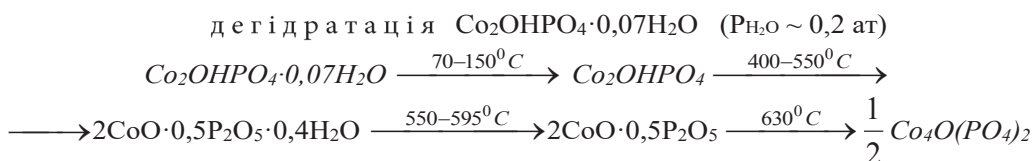
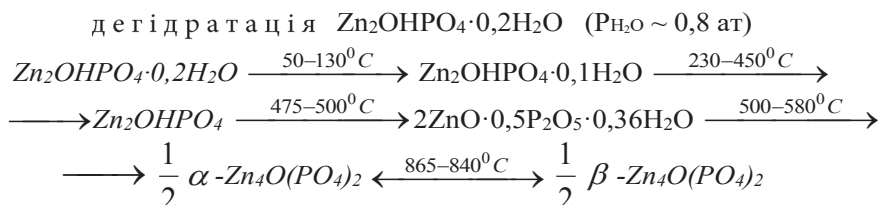
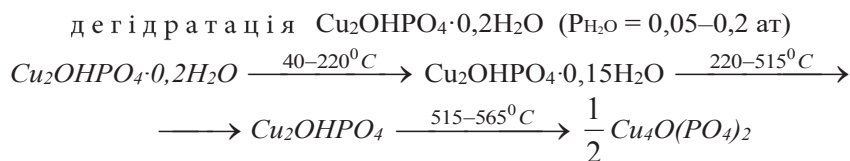
жиму їхнього термолізу і характеризуються наступними закономірностями:

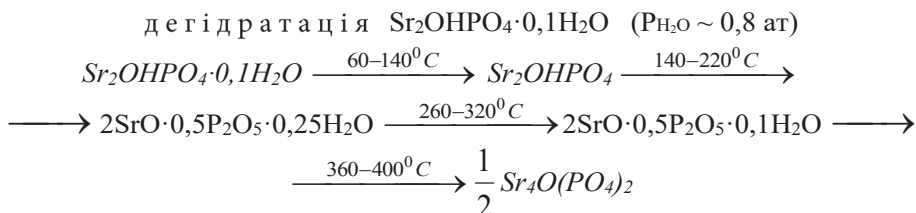
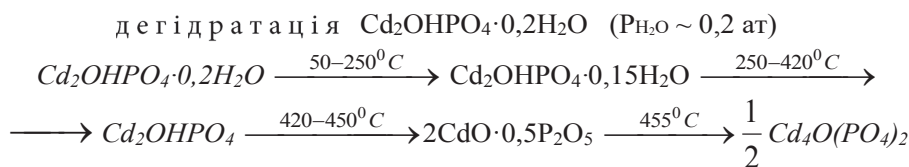
– рівень підвищення температур повного зневоднення однотипних сполук і утворення індивідуальних дифосфатів металів у динамічному режимі нагрівання

вання по відношенню до квазіізотермічного процесу у герметизованому реакторі ($P_{H_2O} \sim 0,8$ ат) змінюється у такій послідовності: $MnHPO_4 \cdot 3H_2O (+40^\circ C) < CdHPO_4 \cdot H_2O (+110^\circ C) < CuHPO_4 \cdot H_2O (+155^\circ C) < SrHPO_4 \cdot 0,1H_2O (+170^\circ C)$;

- у процесі одержання дифосфату міді дегідратацією різних вихідних речовин у динамічних умовах нагрівання кінцева температура зневоднення зростає в ряду: $CuHPO_4 \cdot H_2O (555^\circ C) < CuNH_4PO_4 \cdot H_2O (655^\circ C) < Cu_2P_2O_7 \cdot 5,3H_2O (830^\circ C)$, в той час як у квазіізотермічному режимі нагрівання ця різниця малопомітна: $CuHPO_4 \cdot H_2O (400^\circ C) \geq CuNH_4PO_4 \cdot H_2O (390^\circ C)$;
- квазіізотермічний, квазіізобарний режим зневоднення протонованих та гідратованих фосфатів забезпечує рівноважні умови здійснення окремих стадій дегідратації і можливість виділення проміжних сполук індивідуального складу, як $CuHPO_4$, $CuNH_4PO_4$, $Sr_4(HPO_4)_2(P_2O_7)$, $CdHPO_4$, синтез яких іншими способами проблематичний.

Одержання індивідуальних оксифосфатів. Базовою реакцією для вивчення особливостей утворення індивідуальних оксифосфатів двовалентних металів є термоліз гідроксофосфатів ($Me_2OHPO_4 \cdot nH_2O$). Ці процеси відносять до маловивчених, оскільки до недавнього часу були відомі лише основні фосфати кількох елементів [25, 26], перелік яких нам вдалося розширити синтезом індивідуальних гідроксофосфатів двовалентних міді, кобальту, цинку, кадмію і стронцію [5, 16, 27, 28]. Нижче в схемах процесів їхньої дегідратації, складених за результатами комплексних досліджень [5], як і в попередньому випадку курсивом вказано вихідні речовини та проміжні і кінцеві продукти, що мають стабільний (індивідуальний) склад. Слід відзначити, що послідовність процесу дегідратації основних фосфатів мало залежить від режиму нагрівання, але при підвищенні парціального тиску пари води в реакторі спостерігаємо більш чітке розділення процесу на окремі стадії (звуження температурних інтервалів):





Співставлення схем термічних перетворень основних фосфатів кобальту, міді, цинку, стронцію та кадмію дозволяє зробити висновки про те, що їхні термічні перетворення залежать лише від речовинного складу вихідних сполук та температури і характеризуються наступними закономірностями:

- термоліз не супроводжується конденсацією фосфат-аніону, що свідчить про відсутність реакцій його протонування внаслідок внутрішньомолекулярного гідролізу;
- температура початку процесу зневоднення сполук складу M_2OHPO_4 залежить від типу катіона (М) і зростає в ряду обернено пропорційно до розміру іонів M^{2+} : Sr_2OHPO_4 (390°C) < Cd_2OHPO_4 (425°C) < Zn_2OHPO_4 (500°C) < Cu_2OHPO_4 (515°C) < Co_2OHPO_4 (540°C);
- кореляційним аналізом розраховано рівняння лінійної регресії між температурою початку процесу зневоднення (t °C) сполук складу Me_2OHPO_4 та радіусами катіонів (R, пм) :

$$t = (789 \pm 27) - (3,6102 \pm 0,3002) \cdot R.$$

Коефіцієнт кореляції $r = -0,6538$ свідчить про близьку до лінійної залежність

між вказаними показниками, а його від'ємне значення пояснюється спадним характером залежності.

Аналіз даних літератури вказує, що найбільш цінні електрофізичні властивості технічних матеріалів виявляють складні гетерометальні моно- і поліфосфати [2]. Однак існують труднощі щодо формування структури сполук, що містять водночас два або більше катіонів двовалентних металів шляхом співсаджень або сплавлення. У кращому випадку вдається одержувати подвійні фосфати – тверді розчини з обмеженим інтервалом заміщення одного металу на інший [25], тоді як їхні цінні властивості можуть виявлятися якраз за межами цього інтервалу. Тому в хімії фосфатів залишається актуальним питання синтезу фосфатів регульованого катіонного і аніонного складу. Прикладом такого способу одержання гетерометальних і змішано-аніонних фосфатів Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , розробленого нами [18], є висолування з водно-аміачних розчинів моно- і дифосфатів двовалентних d-металів твердих структур у вигляді акваамінофосфатів регульованого катіонного та аніонного складу, як показано на рис. 1.

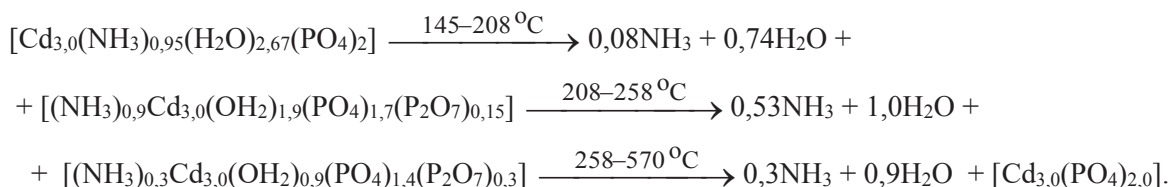
Акваамінофосфати	
рентгеноаморфні	Кристалічні
	$[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	$[\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_{1,1}(\text{PO}_4)_2]$
	$[\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Cd}_{3,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,0\text{NH}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ni}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-2,5$	$\text{Co}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6,2\text{NH}_3 \cdot 8,7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 7,9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,1\text{NH}_3 \cdot 7,6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-2,5$
$\text{Zn}_{3-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$, де $x=0,6 \div 2,4$; $n=1,3 \div 3,05$; $m=2,3 \div 3,4$	$\text{Co}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,4\text{NH}_3 \cdot 7,7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{2,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,8\text{NH}_3 \cdot 6,7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4,3\text{NH}_3 \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-1,5$
$\text{Zn}_x\text{Cu}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,5-1$; $x = 2-2,5$	$\text{Zn}_{1,5}\text{Cu}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_x\text{Cd}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 2-2,4$	$\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,6\text{NH}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{1,0}\text{Cd}_{2,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{2,4}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,9\text{NH}_3 \cdot 4,3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_x\text{Cd}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,6-1,5$
	$\text{Ni}_{2,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4,8\text{NH}_3 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,2\text{NH}_3 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}_{1,0}\text{Cd}_{2,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,5\text{NH}_3 \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}_x\text{Cd}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 1-2$
	$\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 2,3\text{NH}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{1,5}\text{Cd}_{0,75}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 2,9\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{3-x-y}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,75-1,5$; $y = 1,5-0,75$
$\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{3-x-y}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,75-1,5$; $y = 1,5-0,75$	$\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_{2,0} \cdot 2,0\text{NH}_3 \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}$

Рис. 1. Схема «дерева» акваамінофосфатів d-металів за ознаками зміни складу і стану речовини

Fig. 1. Scheme of aquaamminophosphates of d-metals "tree" with characters of changes in the composition and state of the substance.

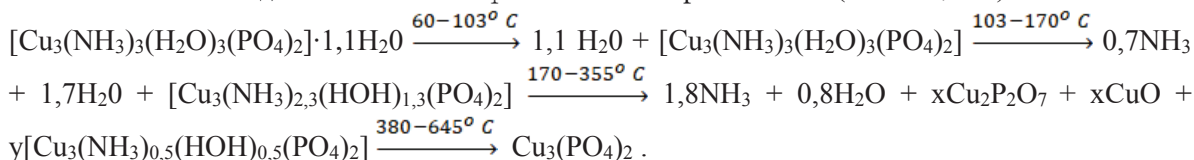
Оскільки за розробленим способом було виділено з розчину у твердому стані та ідентифіковано численну групу акваамінофосфатних комплексних сполук Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , то термоліз їх розглядаємо на прикладі окремих представників груп монофосфатів, подвійних і потрійних солей [5–15, 18].

динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)

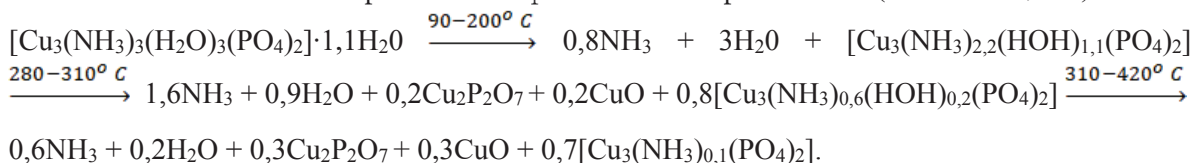


Кінцевий продукт термолізу, отриманий за 763°C , є кристалічним, структура якого відповідає $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

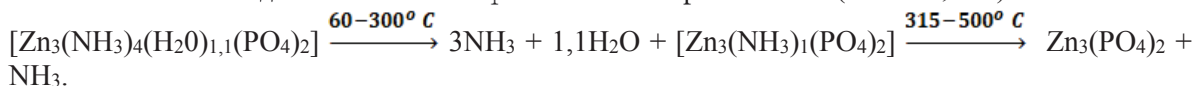
динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



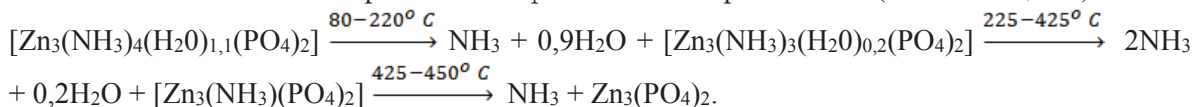
квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{NH}_3} \sim 0,8$ ат)



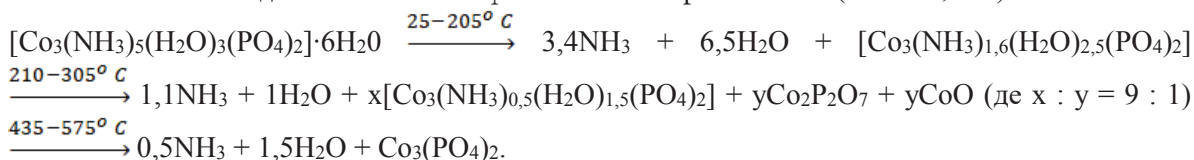
динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)

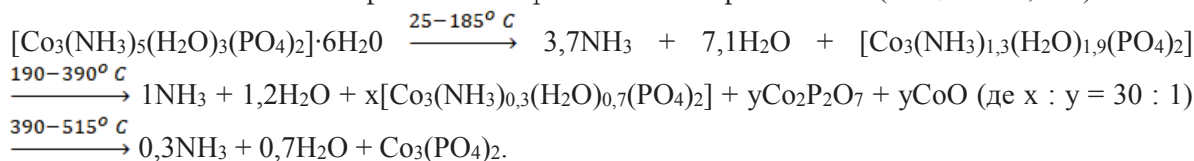
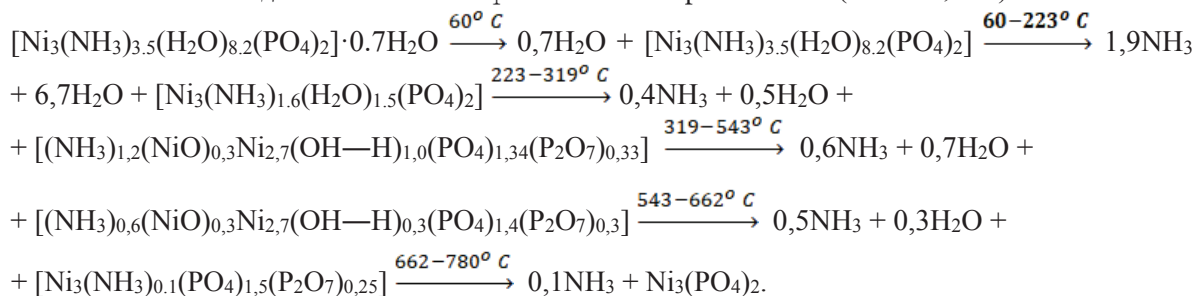


квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{NH}_3} \sim 0,8$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)

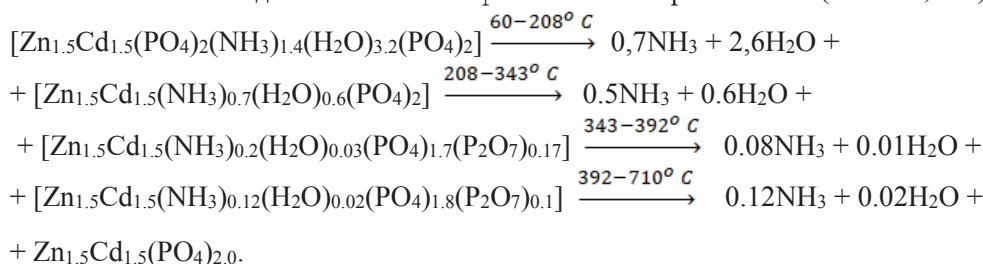
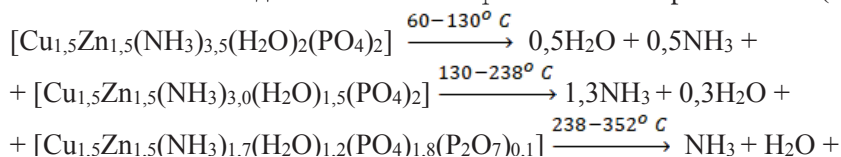


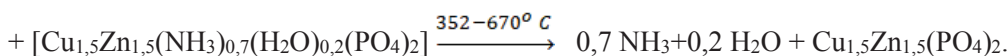
квазіізотермічний режим нагрівання ($P_{H_2O, NH_3} \sim 0,8$ ат)динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)

Загалом процеси термічного розкладання кристалогідратів середніх фосфатів перехідних двовалентних металів та їхніх аміачних похідних дуже близькі, завершуються утворенням безводних середніх солей і відрізняються лише температурними інтервалами окремих стадій термолізу. Враховуючи різницю в складі та будові цих сполук, можна виділити загальні закономірності в поведінці води під час термічної дегідратації тризаміщених фос-

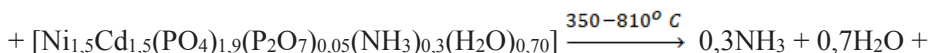
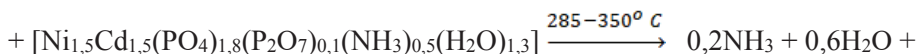
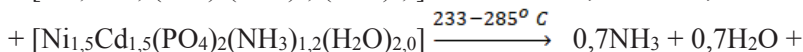
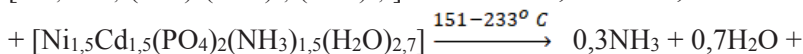
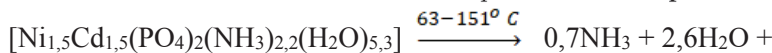
фатів двовалентних перехідних металів, а саме: до складу кристалогідратів входить щонайменше два види молекул води, які відрізняються насамперед інтенсивністю взаємодії з катіоном та аніоном, тобто енергією Н-зв'язків йонів H^+ молекул води, координованих йоном-комплесоутворювачем [29].

Термічні перетворення подвійних акваамінофосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} [12, 15, 30]

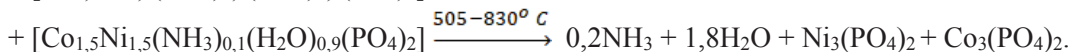
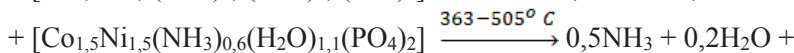
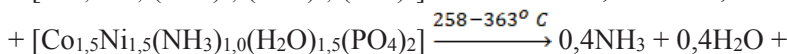
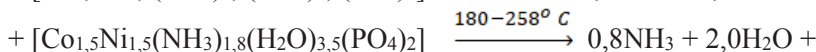
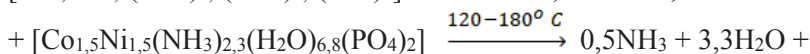
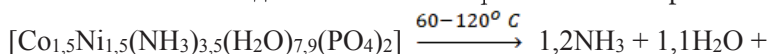
динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



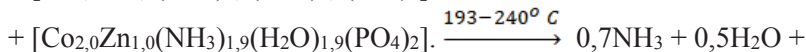
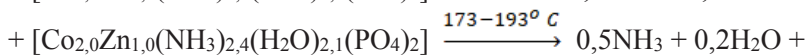
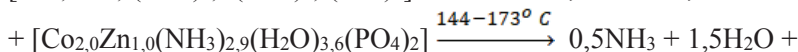
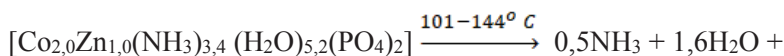
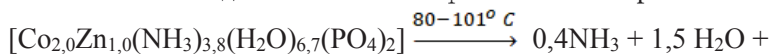
динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2$ ат)



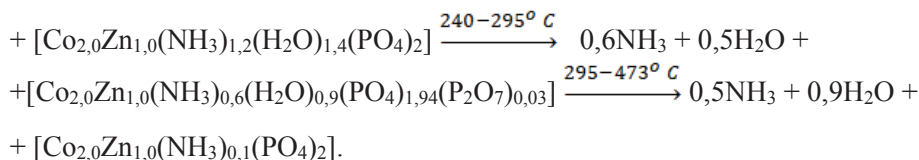
За встановленою послідовністю термічних перетворень подвійних акваамінофосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} одержано безводні подвійні монофосфати у формі кристалічних сполук і твердих розчинів складу: $\text{Ni}_{2,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_{1,0}\text{Zn}_{2,0}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{2,5}(\text{PO}_4)_2$,

$\text{Co}_{2,0}\text{Zn}_{1,0}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_{2,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_{2,0}\text{Cd}_{1,0}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_{1,0}\text{Cd}_{2,0}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{2,4}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Cd}_{2,4}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_{1,2}\text{Cd}_{1,8}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_{1,5}\text{Cd}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_{1,8}\text{Cd}_{1,2}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_{2,4}\text{Cd}_{0,6}(\text{PO}_4)_2$.

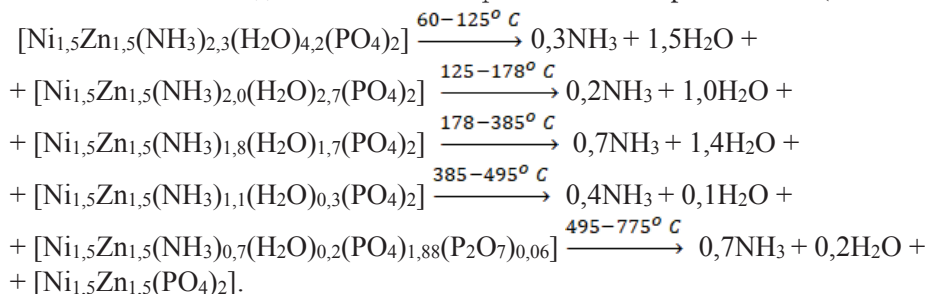
Показано можливість використання по-

двійного монофосфату цинку – кадмію ($Zn_{3-x}Cd_x(PO_4)_2$) як фотолюмінофорів із три-валним післясвітінням.

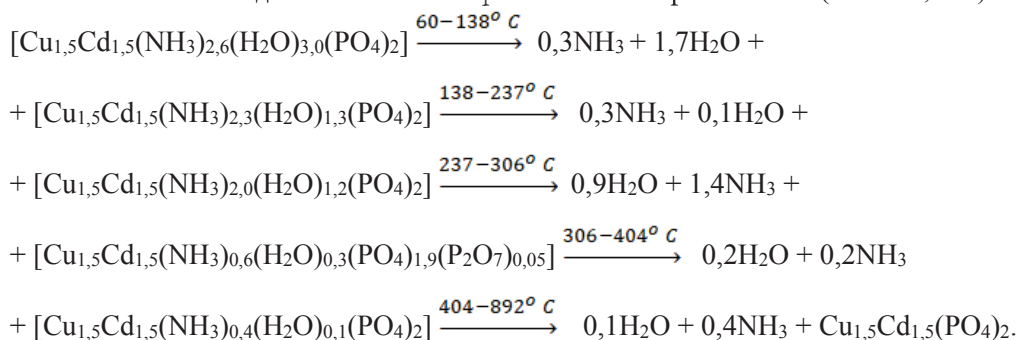
Термічні перетворення потрійних аква-амінофосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} [12, 15, 31–33].



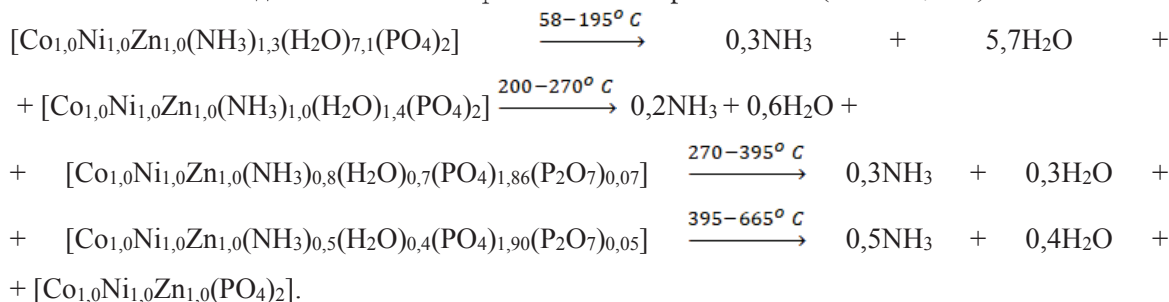
динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



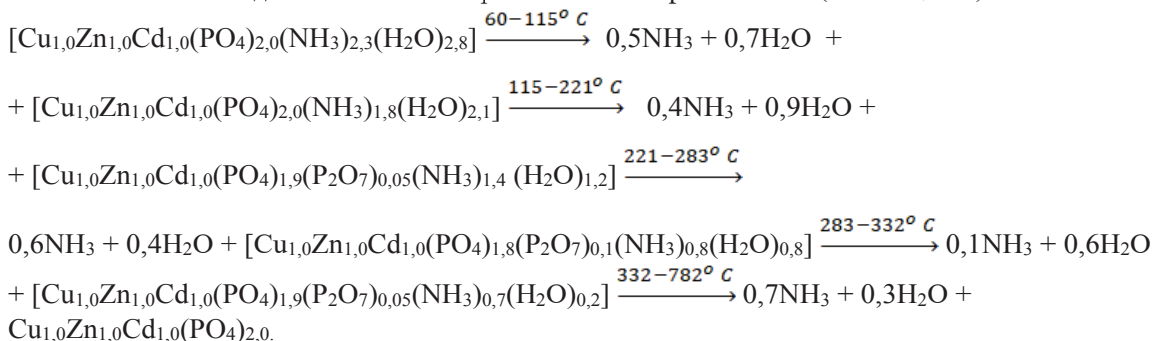
динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



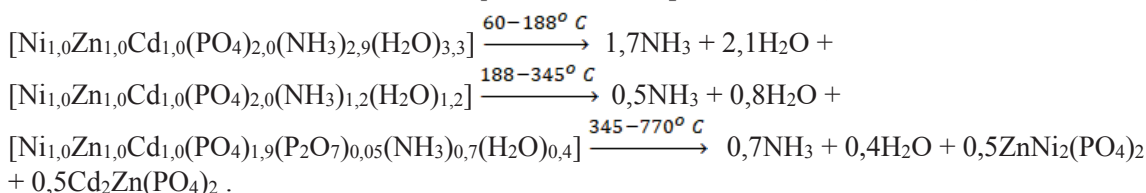
динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



динамічний режим нагрівання ($P_{H_2O} \sim 0,2$ ат)



За встановленою послідовністю термічних перетворень потрібних акваамінофосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} одержано безводні потрібні монофосфати у формі кристалічних сполук: $Ni_{0,75}Zn_{0,75}Cd_{1,5}(PO_4)_2$, $Co_{1,0}Ni_{1,0}Zn_{1,0}(PO_4)_2$, $Co_{1,5}Ni_{0,75}Zn_{0,75}(PO_4)_2$, $Co_{0,75}Ni_{0,75}Zn_{1,5}(PO_4)_2$, $Co_{0,75}Ni_{1,5}Zn_{0,75}(PO_4)_2$, $Cu_{1,0}Zn_{1,0}Cd_{1,0}(PO_4)_2$, $Cu_{0,75}Zn_{1,5}Cd_{0,75}(PO_4)_2$, $Cu_{1,5}Zn_{0,75}Cd_{0,75}(PO_4)_2$, $Cu_{0,75}Zn_{0,75}Cd_{1,5}(PO_4)_2$. У випадку рентгеноаморфної сполуки, як, наприклад, $[Ni_{1,0}Zn_{1,0}Cd_{1,0}(PO_4)_{2,0}(NH_3)_{2,9}(H_2O)_{3,3}]$, продуктами повного термолізу є суміш кристалічних подвійних монофосфатів $ZnNi_2(PO_4)_2$ і $Cd_2Zn(PO_4)_2$.

ВИСНОВКИ. У роботі досліджено послідовність термічних перетворень гідратованих гетерометальних монофосфатів двовалентних металів та їхніх аміачних і амонійних похідних з метою визначення температурних інтервалів одержання безводних складних фосфатів із регульованим катіонним та аніонним складом.

Вивчено послідовність термічних перетворень гідратованих гетерометальних монофосфатів двовалентних металів та їхніх аміачних та амонійних похідних для встановлення температурних інтервалів одержання безводних складних фосфатів із регульованим катіонним та аніонним складом. Встановлено оптимальні температурні режими одержання зневоднених фосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} індивідуального складу в процесі термолізу різних типів їхніх сполук: кристалогідратів середніх фосфатів $(M_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O)$; гідрофосфатів і подвійних амонійних фосфатів $(MnHPO_4 \cdot nH_2O, MnH_4PO_4 \cdot nH_2O)$; основних фосфатів $(M_2OHPO_4 \cdot nH_2O)$; аквааміноортофосфатів $[M_3(NH_3)_x(H_2O)_y(PO_4)_2] \cdot nH_2O$; подвійних аквааміноортофосфатів $[M^1_{3-x}M^2_x(NH_3)_y(H_2O)_z(PO_4)_2] \cdot nH_2O$; потрібних аквааміноортофосфатів $[M^1_{3-x-y}M^2_xM^3_y(NH_3)_y(H_2O)_z(PO_4)_2] \cdot nH_2O$.

Результати дослідження термолізу крис-

талогідратів гідрофосфатів у динамічному режимі нагрівання (0,2 ат) порівняно з квазіізотермічним (0,8 ат) вказують на тенденцію зниження температури одержання безводних дифосфатів в квазіізобарному режимі: $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (+40°C) < $\text{CdHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (+110°C) < $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (+155°C) < $\text{SrHPO}_4 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ (+170°C) < $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (+265°C). Процес зневоднення основних фосфатів складу M_2OHPO_4 залежить від типу катіона (М) і температура його початку зростає в ряду обернено пропорційно до розміру іонів M^{2+} : Sr_2OHPO_4 (390°C) < Cd_2OHPO_4 (425°C) < Zn_2OHPO_4 (500°C) < Cu_2OHPO_4 (515°C) < Co_2OHPO_4 (540°C).

Процеси термічного розкладання кристалогідратів середніх фосфатів перехідних двовалентних металів та їхніх аміачних похідних дуже близькі, завершуються утворенням безводних середніх солей і відрізняються лише температурними інтервалами окремих стадій термолізу. За вивченою послідовністю термічних перетворень подвійних і потрійних акваамінофосфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} встановлено умови одержання безводних подвійних монофосфатів у формі кристалічних сполук і твердих розчинів складу $\text{M}_1^{1-3-x}\text{M}_x^2(\text{PO}_4)_2$ та безводних потрійних фосфатів складу $\text{M}_1^{1-3-x-y}\text{M}_x^2\text{M}_y^3(\text{PO}_4)_2$.



ПОДЯКА. Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Розробити способи одержання термічним шляхом складних фосфатних матеріалів з цінними технічними та агрономічними властивостями», державний реєстраційний номер: 0109U003218.

THERMAL DEHYDRATION OF PHOSPHATE AS A METHOD OF OBTAINING NEW MATERIALS.

**M. S. Slobodanyk¹, V. A. Kopilevich^{2*},
L. V. Voitenko², D. A. Savchenko²,
I. D. Zhyliak³, T. K. Panchuk²,
N. M. Prokopchuk², L. M. Abarbarchuk²**

¹ Taras Shevchenko National university of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine;

² National University of Life and Environmental
Sciences of Ukraine,

15 Heroiv Oborony Str., 03042 Kyiv, Ukraine;

³ Uman National University of Horticulture,
1 Instytutska Str, Uman, 20301 Cherkasy
region, Ukraine

*e-mail: natgum@nubip.edu.ua

The results of studies for thermal dehydration processes of protonated and hydrated phosphates of divalent metals and their ammonia and ammonium derivatives that were described by reversible and irreversible reactions, were generalized. It was shown the influence of pressure and temperature on conditions for obtaining intermediate and final thermolysis products of Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} phosphates.

Thermal transformations of phosphates were studied by thermal analysis on a Q-1500D derivatograph using dynamic and quasi-isothermal heating regime. The methodology for determining the chemical nature of phosphates thermolysis included obtaining samples of intermediate dehydration products at typical points of thermal analysis curves and their studying by chemical analysis, quantitative paper chromatography. The IR spectra were taken on a Specord 75-IR spectrophotometer,

and X-ray phase analysis was carried out on a DRON-UM1 diffractometer.

The sequence of thermal transformations of hydrated heterometallic monophosphates of divalent metals and their ammonia and ammonium derivatives has been determined to assess the temperature ranges for obtaining of anhydrous complex phosphates with controlled cationic and anionic composition. The optimal temperature regimes for obtaining of dehydrated phosphates of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} with individual composition have been determined in the process of thermolysis in various types of their compounds:

- crystallohydrates of orthophosphates ($\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) into anhydrous phosphates $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$;
- crystallohydrates of hydrogen phosphates and double ammonium phosphates ($\text{MHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) into anhydrous diphosphates $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
- crystallohydrates of basic phosphates ($\text{M}_2\text{OHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) into oxyphosphates $\text{M}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$;
- aquaamminoorthophosphates $[\text{M}_3(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{PO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ into anhydrous phosphates $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$;
- double aquaamminoorthophosphates $[\text{M}_{3-x}^1\text{M}_x^2(\text{NH}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z(\text{PO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ into anhydrous double phosphates $\text{M}_{3-x}^1\text{M}_x^2(\text{PO}_4)_2$;
- triple aquaamminoorthophosphates $[\text{M}_{3-x-y}^1\text{M}_x^2\text{M}_y^3(\text{NH}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z(\text{PO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ into anhydrous triple phosphates $\text{M}_{3-x-y}^1\text{M}_x^2\text{M}_y^3(\text{PO}_4)_2$.

Keywords: divalent metal phosphates, thermal analysis, thermolysis, dehydration.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зиман З. З. Кальцій-фосфатні біоматеріали: навч. посібник / З. З. Зиман. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2018. 288 с.
2. Копілевич В. А. Фосфати двовалентних металів як перспективні матеріали сучасної техніки та виробництва. I. Практичне використання структури та фізичних властивостей фосфатів (стан питання). *Аграрна наука і освіта*. 2007. **8** (5–6) С. 38–47.
3. Копілевич В. А. Фосфати двовалентних металів як перспективні матеріали сучасної техніки та виробництва (стан питання). II. Практичне використання поверхневих властивостей і хімічного складу фосфатів. *Аграрна наука і освіта*. 2008. **9** (1–2). С. 25–29.
4. Копілевич В. А. Фосфати двовалентних металів як перспективні матеріали сучасної техніки та виробництва (стан питання). III. Практичне використання хімічної стабільності й довговічності фосфатних матеріалів та їхньої хімічної активності. *Аграрна наука і освіта*. 2008. **9** (3–4). С. 20–27.
5. Colodrero R. M. P., Olivera-Pastor P., Cabeza A. a. M. Bazaga-García. Metal phosphates and pyrophosphates as proton conductors. *Materials*. 2022, **15**(4). 1292. 25 p.
6. Khair H., Barka N., Puga A. Metal phosphates for the design of advanced heterogeneous photocatalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, **V. 510**. 215814. 62 p.
7. Guelfi D., Nunes A.P.P., Sarkis L.F. and Oliveira D.P. Innovative Phosphate Fertilizer Technologies to Improve Phosphorus Use Efficiency in Agriculture. *Sustainability*, 2022. **14**(21). 14266. 20 p.
8. Копілевич В. А. Синтез та термічні перетворення індивідуальних і азотвмісних фосфатів марганцю (II), кобальту (II), міді (II), цинку: Дис. д-ра хім. наук. Київ: Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України, 1994. 605 с.

9. Chen Z., Chai Q., Liao S., He Y., Wu W., Li B. Preparation of $\text{LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ via a novel modified method and its non-isothermal kinetics and thermodynamics of thermal decomposition, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012. V 108. P. 1235–1242.
10. Boonchoma B., Danvirutai C., Maensiri S. Soft solution synthesis, non-isothermal decomposition kinetics and characterization of manganese dihydrogen phosphate dihydrate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its thermal transformation products, *Materials Chemistry and Physics*, 2008. V.109. P. 404–410.
11. Kullyakool S., Danvirutai C., Siriwong K. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Orthophosphate Octahydrates. The 12th Graduate Research Conference. Khan Kaen University, 2011. P. 301–306.
12. Войтенко Л. В. Гідратовані аміачні фосфати кобальту (II), міді (II) та цинку : автореф. дис...канд. хім. наук /ІЗНХ. К., 1994. 22 с.
13. Жилияк І. Д. Акваамінодифосфати Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cd^{2+} : Автореф. дис...к-та хім. наук. Київ: Київський національний у-т ім. Т. Шевченка, 2006. 18 с.
14. Прокопчук Н. М. Акваамінофосфати кобальту(II), ніколу(II), цинку та купруму(II): Автореф. дис...к-та хім. наук. Київ: Київський національний у-т ім. Т. Шевченка, 2008. 18 с.
15. Савченко Д. А. Синтез і термічні перетворення гетерометальних та змішаноаніонних акваамінофосфатів купруму(II), цинку, ніколу (II) та кадмію: Автореф. дис...к-та хім. наук. Київ: Київський національний у-т ім. Т. Шевченка, 2009. 18 с.
16. Абарбарчук Л. М. Синтез та термічні перетворення фосфатів стронцію та кадмію: Автореф. дис...к-та хім. наук. Київ: Київський національний у-т ім. Т. Шевченка, 2004. 18 с.
17. Панчук Т. К. Амонійні дифосфати марганцю, міді та цинку і їхні термічні перетворення: автореф. дис...канд. хім. наук /ІЗНХ. К., 1994. 20 с.
18. Копілевич В. А., Войтенко Л. В., Савченко Д. А., Прокопчук Н. М., Жилияк І. Д. Синтез акваамінофосфатів – спосіб одержання нових фосфатних матеріалів. Біоресурси і природокористування. 2009. 1 (1–2). С. 35–48.
19. Larkin P. J. *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2011. 230 p.
20. Makhlouffy S. El., Tridane M., Majdi E. M., Marouani H., Zerraf S., Belhabra M., Cherqaoui A. and Belaaouad S. Chemical preparation, thermal behavior and infrared studies of the new cyclotriphosphate tetrahydrate of manganese and distrontium, $\text{MnSr}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 2019. 9(4). P. 280–289.
21. Wallez G., Bregirou D., Popa K., Raison P. E., Apostolidis C., Lindqvist-Reis P., Konings R J.M., and Popa A.F. $\text{BaAn}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{An}^{\text{IV}} = \text{Th}, \text{Np}$) – A New Family of Layered Double Phosphates, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011. P. 110–115. (in English)
22. Karpets M.V., Milman Yu.V., Barabash O.M., Korzhova N.P., Senkov O.N., Miracle D.B., Legkaya T.N., Voskoboynik I.V. *Intermetallics*. 2003 (11). P. 241–249 (in English).
23. Sbair K., Atibi A., Kababi K. E., and Belaaouad S. Chemical preparation and crystal data for four new condensed phosphates, *Powder Diff.*, 2002. Vol. 17. No. 1. P. 19–22.
24. Слободяник М. С., Копілевич В. А., Абарбарчук Л. М. Термічна дегідратація $\text{CdHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Доповіді Національної академії наук України. 2001. (6). С. 146–150.
25. Копілевич В. А. Фосфати двовалентних металів – матеріали сучасної техніки: вивченість, проблеми одержання та застосування. *Аграрна наука і освіта*. 2000. (1). С. 48–54.
26. Спосіб одержання гідроксофосфату цинку: пат. 20943 Україна: С01В 25/45. опубл. 07.10.97.
27. Копілевич В. А., Абарбарчук Л. М. Одержання гідроксофосфату кадмію. *Аграрна*

- наука і освіта. 2001. 2 (1–2). С. 21–26.
28. Абарбарчук Л. М., Копілевич В. А., Абарбарчук В. В. Розробка способу одержання гідроксофосфату стронцію. Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. В. Гнатюка. Серія: хімія. 2008. № 15. С. 20–25.
 29. Копілевич В. А., Войтенко Л. В., Прокопчук Н. М., Савченко Д. А., Абарбарчук Л. М. Термоліз гідратованих монофосфатів перехідних металів. Питання хімії і хімічної технології. 2018. (16). С. 19–26.
 30. Твердий розчин ортофосфату міді(II)-кадмію та спосіб його одержання: пат. 90391 Україна: C01B 25/45, C01B 25/37, C01G 3/00, C01G 11/00. а200811268; заявл. 18.09.2008; опубл. 26.04.2010, Бюл. № 8.
 31. Жилик І. Д., Войтенко Л. В., Савченко Д. А., Прокопчук Н. М., Світовий В. М., Бабій Т. Г. Синтез та термічні перетворення гетерометального акваамінодифосфату нікелю(II)-купруму(II)-цинку. Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. В. Гнатюка. Серія: хімія. 2013. № 20. С. 20–25.
 32. Твердий розчин ортофосфату міді(II)-цинку-кадмію та спосіб його одержання: пат. 92634 Україна: C01B 25/37, C01G 3/00, C01G 9/00, C01G 11/00. а200811034; заявл. 09.09.2008; опубл. 25.11.2010, Бюл. № 22.
 33. Кристалічний потрійний ортофосфат нікелю(II)-цинку-кадмію та спосіб його одержання: пат. 92687 Україна: C01B 25/45, C01B 25/37, C01B 25/26, C01G 53/00, C01G 9/00, C01G 11/00. а200906257; заявл. 16.06.2009; опубл. 25.11.2010, Бюл. № 22.
- REFERENCES**
1. Zyman Z. Z. Kaltsii-fosfatni biomaterialy : navchalnyi posibnyk. Z. Z. Zyman. Kharkiv : KhNU imeni V. N. Karazina. 2018. 288 s.
 2. Kopilevych V.A. Fosfaty dvovalentnykh metaliv yak perspektyvni materialy suchasnoi tekhniki ta vyrobnytstva. I. Praktychne vykorystannia struktury ta fizychnykh vlastyvosti fosfativ (stan pytannia). *Ahrarna nauka i osvita*. 2007. 8 (5–6): 38–47.
 3. Kopilevych V.A. Fosfaty dvovalentnykh metaliv yak perspektyvni materialy suchasnoi tekhniki ta vyrobnytstva (stan pytannia). II. Praktychne vykorystannia poverkhnevnykh vlastyvosti i khimichnoho skladu fosfativ. *Ahrarna nauka i osvita*. 2008. 9 (1–2): 25–29.
 4. Kopilevych V.A. Fosfaty dvovalentnykh metaliv yak perspektyvni materialy suchasnoi tekhniki ta vyrobnytstva (stan pytannia). III. Praktychne vykorystannia khimichnoi stabilnosti y dovho-vichnosti fosfatnykh materialiv ta yikh khimichnoi aktyvnosti. *Ahrarna nauka i osvita*. 2008. 9 (3–4): 20–27
 5. Colodrero R. M. P., Olivera-Pastor P., Cabeza A., Bazaga-García M.. Metal phosphates and pyrophosphates as proton conductors. *Materials*. 2022. 15(4): 1292, 25 p.
 6. Khlar H., Barka N., Puga A.. Metal phosphates for the design of advanced heterogeneous photocatalysts. *Coordination Chemistry Reviews*. 2024. 510: 215814, 62 p.
 7. Guelfi D., Nunes A.P.P., Sarkis L.F., Oliveira D.P. Innovative Phosphate Fertilizer Technologies to Improve Phosphorus Use Efficiency in Agriculture. *Sustainability*. 2022. 14(21): 14266, 20 p.
 8. Kopilevych V.A. Syntez ta termichni peretvorennia indyvidualnykh i azotvmisnykh fosfativ marhantsiu (II), kobaltu (II), midi (II), tsynku: Dys. d-ra khim. nauk. Kyiv: In-t sorbt-sii ta problem endoekolohii NAN Ukrainy. 1994. 605 s.
 9. Chen Z., Chai Q., Liao S., He Y., Wu W., Li B.. Preparation of $\text{LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ via a novel modified method and its non-isothermal kinetics and thermodynamics of thermal decomposition. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. 108: 1235–1242.
 10. Boonchoma B., Danvirutai C., Maensiri S.. Soft solution synthesis, non-isothermal de-

- composition kinetics and characterization of manganese dihydrogen phosphate dihydrate $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its thermal transformation products. *Materials Chemistry and Physics*. 2008. **109**: 404–410.
11. Kullyakool S., Danvirutai C., Siri Wong K. Synthesis and Characterization of Cobalt and Nickel Orthophosphate Octahydrates. The 12th Graduate Research Conference. *Khan Kaen University*. 2011. 301–306.
 12. Voitenko L.V. Hidratovani amiachni fosfaty kobaltu (P), midi (P) ta tsynku : avtoref. dys... kand. khim. nauk /IZNKh. K. 1994. 22 s.
 13. Zhyliak I.D. Akvaaminodyfosfaty Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ta Cd^{2+} : Avtoref. dys...k-ta khim. nauk. Kyiv: Kyivskiy natsionalnyi u-t im. T. Shevchenka. 2006. 18 s.
 14. Prokopchuk N.M. Akvoaminofosfaty kobaltu(II), nikolu(II), tsynku ta kuprumu(II): Avtoref. dys...k-ta khim. nauk. Kyiv: Kyivskiy natsionalnyi u-t im. T. Shevchenka. 2008. 18 s.
 15. Savchenko D.A. Syntez i termichni peretvorennia heterometalnykh ta zmishanoanionnykh akvoaminofosfativ kuprumu(II), tsynku, nikolu (II) ta kadmiu: Avtoref. dys...k-ta khim. nauk. Kyiv: Kyivskiy natsionalnyi u-t im. T. Shevchenka. 2009. 18 s.
 16. Abarbarchuk L.M. Syntez ta termichni peretvorennia fosfativ strontsiu ta kadmiu: Avtoref. dys...k-ta khim. nauk. Kyiv: Kyivskiy natsionalnyi u-t im. T. Shevchenka, 2004. 18 s.
 17. Panchuk T.K. Amoniini dyfosfaty marhantsiu, midi ta tsynku i yikh termichni peretvorennia: avtoref. dys...kand. khim. nauk /IZNKh. K. 1994. 20 s.
 18. Kopilevych V.A., Voitenko L.V., Savchenko D.A., Prokopchuk N.M., Zhyliak I.D. Syntez akvaaminofosfativ – sposib oderzhannia novykh fosfatnykh materialiv. *Bioresursy i pryrodokorystuvannia*. 2009. **1**(1–2): 35–48.
 19. Larkin P. J. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. *Elsevier*. 2011. 230 p.
 20. El Makhloufy S., Tridane M., Majdi E. M., Marouani H., Zerraf S., Belhabra M., Cherqaoui A., Belaouad S.. Chemical preparation, thermal behavior and infrared studies of the new cyclotriphosphate tetrahydrate of manganese and strontium, $\text{MnSr}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Mediterranean Journal of Chemistry*. 2019. **9**(4): 280–289.
 21. Wallez G., Bregiroux D., Popa K., Raison P. E., Apostolidis C., Lindqvist-Reis P., Konings R. J.M., Popa A.F. $\text{BaAnIV}(\text{PO}_4)_2$ (AnIV = Th, Np) – A New Family of Layered Double Phosphates. *Eur. J. Inorg. Chem*. 2011. 110–115.
 22. Karpets M.V., Milman Yu.V., Barabash O.M., Korzhova N.P., Senkov O.N., Miracle D.B., Legkaya T.N., Voskoboynik I.V. *Intermetallics*. 2003. **11**: 241–249.
 23. Sbair K., Atibi A., Kababi K. E., Belaouad S.. Chemical preparation and crystal data for four new condensed phosphates. *Powder Diffraction*. 2002. **17**(1): 19–22.
 24. Slobodanyk M.S., Kopilevych V.A., Abarbarchuk L.M. Termichna dehidratatsiia $\text{CdH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Dopovidi Natsionalnoi akademii nauk Ukrainy*. 2001. **6**: 146–150.
 25. Kopilevych V.A. Fosfaty dvovalentnykh metaliv – materialy suchasnoi tekhniki: vyvchenist, problemy oderzhannia ta zastosuvannia. *Ahrarna nauka i osvita*. 2000. **1**: 48–54.
 26. Sposib oderzhannia hidroksfosfatu tsynku: pat. 20943 Ukraina: C01V 25/45. opubl. 07.10.97.
 27. Kopilevych V.A., Abarbarchuk L.M. Oderzhannia hidroksfosfatu kadmiu. *Ahrarna nauka i osvita*. 2001. **2** (1–2): 21–26.
 28. Abarbarchuk L.M., Kopilevych V.A., Abarbarchuk V.V. Rozrobka sposobu oderzhannia hidroksfosfatu strontsiu. *Naukovi zapysky Ternopilskoho natsionalnoho pedahohichnoho universytetu im. V. Hnatiuka. Seriya: khimiia*. 2008. **15**: 20–25.
 29. Kopilevych V.A., Voitenko L.V., Prokopchuk N.M., Savchenko D.A., Abarbarchuk L.M. Termoliz hidratovanykh monofosfativ perekhidnykh metaliv. *Pytannia khimii i khimichnoi*

- tekhnolohii*. 2018. **16**: 19–26.
30. Tverdyi rozchyn ortofosfatu midi(II)-kadmiiu ta sposib yoho oderzhannia: pat. 90391 Ukraina: C01V 25/45, C01B 25/37, C01G 3/00, C01G 11/00. a200811268; zaiavl. 18.09.2008; opubl. 26.04.2010, Biul. № 8.
31. Zhyliak I.D., Voitenko L.V., Savchenko D.A., Prokopchuk N.M., Svitovyi V.M., Babii T.H. Syntez ta termichni peretvorennia heterometalnoho akvaaminodyfosfatu nikeliu(II)-kuprumu(II)-tsynku. Naukovi zapysky Ternopilskoho natsionalnoho pedahohichnoho universytetu im. V. Hnatiuka. Serii: khimiia. 2013. № 20: 20–25.
32. Tverdyi rozchyn ortofosfatu midi(II)-tsynku-kadmiiu ta sposib yoho oderzhannia: pat. 92634 Ukraina: C01V 25/37, C01G 3/00, C01G 9/00, C01G 11/00. a200811034; zaiavl. 09.09.2008; opubl. 25.11.2010, Biul. № 22.
33. Krystalichniy potriinyi ortofosfat nikeliu(II)-tsynku-kadmiiu ta sposib yoho oderzhannia: pat. 92687 Ukraina: C01V 25/45, C01B 25/37, C01B 25/26, C01G 53/00, C01G 9/00, C01G 11/00. a200906257; zaiavl. 16.06.2009; opubl. 25.11.2010, Biul. № 22.

Стаття надійшла 05.06.2025.