

## НЕОРГАНІЧНА І АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

*Н. М. Прокопчук, В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, Д. А. Савченко, І. Д. Жиляк*  
*Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ*

УДК 546.185:546.302:546.05:543.742

### ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОДВІЙНИХ АКВААМІНОМОНОФОСФАТІВ НІКЕЛЮ(II)-ЦИНКУ

Сьогодні важко уявити народне господарство без використання високотехнічних фосфатних матеріалів – це і мінеральні добрива, і йонні провідники та інгібітори корозії, і суміші з властивостями вогнетривів і т.д.[1]. Слід зазначити, що, досить часто, ефективність фосфатних матеріалів зумовлена не лише їхнім складом, але й термічною стабільністю сполук. Отже, вивчення фосфатних систем і їхніх термічних перетворень має не лише теоретичне, а й важливе практичне значення.

Метою нашої роботи було вивчення закономірностей термічних перетворень рентгеноаморфних аквааміномонофосфатів нікелю(II)-цинку [2, 3].

Для дослідження використовували фосфати синтезовані згідно методики [4], їх хімічний склад наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Склад твердого розчину

Хімічна формула речовин	Компоненти продуктів, %				
	NiO	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Ni <sub>0.5</sub> Zn <sub>2.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3.5NH <sub>3</sub> ·2.7H <sub>2</sub> O	7.69	41.97	28.68	11.95	9.71
Ni <sub>1.0</sub> Zn <sub>2.0</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3.4NH <sub>3</sub> ·3.9H <sub>2</sub> O	15.24	31.94	27.85	11.31	13.66
Ni <sub>1.5</sub> Zn <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2.9NH <sub>3</sub> ·4.8H <sub>2</sub> O	22.18	23.76	27.54	9.54	16.98
Ni <sub>2.0</sub> Zn <sub>1.0</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·1.8NH <sub>3</sub> ·7.0H <sub>2</sub> O	28.27	15.59	26.66	5.70	23.78
Ni <sub>2.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·1.6NH <sub>3</sub> ·7.8H <sub>2</sub> O	34.61	7.55	26.35	5.13	26.36

У зразках встановлювали вміст аміаку відгонкою під вакуумом на апараті Сереньєва, фосфору – ваговим хінолін-молібденовим методом [5], нікелю(II) – ваговим методом у вигляді диметилглюксимату [6], цинку - методом інверсійної хронопотенціометрії на приладі М-ХА 1000-5 [7], якісний і кількісний аніонний склад всіх проміжних і кінцевого продуктів нагрівання визначали методом паперової хроматографії [8]. Спектри інфрачервоного поглинання зразків записували в інтервалі 4000...400 см<sup>-1</sup> за допомогою спектрофотометру Spresord-75IR, зразки для зйомок готували у вигляді таблеток, спресованих з KBr кваліфікації «о.с.ч.», де концентрація досліджуваної речовини складала 0.3...0.5 % мас [9]. Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне CuK<sub>α</sub>-випромінювання. Монохроматором служив монокристал графіту, встановлений на дифрагваному пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ 4...80°. Крок сканування складав 0.05°, час експозиції в точці 3...9 с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойхтга, виділяючи Kα<sub>1</sub> – компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної решітки твердих речовин, індиціювання рентгенограм здійснювали за програмами для РС. Індиціювання дифрактограм і уточнення періодів кристалічної ґратки проводили методом найменших квадратів з використанням комплексу програм CSD [10, 11]. Комплексний термічний аналіз синтезованих продуктів здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500D. Нагрівання зразків проводили у повітряній атмосфері, використовуючи платинові конічні тиглі [12]. Термічний аналіз здійснювали у режимі динамічного нагрівання.

Подвійні аквааміномонофосфати нікелю(II)-цинку виділені із змінним мольним співвідношенням Ni:Zn від 2.5:0.5 до 0.5:2.5 (див. табл. 1). Диференційно-термічний аналіз цих речовин, криві ДТА представлено на рис. 1., свідчить швидше про наявність двох типів твердих розчинів, у складі яких більша мольна частка або нікелю(II) або цинку. У аквааміномонофосфатів нікелю(II)-цинку, де мольне співвідношення Ni:Zn від 2:1 до 2.5:0.5 екзотермічні ефекти значно зміщені до високотемпературної області.

За даними РФА кінцеві продукти термолізу твердих розчинів аквааміномонофосфату нікелю(II)-цинку є кристалічними, параметри елементарних комірок яких наведено у табл. 2.

Встановлено, що кінцеві продукти термолізу аквааміномонофосфатів нікелю(II)-цинку кристалізуються у моноклінній сингонії, утворюючи два типи подвійних фосфатів. Сполука Ni<sub>2.0</sub>Zn<sub>1.0</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·1.8NH<sub>3</sub>·7.0H<sub>2</sub>O після повної втрати H<sub>2</sub>O і NH<sub>3</sub> утворює дві кристалічні фази, одна з яких ізоструктурна монофосфату цинку-ніколу(II) γ-(Zn<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [11], а інша – (Ni<sub>0.75</sub>Zn<sub>0.25</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [12], що

на кривій ДТА (рис. 1, крива 2) проявляється двома інтенсивними екзоефектами. Подвійний монофосфат  $Ni_{2.5}Zn_{0.5}(PO_4)_2$  ізоструктурний  $\gamma$ - $(Zn_{0.7}Ni_{0.3})_3(PO_4)_2$  [11] і його кристали значно видовжені по осі  $a$  та вкорочені по осі  $b$ . Подвійні ж фосфати складу  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}(PO_4)_2$ ,  $Ni_{1.0}Zn_{2.0}(PO_4)_2$  і  $Ni_{0.5}Zn_{2.5}(PO_4)_2$  утворюють ряд сполук твердого розчину з практично однаковими параметрами кристалічної ґратки.

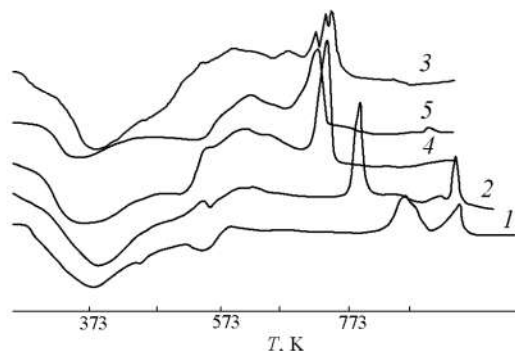


Рис. 1. Криві ДТА  $Ni_{2.5}Zn_{0.5}(PO_4)_2 \cdot 1.6NH_3 \cdot 7.9H_2O$  (1),  $Ni_{2.0}Zn_{1.0}(PO_4)_2 \cdot 1.8NH_3 \cdot 7.0H_2O$  (2),  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}(PO_4)_2 \cdot 2.3NH_3 \cdot 4.2H_2O$  (3),  $Ni_{1.0}Zn_{2.0}(PO_4)_2 \cdot 3.4NH_3 \cdot 3.9H_2O$  (4),  $Ni_{0.5}Zn_{2.5}(PO_4)_2 \cdot 3.5NH_3 \cdot 2.7H_2O$  (5).

Таблиця 2

**Кристалохімічні характеристики кінцевих продуктів термолізу подвійних аквааміномонофосфатів нікелю(II)-цинку**

Формула сполуки	Параметри елементарної комірки				V, нм <sup>3</sup>	Сингонія
	a, нм	b, нм	c, нм	$\beta$ , град		
$Ni_{2.5}Zn_{0.5}(PO_4)_2$	1.0127(8)	0.4701(2)	0.5851(2)	91.09	0.2785(8)	моноклинна
$2.0NiO \cdot 1.0ZnO \cdot P_2O_5$	-	-	-	-	-	суміш 2 фаз
$Ni_{1.5}Zn_{1.5}(PO_4)_2$	0.7488(6)	0.8224(7)	0.5070(3)	93.76	0.3115(8)	моноклинна
$Ni_{1.0}Zn_{2.0}(PO_4)_2$	0.7494(6)	0.8303(5)	0.5054(3)	94.33	0.3136(9)	моноклинна
$Ni_{0.5}Zn_{2.5}(PO_4)_2$	0.7510(5)	0.8380(4)	0.5044(2)	94.81	0.3163(8)	моноклинна

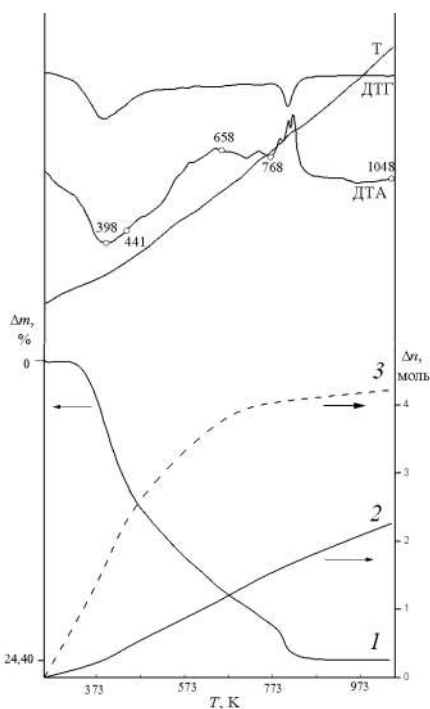
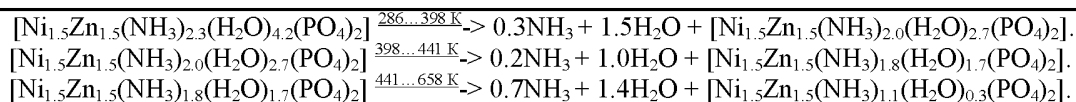


Рис. 2. Криві ДТА і ТГ  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}(PO_4)_2 \cdot 2.3NH_3 \cdot 4.2H_2O$ :  $\Delta m$  – зміна маси (%),  $\Delta n$  – втрата летких компонентів (моль),  $T$  – температура;  $\circ$  – точки відбору зразків для досліджень, 1 – загальна втрата маси зразку при динамічному нагріві зі швидкістю  $5 K \cdot xв^{-1}$ ; 2 – втрата  $NH_3$  і 3 – втрата  $H_2O$  з речовини при нагріванні.

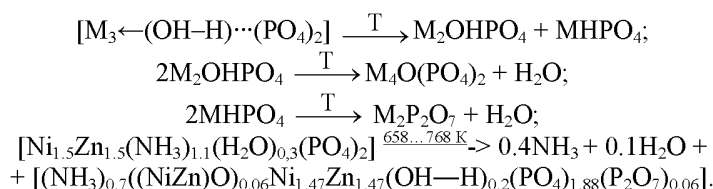
Для детального комплексного дослідження процесу термолізу вибрано  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}(PO_4)_2 \cdot 2.3NH_3 \cdot 4.2H_2O$ . Термоліз проведено в інтервалі нагрівання 286...1048 К. Співставленням кривих ДТА, ТГ і ДТГ на рис. 2 встановлено, що на першому етапі термолізу виявлено широкий температурний інтервал ендотермічного ефекту (338...543 К) з максимумом при 398 К.

Другий етап термолізу сполуки в інтервалі від 410 до 775 К супроводжується монотонним зменшенням маси речовини та погано вираженими максимумами ендотермічних ефектів при 578, 645, 712 і 768 К. Інтенсивний розщеплений максимум екзотермічного ефекту виявляється при 793, 818 і 829 К; він співпадає з останнім ендотермічним ефектом при 818 К, про що свідчить стрибкоподібна втрата маси на кривій ТГ.

За даними термічного аналізу та результатами хімічного аналізу продуктів термолізу аквааміномонофосфату нікелю(II)-цинку (табл. 2) на першій стадії розкладання сполука втрачає незначну кількість аміаку і 1.5...2.0 моль  $H_2O$ , що можна представити наступними схемами:



На подальшому етапі термолізу аквааміномонофосфату нікелю(II)-цинку при 658 і 768 К зразок втрачає ще 0.7...1.1 моль  $\text{NH}_3$  і 90...95 % загальної кількості  $\text{H}_2\text{O}$ . При цьому, за даними кількісної паперової хроматографії, із монофосфатного аніону утворюється невелика кількість дифосфатного аніону, що може бути наслідком внутрішньомолекулярного гідролізу. Суть цієї стадії може бути пояснена утворенням основних і кислих фрагментів [13, 14, 15] середнього ортофосфату і їхнього розкладу або конденсації, відповідно до раніше описаних механізмів [16]. Цей етап термолізу описується наступними схемами:



Таблиця 2

Зміна елементного і хімічного складу аквааміномонофосфату нікелю(II)-цинку в процесі нагріву

T, К	Брутто-склад зразків	Розподіл $\text{P}_2\text{O}_5$ , відн. %		Видалено $\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NH}_3$ з 1 моль вихідної сполуки, моль	
		$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
Вихідний	$1.5\text{NiO} \cdot 1.5\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2.3\text{NH}_3 \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$	100	–	0	0
398	$1.5\text{NiO} \cdot 1.5\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2.0\text{NH}_3 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$	100	–	0.3	1.5
441	$1.5\text{NiO} \cdot 1.5\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.8\text{NH}_3 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$	100	–	0.5	2.5
658	$1.5\text{NiO} \cdot 1.5\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.1\text{NH}_3 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$	100	сліди	1.2	3.9
768	$1.5\text{NiO} \cdot 1.5\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.7\text{NH}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$	94.24	5.76	1.6	4.0
1048	$1.5\text{NiO} \cdot 1.5\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	100	–	2.3	4.2

Якщо втрата води речовиною чітко співпадає з втратами її маси на 1 та 2 стадіях термолізу (рис. 2, криві 1 і 3), то втрата аміаку відбувається досить рівномірно, що свідчить про більш інтенсивну координацію аміаку *d*-металами.

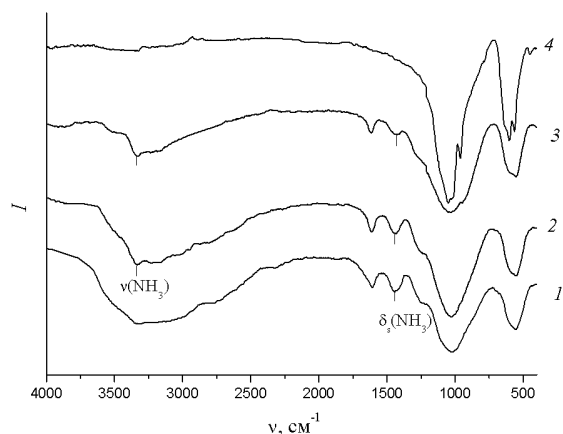
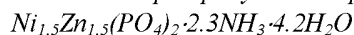


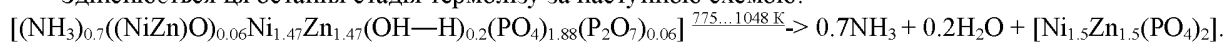
Рис. 3. ІЧ спектри продуктів нагріву



за різних температур, К: 398 (1), 441 (2), 658 (3), 1048 (4)

Встановлено, що одержаний  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_2$  представлений однією фазою (просторова група  $P 2/n$  з параметрами елементарної комірки  $a=0.748(8)$ ,  $b=0.822(4)$ ,  $c=0.507(0)$  нм,  $\gamma=93.76$  град,  $V=0.3115(4)$  нм<sup>3</sup>.

Здійснюється ця остання стадія термолізу за наступною схемою:



Таким чином, внаслідок повного термолізу твердих розчинів акваамінофосфату нікелю(II)-цинку одержано подвійні індивідуальні монофосфати  $\text{Ni}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{PO}_4)_2$  та  $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ni}_{1.0}\text{Zn}_{2.0}(\text{PO}_4)_2$  і  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{2.5}(\text{PO}_4)_2$ , які є твердими розчинами заміщення.

**РЕЗЮМЕ**

Вивчено термоліз подвійних аквааміномонофосфатів нікелю(II)-цинку та складено схеми термічних перетворень  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}(PO_4)_2 \cdot 2.3NH_3 \cdot 4.2H_2O$ , що включають стадії втрати води, аміаку і конденсації ортофосфат-йонів та утворення кінцевого кристалічного подвійного ортофосфату.

**РЕЗЮМЕ**

Изучен термолиз двойных акваамминофосфатов никеля(II)-цинка и составлены схемы термических превращений  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}(PO_4)_2 \cdot 2.3NH_3 \cdot 4.2H_2O$ , которые включают стадии потери воды, аммиака, конденсации ортофосфат-ионов и образование конечного кристаллического двойного ортофосфата.

**SUMMARY**

It was studied the thermolysis of double Aqua-Ammine-Nickel(II)-Zink Phosphates. It was presented an order of  $Ni_{1.5}Zn_{1.5}(PO_4)_2 \cdot 2.3NH_3 \cdot 4.2H_2O$  thermal transformations, included the stages of water losing, condensation of the orthophosphate-anions and forming of the final crystalline double orthophosphate.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Неорганические фосфатные материалы / Под ред. Т. Каназава. – К.: Наук. думка, 1998. – 298 с.
2. Копілевич В. А. Синтез і властивості твердих гетерометальних акваамінофосфатів нікель(II)-цинк / В. А. Копілевич, Н. М. Прокопчук, Л. В. Войтенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С. 25–28.
3. Прокопчук Н. М. Синтез та властивості твердих гетерометальних аквааміноортофосфатів, аквааміноортопрофосфатів нікелю(II)-цинку / Н. М. Прокопчук, В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2007. – № 17. – С. 149–155.
4. Пат. 18821 Україна, МПК С01В 25/26. Подвійний аквааміноортофосфат нікелю(II)-цинку / В. А. Копілевич, Н. М. Прокопчук, Л. В. Войтенко (Україна); заявник і патентотримач Національний аграрний університет. – № u 2006 06385; заявл. 08.06.2006; опубл. 15.11.2006, Бюл. № 11.
5. 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.
6. Пешкова В. М. Аналитическая химия никеля. Сер. Аналитическая химия элементов / В. М. Пешкова, В. М. Савостина. – М.: Наука, 1966. – 199 с.
7. Карнаухов О. І. Інверсійно-хронопотенціометричне визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища: Наук.-метод. розробка для студентів та фахівців, які спеціалізуються з питань екології агропромислового комплексу (рос. мовою) / О. І. Карнаухов, О. М. Полумбрик, А. Т. Безніс, І. В. Суровцев. – К.: УДУХТ, 1997. – 90 с.
8. Белявская Т. А. Хроматография неорганических веществ (практическое руководство) / Т. А. Белявская, Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина. – М.: Высшая школа, 1986. – 207 с.
9. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ / К. Лоусон; [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1964. – 300 с.
10. Universal Program Package for Single Crystal and/or Powder Structure Data Treatment / L. G. Akselrud, Yu. N. Gryn, P. Y. Zavalii [et al.] // XII European Crystallographic Meeting. – Moscow, 1989. – P. 155.
11. Шехтман В. Ш. Введение в рентгеновскую кристаллографию / В. Ш. Шехтман, Р. А. Диланян. – Черногорловка (Моск. обл.): Изд-во ИПХ РАН, 2002. – 144 с.
12. Шестак Я. Теория термического анализа / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
13. Nord A. G. A neutron diffraction study of gamma- $(Zn_{0.7}Ni_{0.3})_3(PO_4)_2$  / A. G. Nord, T. Stefanidis // Acta Crystallographica. – 1981. – №. 37. – P. 1509–1511.
14. Nord A. G. A neutron diffraction study on the olivine-related solid solution  $(Ni_{0.75}Zn_{0.25})_3(PO_4)_2$  / A. G. Nord // Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte. – 1982. – P. 422–432.
15. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов / Л. Н. Щегров. – Киев: Наук. думка, 1987. 216 с.
16. Шевченко Ю. Н. Координационные соединения 3d-переходных металлов с гидроборат-анионами: автореф. дис... докт. хим. наук : 02.00.01 / Шевченко Ю. Н. – М.: ИОНХ АН СРСР, 1991. – 38 с.
17. Щегров Л. Н. Ортофосфат ртути как модель, имитирующая полимеризацию ортофосфатного аниона / Л. Н. Щегров // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 269. – С. 391–392.
18. Абарбарчук Л. М. Синтез та термічні перетворення фосфатів стронцію та кадмію: автореф. дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01 / Абарбарчук Л. М. – Київ, 2004. – 18 с.
19. ИК-спектроскопия в неорганической технологии / Р. Ю. Зинюк, А. Г. Бальков, И. Б. Гавриленко, А. М. Шевяков. – Л.: Химия, 1983. – 160 с.

*Поступило до редакції 09.12.2009 р.*