

## КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ СТРУКТУРНОЮ КРИХКІСТЮ ТА ТЕМПЕРАТУРОЮ ПЛАВЛЕННЯ ОРТОФОСФАТІВ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ ПІДГРУПИ ФЕРУМУ

**Козьма Антон Антонович** к.х.н., доц.  
*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Україна*

Структурна крихкість відноситься до важливих параметрів неорганічних кристалічних речовин, яка задовільно корелює з їх фізико-хімічними властивостями [1, 2]. У роботі Зуєва В.В. та співавторів [1] між структурною крихкістю (рихлістю)  $\omega$  та температурою плавлення  $T_{пл}$  встановлено співвідношення (1):

$$T_{пл}, \text{K} = 14082 \omega^{-1.03} \quad (1).$$

Водночас, цікавою для наукового дослідження є низка фосфатів металічних елементів [2-6]. У даній роботі вперше для трьох ортофосфатів двовалентних металів підгрупи Феруму  $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$  (де Me – Fe, Co, Ni) визначено величини  $\omega$  та за виразом (1) розраховано їх  $T_{пл}$  (таблиця). Зауважимо, що деякі з необхідних допоміжних величин для  $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$  брали з монографії [7]. Причому, для  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  використовували середнє значення  $T_{пл}=1321$  К, оскільки в [7] наводиться не єдина температура переходу в рідкий стан, а досить широкий інтервал 1308–1333 К.

**Таблиця.** Структурна крихкість, експериментальна та теоретична температура плавлення з відповідною похибкою її розрахунку для обраних ортофосфатів.

Відомі та одержані параметри з встановленими похибками			Ортофосфати підгрупи Феруму		
			$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
$\omega$ , $\text{см}^3/\text{г-ат}$			6.962	7.836	5.794
$T_{пл}$ , К [7]			1321	1428	1618
$T_{пл}$	за ф-ою	(1)	1908	1690	2306
		(2)	1424	1261	1721
		(3)	1330	1178	1607
		(4)	1320	1142	1651
$\Delta$	для ф-ли	(1)	44.44	18.35	42.52
		(2)	7.80	13.24	6.37
		(3)	0.68	-17.51	-0.68
		(4)	-0.08	-20.03	2.04

Як бачимо з представленої таблиці, використання формули (1) призводить до досить високої похибки  $\Delta$  в межах 18–44 %. Очевидно, що даний вираз (1) із праці [1], який виводився для значної кількості неорганічних сполук, не достатньо враховує фізико-хімічні особливості вибраних фосфатів  $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ . З

метою адаптації відомої формули (1) для даних зразків, здійснювали її оптимізацію. За результатами проведеної роботи запропоновано три вирази (2)–(4):

$$T_{nl}, K = 10511\omega^{-1.03} \quad (2),$$

$$T_{nl}, K = 9816\omega^{-1.03} \quad (3),$$

$$T_{nl}, K = 14082\omega^{-1.22} \quad (4).$$

Завдяки одержаним формулам для двох із розглянутих ортофосфатів вдалось суттєво знизити похибку оцінки їх  $T_{nl}$ . Як видно із таблиці, для  $Fe_3(PO_4)_2$  і  $Ni_3(PO_4)_2$  значення  $\Delta$  наближаються до величин, які навіть менші за 1 %. Натомість, для  $Co_3(PO_4)_2$  у всіх запропонованих виразах похибка залишається досить високою в межах 13–20 %. Найвищою точністю для  $Fe_3(PO_4)_2$  і  $Ni_3(PO_4)_2$  характеризуються формули (3) і (4), а для  $Co_3(PO_4)_2$  – (2). Не відповідність загальній кореляції кобальт (II) ортофосфату можна пояснити його високою структурною крихкістю (7.836 см<sup>3</sup>/г-ат), яка, ймовірно, мала б займати проміжне значення між сусідніми аналогами (знаходиться у межах від 5.794 до 6.962 см<sup>3</sup>/г-ат). Такий результат пояснюється низькою густиною  $Co_3(PO_4)_2$ , яка становить 3.60 г/см<sup>3</sup> [7] та не є проміжною порівняно з аналогічними величинами для ферум- і нікельвмісних ортофосфатів (відповідно 3.95 й 4.86 г/см<sup>3</sup> [7]). При цьому варто зауважити, що всі сполуки  $Me_3(PO_4)_2$  відносяться до моноклінної сингонії, але для кобальтвмісного ортофосфату виявлене ще й існування алотропної модифікації з вакансіями в катіонній підґратці [7], що може бути причиною його дещо заниженої густини та підвищеної крихкості.

#### Використані джерела:

1. Зуев В.В., Поцелуева Л.Н., Гончаров Ю.Д. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов (включая магниезиальные цементы). С-Пб. 2006. 139 с.
2. Козьма А.А., Вашкеба Н.Б. *Міжнар. наук.-практ. конф. «Підсумки розвитку наукової думки: 2018»*. Івано-Франківськ, Україна. Зб. наук. праць «ЛОГОΣ». 2018, Т.4, С. 30–32.
3. Давида Д.В., Козьма А.А., Голуб Н.П. *Підсумкова наукова студентська конференція ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології»*. Ужгород, Україна. 2019, С. 46.
4. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гомонай В.І. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2015, 1(33), 63–65.
5. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гомонай В.І. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2016, 1(35), 71–73.
6. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Вашкеба Н.Б., Стегура В.В., Гомонай В.І. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 2(40), 52–56.
7. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: Зинатне, 1987. 371 с.