

УДК 543.57;546.185,546.732,546.742,546.562

### ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОТРІЙНИХ АКВААМІНОДИФОСФАТІВ КОБАЛЬТУ(II)-НІКЕЛЮ(II)-КУПРУМУ(II)

Н.М. Прокопчук

Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ.

Методом комплексного термічного аналізу досліджено вперше синтезовані аморфні акваамінодифосфати кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II), що мають загальну формулу  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_z(\text{P}_2\text{O}_7)_n \cdot m(\text{NH}_3) \cdot t(\text{H}_2\text{O})$ , де  $x=1,0 \dots 2,0$ ;  $y=1,5 \dots 2,0$ ;  $n=5,5 \dots 8,1$ ;  $m=5,2 \dots 7,1$ . Згідно з результатами диференційно-термічного аналізу, термоліз цих сполук відбувається однотипно, кінцеві продукти кристалічні та ізоструктурні  $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Визначено, що дифосфати є твердим розчином заміщення. Послідовність термічних перетворень встановлено за даними хімічного аналізу, паперової хроматографії та інфрачервоної спектроскопії.

*Ключові слова:* акваамінодифосфати кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II), твердий розчин заміщення, комплексний термічний аналіз, криві ДТА і ДТГ.

**Вступ.** Нові функціональні матеріали на основі неорганічних фосфатів знаходять все більш широке застосування в сучасній техніці та сільському господарстві [1–6]. Це стимулює проведення досліджень метою яких є покращення певних характеристик вже відомих фосфатів або пошук нових перспективних сполук. Для дослідження фізико-хімічних властивостей нових фосфатних матеріалів, встановлення меж їхньої термостабільності і умов виділення безводних сполук широко використовується термічний аналіз [7–9].

Метою даної роботи було вивчення закономірностей термічних перетворень аморфних акваамінодифосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II) та дослідження умов утворення з них кристалічних безаміачних зневоднених подвійних дифосфатів, що не були описані в літературі раніше.

**Експериментальна частина.** Комплексний термічний аналіз фосфатів у режимі динамічного нагрівання здійснювали за допомогою дериватографу Q-1500 D. Нагрівання зразків проводили у повітряній атмосфері, використовуючи платинові конічні тиглі.

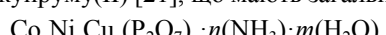
Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання. У якості монохроматора використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів  $2\theta$   $4 \dots 80^\circ$ . Крок сканування складав  $0,05^\circ$ , час експозиції в точці -  $3 \dots 9$  с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи  $\text{Ka}_1$ -компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної решітки твердих дифосфатів, індиціювання рентгенограм та фазовий аналіз здійснювали з використанням комп'ютерних програм, розроблених на основі методик [10, 11].

ІЧ спектри записували за допомогою спектрофотометра Specord 75-IR. Зразок для зйомки готували у вигляді спресованої з KBr таблетки, яка містила 0,2-0,3 мас. % досліджуваної речовини.

Визначення аніонного складу фосфатів проводили методом якісної та кількісної висхідної паперової хроматографії [12, 13].

Вміст купруму(II) визначали йодометрично, нікелю(II) – ваговим методом у вигляді диметилгліоксимату [14, 15], кобальту(II) – з  $\beta$ -нітрозоз- $\alpha$ -нафтолом – фотометричним методом [16, 17], фосфору (в перерахунку на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) – ваговим хінолін-молібденовим методом [18], аміаку – відгонкою під вакуумом на апараті Сереньєва [19, 20].

**Результати і їх обговорення.** Досліджено аморфні потрійні акваамінодифосфати кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II) [21], що мають загальну формулу



де  $x=1,0 \dots 2,0$ ;  $y=1,5 \dots 2,0$ ;  $n=5,5 \dots 8,1$ ;  $m=5,2 \dots 7,1$  і є твердим розчином заміщення (табл. 1).

Результати РФА показали, що синтезовані фосфати – рентгеноаморфні.

Аналіз результатів диференційно-термічного аналізу синтезованих акваамінодифосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II) (рис. 1), свідчить про те,

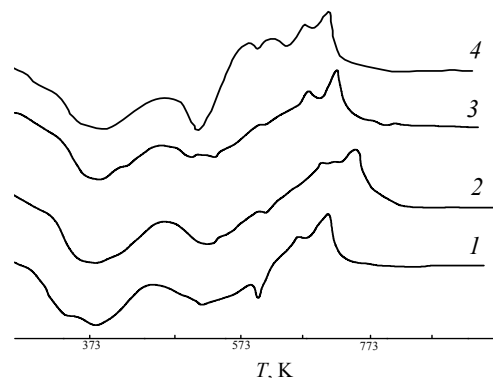


Рис. 1. Криві ДТА:

- $\text{Co}_{2,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 2,7\text{NH}_3 \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}$  (1);  
 $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$  (2);  
 $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (3);  
 $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 5,7\text{NH}_3 \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$  (4)

що термоліз цих сполук відбувається аналогічно і лише дещо змінюється інтенсивність окремих термічних ефектів та відбувається їх зміщення за температурами.

Таблиця 1

Визначення складу потрійних акваамінодифосфатів кобальту(II) -нікелю(II)-купрум(II)

Задане мольне співвідношення CoO : NiO : CuO	Компоненти продуктів						
	CoO	NiO	CuO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
				PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>		
Знайдено, %:							
2 : 1 : 1	18,96	9,51	10,05	35,86		11,71	14,18
				6,0	94,0		
1 : 2 : 1	9,32	17,52	8,95	33,92		16,18	14,11
				4,0	96,0		
1 : 1 : 2	9,03	8,99	18,77	33,45		16,19	13,46
				6,0	94,0		
1 : 1 : 1	12,46	11,76	11,71	33,61		15,31	14,82
				5,0	95,0		
Брутто-формула речовини за компонентним складом:							
2 : 1 : 1	1,00CoO·0,50NiO·0,50CuO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·2,73NH <sub>3</sub> ·3,12H <sub>2</sub> O						
1 : 2 : 1	0,50CoO·1,00NiO·0,50CuO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·3,98NH <sub>3</sub> ·3,28H <sub>2</sub> O						
1 : 1 : 2	0,50CoO·0,50NiO·1,00CuO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·4,04NH <sub>3</sub> ·3,57H <sub>2</sub> O						
1 : 1 : 1	0,66CoO·0,66NiO·0,66CuO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·3,80NH <sub>3</sub> ·3,48H <sub>2</sub> O						
Хімічна формула:							
2 : 1 : 1	Co <sub>2,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> ·5,5NH <sub>3</sub> ·6,2H <sub>2</sub> O						
1 : 2 : 1	Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>2,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> ·8,0NH <sub>3</sub> ·6,6H <sub>2</sub> O						
1 : 1 : 2	Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>2,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> ·8,1NH <sub>3</sub> ·7,1H <sub>2</sub> O						
1 : 1 : 1	Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,5</sub> ·5,7NH <sub>3</sub> ·5,2H <sub>2</sub> O						

Всі кінцеві продукти термолізу – кристалічні та ізоструктурні Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [22], параметри елементарних комірок наведено у табл. 2, а рентгенівські спектри – на рис. 2.

Таблиця 2

Кристалохімічні характеристики продуктів термолізу потрійних акваамінодифосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-купрум(II) (сингонія – моноклінна)

Формула сполуки	Параметри елементарної комірки				V, нм <sup>3</sup>
	a, нм	b, нм	c, нм	β, град	
Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,5</sub>	0,6636(4)	0,8191(4)	0,4474(3)	104,96	0,2348
Co <sub>2,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub>	0,6651(6)	0,8199(6)	0,4482(5)	104,92	0,2362
Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>2,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub>	0,6628(6)	0,8214(7)	0,4491(6)	105,55	0,2355
Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>2,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub>	0,6640(3)	0,8190(3)	0,4461(2)	104,62	0,2347

Для детального термічного аналізу було обрано зразок з рівними мольними кількостями катіонів Co<sub>1,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>Cu<sub>1,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1,5</sub>·5,7NH<sub>3</sub>·5,2H<sub>2</sub>O (рис. 3). Зокрема, за формою ТГ-кривої встановлено, що процес зневоднення та втрати аміаку відбувається у широкому температурному інтервалі (приблизно від 326 до 785 К) щонайменше за чотирма стадіями: перша від 333 до 460 К, друга від 463 до 570 К, третя від 575 до 650 К і четверта від 653 до 738 К.

Процес втрати маси зразком супроводжується, відповідно до кривих ДТА і ДТГ, як мінімум шістьма ендотермічними ефектами, причому деякі з них накладаються один на другий (рис. 3). Із них найбільш виражені ефекти з мінімумами при 363, 493, 598, 641 і 683 К. Причому ефекти з мінімумами при 493 і 513 К повністю не розділяються.

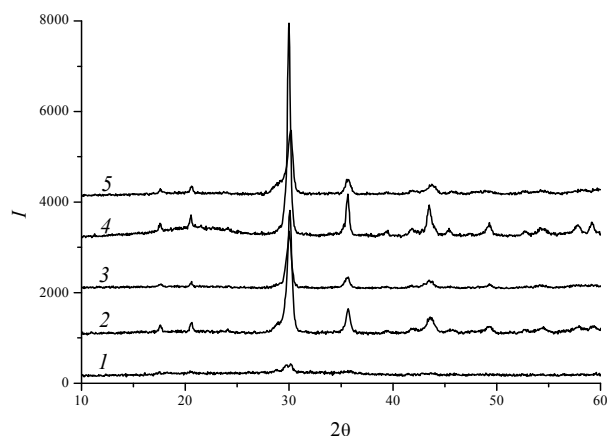
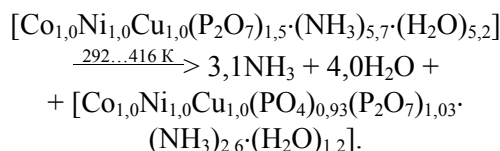


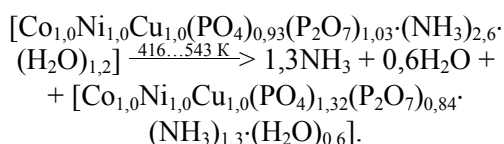
Рис. 2. Дифрактограми продуктів термолізу Co<sub>1,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>Cu<sub>1,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1,5</sub>·5,7NH<sub>3</sub>·5,2H<sub>2</sub>O при: 1 – 668 К; кінцевих продуктів: 2 – Co<sub>1,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>Cu<sub>1,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1,5</sub>; 3 – Co<sub>2,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>Cu<sub>1,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2,0</sub>; 4 – Co<sub>1,0</sub>Ni<sub>2,0</sub>Cu<sub>1,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2,0</sub>; 5 – Co<sub>1,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>Cu<sub>2,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2,0</sub>

При 716 К спостерігається максимум екзотермічного ефекту, у даному випадку, судячи з кривої ДТГ, екзотермічний ефект накладається на менший за величиною енергії ендотермічний.

Дані кількісної паперової хроматографії продуктів термолізу (табл. 3) показали, що видалення перших трьох молекул аміаку і чотирьох молекул води на першій стадії розкладання супроводжується деструкцією дифосфатного аніону, зразок, аналогічно до вихідного рентгеноаморфний (рис. 2, крива 1):



У інтервалі від 416 до 543 К, згідно кривих ДТА і ДТГ, відбувається два майже не розділених між собою ендотермічних ефекти, що супроводжуються поглибленням деструкції аніону та видаленням 1,3 моль NH<sub>3</sub> і 0,6 моль H<sub>2</sub>O. Схему цього етапу можна зобразити наступним чином:



При подальшому підвищенні температури відбувається зменшення вмісту в продуктах нагрівання монофосфат- і зростання дифосфат-йонів (табл. 3), видаляється близько 90 % води і аміаку від їх початкової кількості:

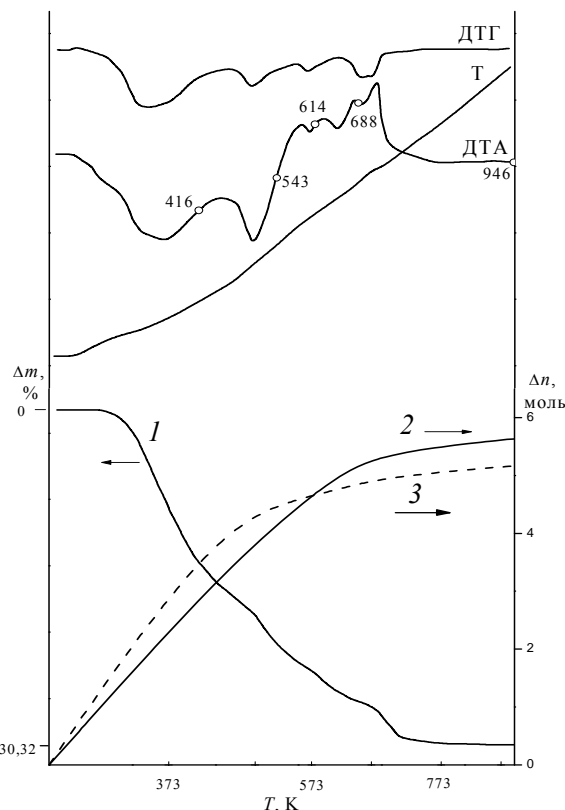
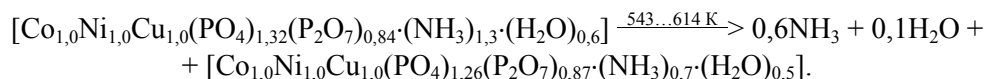
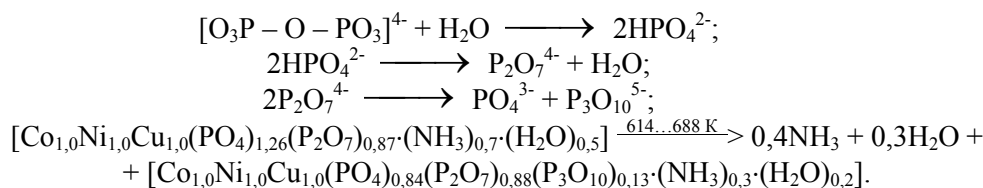


Рис. 3. Криві ДТА і ДТГ  $Co_{1,0}Ni_{1,0}Cu_{1,0}(P_2O_7)_{1,5} \cdot 5,7NH_3 \cdot 5,2H_2O$ :  $\Delta m$  – зміна маси (%),  $\Delta n$  – втрата летких компонентів (моль),  $T$  – температура;  $\circ$  – точки відбору зразків для досліджень, 1 – загальна втрата маси зразку при динамічному нагріві зі швидкістю  $5,0 K \cdot xh^{-1}$ ; 2 – втрата NH<sub>3</sub> і 3 – втрата H<sub>2</sub>O з речовини при нагріванні

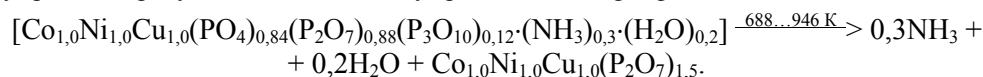
Таблиця 3  
Зміна елементного і хімічного складу акваамінодифосфату кобальту(II)-ніколу(II)-купруму(II) в процесі нагріву

T, K	Брутто-склад зразків за даними хімічного аналізу	Розподіл P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , відн. %			Видалено H <sub>2</sub> O і NH <sub>3</sub> з вих. сполуки, моль	
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>5-</sup>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Вихідний	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·5,7NH <sub>3</sub> ·5,2H <sub>2</sub> O	–	~100	–	0	0
416	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·2,6NH <sub>3</sub> ·1,2H <sub>2</sub> O	31,33	68,67	–	3,1	4,0
543	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·1,3NH <sub>3</sub> ·0,6H <sub>2</sub> O	44,09	55,91	–	4,4	4,6
614	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0,7NH <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	41,76	58,24	–	5,0	4,7
688	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0,3NH <sub>3</sub> ·0,2H <sub>2</sub> O	27,56	58,80	13,64	5,4	5,0
946	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	~100	–	5,7	5,2

Видалення практично всієї води і аміаку при нагріванні зразку до 688 К супроводжується поглибленням конденсації аніону. Утворення триполіфосфату починається після завершення ендотермічного ефекту з мінімумом при 683 К. Враховуючи уявлення про процеси внутрішньомолекулярного гідролізу фосфатів та термічного диспропорціонування поліфосфатів, схему цього етапу термічних перетворень можна показати так:



Вище 688 К на кривих ДТА і ДТГ спостерігається екзотермічний ефект, що накладається на ендотермічний. При цьому із рентгеноаморфної маси кристалізується нова фаза (рис. 2, крива 2) рентгенограма кінцевого продукту загалом відповідає рентгенівському спектру  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [22]. Параметри елементарної комірки (просторова група  $I 2/c$  (15)) наведено у табл. 2. Процес супроводжується спрощенням аніонного складу зразків за рахунок зниження вмісту триполі- і монофосфатів:



Згідно з даними ІЧ спектроскопії (рис. 4), у всіх спектрах зразків, відібраних у інтервалі 416...688 К, проявляються коливання, які є характерними для молекул води і аміаку. У області 3500...2600  $\text{cm}^{-1}$  спостерігається сильна широка смуга поглинання, яка відноситься до валентних коливань води та координованих молекул аміаку. При 1620...1600  $\text{cm}^{-1}$  наявні максимуми поглинання, що можуть відповідати деформаційним коливанням і молекул води, і аміаку. У області 1460...1400  $\text{cm}^{-1}$  спектрів аміакатів фіксується смуга поглинання, яку можна пояснити формуванням додаткового водневого зв'язку між молекулами аміаку та аніоном, що супроводжується усередненням електронної густини по всьому ланцюгу взаємодіючих атомів [23, 24]. При зростанні температури та повному видаленні координованих молекул з досліджених фосфатів вищезазначені смуги, що характерні для молекул аміаку і води, зникають (рис. 4, спектри 5-8). Смуги, що спостерігаються при 720...540  $\text{cm}^{-1}$ , відповідають коливанням груп  $\text{PO}_2$ ,  $\text{OPO}$  для дифосфатного аніону [25]. У межах 510...465  $\text{cm}^{-1}$  спостерігаються валентні коливання зв'язків  $\text{M-N}$  і  $\text{M-O}$  [26, 27].

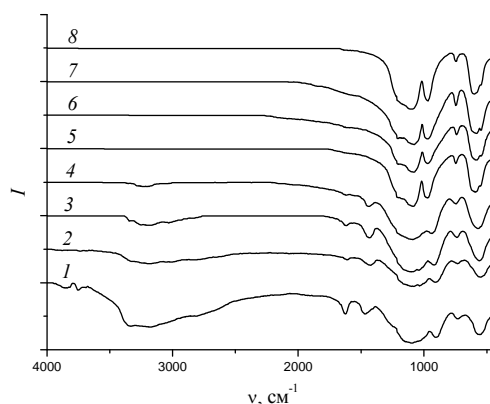


Рис. 4. ІЧ спектри продуктів нагріву  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 5,7\text{NH}_3 \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ : 1 – 416; 2 – 543; 3 – 614; 4 – 688; 5 – 946 К; 6 –  $\text{Co}_{2,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$ ; 7 –  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$ ; 8 –  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$

**Висновки.** За результатами виконаних досліджень термічних перетворень акваамінодифосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II) вперше визначено умови утворення чотирьох потрійних дифосфатів складу  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5}$ ,  $\text{Co}_{2,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$ ,  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$ ,  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$ , які ізоструктурні  $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  і є твердим розчином заміщення.

## РЕЗЮМЕ

Впервые описаны результаты комплексного термического анализа гидратированных аммиачных дифосфатов кобальта(II)-никеля(II)-меди(II). Установлена последовательность процессов, которые происходят при одновременном выделении аммиака и воды. Показано, что конечные продукты термолиты изоструктурны безводному дифосфату цинка и являются твердым раствором замещения.

*Ключові слова:* акваамінодифосфати кобальта(II)-нікелю(II)-меди(II), твердий розчин заміщення, комплексний термічний аналіз, криві ДТА і ДТГ.

## SUMMARY

It is the first time data from complex thermal analysis of Cobalt(II)-Nickel(II)-Copper(II) aquaammine diphosphates were described. The sequence of processes occurring during simultaneous water and ammonia extraction was established. It was shown that end products of thermolysis were isostructural with anhydrous Zinc diphosphate and were substitutional solid solution.

*Keywords:* Cobalt(II)-Nickel(II)-Copper(II) aquaammine diphosphates, substitutional solid solution, complex thermal analysis, DTA and DTG curves.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Неорганические фосфатные материалы / Под ред. Т. Каназава. – К. : Наукова думка, 1998. – 298 с.
2. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. – К. : Наукова думка, 1987. – 216 с.
3. Констант З.А. Фосфаты двухвалентных металлов / З.А. Констант, А.П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.

4. Комплексні азотовмісні фосфати і їх вплив на життєздатність і продуктивність корисних комах / В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко, Т.Б. Аретинська та ін. // Біоресурси і природокористування. – 2010. – Т. 2, № 1-2. – С. 34-39.
5. Пат. 33163 Україна, МПК А01 К 67/00. Спосіб вирощування дубового шовкопряда / В.О. Трокоз, Т.Б. Аретинська, В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук (Україна). – № у 2008 011813; Заявл. 12.02.2008; Опубл. 10.06.2008. Бюл. № 11. – 7 с.
6. Synthesis of Cobalt-Zinc Phosphates Temped by Polyamines / Y. Ding, N. Li, A. Lu and ath. // Crystallization and Materials Science of Modern Artificial and Natural Crystals / Edited by E. Borisenko, Publisher: InTech. – 2012. – P. 139-154.
7. Синтез і термічні перетворення подвійного акваамінодифосфату цинку-кадмію / Д.А. Савченко, В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко та ін. // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 6. – С. 155-158.
8. Антрапцева Н.М. Термические превращения дифосфатов твердого раствора  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова // Украинский химический журнал. – 2011. – Т.77, № 9. – С. 12-15.
9. Синтез і термічні превращення двойних аммонийсодержащих полифосфатов никеля и кобальта / Вестник БГУ. – 2009. – Сер. 2. – № 2. – С. 12-15.
10. Нахмансон М.С. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами / М.С. Нахмансон, В.Г. Фекличев. – Л.: Машиностроение, 1990. – 357 с.
11. The influence of Zr alloying on the structure and properties of  $\text{Al}_3\text{Ti}$  / Karpets M.V., Milman Yu.V., Varabash O.M. et al. // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 241-249.
12. Белявская Т. А. Хроматография неорганических веществ (практическое руководство) / Т.А. Белявская, Т.А. Большова, Г.Д. Брыкина. – М.: Высшая школа, 1986. – 207 с.
13. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е.А. Продан, Л.И. Продан, Н.Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
14. Пешкова В.М. Аналитическая химия никеля. Сер. Аналитическая химия элементов / В.М. Пешкова, В.М. Савостина. – М.: Наука, 1966. – 199 с.
15. Посыпайко В.И. Химические методы анализа / В.И. Посыпайко, Н.А. Козырева, Ю.П. Логачева – М.: Высшая школа, 1989. – 448 с.
16. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. Сер. Аналитическая химия элементов / И.В. Пятницкий – М.: Наука, 1965. – 260 с.
17. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. Сер. Аналитическая химия элементов / И.В. Пятницкий – М.: Наука, 1965. – 260 с.
18. Удобрения минеральные. Методы анализа: ГОСТ 20851.1 – 75 (СТ СЭВ 2531 – 80, СТ СЭВ 2532 – 80, СТ СЭВ 3369 – 81), ГОСТ 20851.2 – 75 – ГОСТ 20851.4 – 75. – [Введ. 01.01.76.] – М.: Изд – во стандартов, 1983. – 75 с.
19. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия: в 2-х книгах / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Кн. 2. – С. 481-846.
20. Агрохімічний аналіз / М.М. Городній, В.А. Копілевич, А.Г. Сердюк, В.П. Каленський. – К.: Вища шк., 1995. – 319 с.
21. Пат. 23974 Україна, МПК С01В 25/45. Аморфний потрійний акваамінопірофосфат нікелю(II)-кобальту(II)-міді(II) / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Л.В. Войтенко (Україна); заявник і патентотримач Національний аграрний університет. – № у 2007 01859; заявл. 22.02.2007; опубл. 11.06.2007, Бюл. № 8.
22. Calvo C. The Crystal Structure and Phase Transition of beta- $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  / C. Calvo // Canadian Journal of Chemistry. – 1965. – No 43. – P. 1147-1153.
23. Шевченко Ю.Н. Координационные соединения 3d-переходных металлов с гидроборат-анионами: автореф. докт. дис... канд. хим. наук: спец. 02.00.01 “Неорганічна хімія” / Ю.Н. Шевченко. – М, 1991. – 38 с.
24. Roscioli J.R. Quantum structure of the intermolecular proton bond / J.R. Roscioli, L.R. McCunn, M.A. Johnson // Science. – 2007. – Vol. 316, No 5822. – P. 249-254.
25. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В.В. Печковского. – М.: Наука, 1990. – 244 с.
26. Накамото К. ИК спектры неорганических и координатных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
27. ИК-спектроскопия в неорганической технологии / Р.Ю. Зинюк, А.Г. Балыков, И.Б. Гавриленко, А.М. Шевяков. – Л.: Химия, 1983. – 160 с.

Надійшло до редакції 20.07.2013 р.