

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

*Н.М. Прокопчук, В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко
Національний аграрний університет, м. Київ*

УДК 546.185'47'742'171.1'212

СИНТЕЗ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКВААМІНООРТОФОСФАТІВ НІКЕЛЮ(II) – ЦИНКУ, НІКЕЛЮ(II) – КОБАЛЬТУ(II) І КОБАЛЬТУ(II) – ЦИНКУ

На даний час відомі аквааміноортофосфати кобальту(II), нікелю(II), міді(II) і цинку [1-5]. Синтез фосфатних матеріалів, які містять у своєму складі одночасно два різні 3d-метали, є перспективним напрямком сучасних наукових досліджень, оскільки завдяки можливості регулювання співвідношення катіонів двовалентних металів у сполуді можна впливати на ту чи іншу її технологічну властивість, наприклад, інтенсивність чи відтінок забарвлення пігменту або оптимальне співвідношення між мікроелементами при використанні у якості біологічно активної композиції, від чого залежить гармонійний розвиток та нормальний метаболізм живих організмів. Тому метою роботи було одержання у твердому стані нових подвійних фосфатів за складом катіонів та змішаних за складом фосфатних аніонів, що можуть знайти застосування у промисловості та сільському господарстві.

Експериментальна частина

Серед відомих способів одержання гідратованих подвійних фосфатів 3d-металів для синтезу сполук з регульованим співвідношенням катіонів та аніонів найбільш придатним є виділення їх у вигляді аміачних похідних [3].

Для синтезу подвійних аквааміноортофосфатів нікелю(II)-цинку використовували механічні суміші ортофосфату нікелю(II) $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ і ортофосфату цинку $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ із заданими мольним співвідношенням $NiO:ZnO$, розчин концентрованого водного аміаку (23+25% мас) та ацетон. Спочатку механічну суміш розчиняли в концентрованому водному аміаку, потім одержаний розчин виливали в ацетон. При цьому утворювалося дві рідкі фази; верхню зливали декантацією, а донну, що мала вигляд синьої маслянистої плівки, залишали кристалізуватися на повітрі при 20-25°C до постійної маси [6].

Гетерометальні аквааміноортофосфати нікелю(II)-кобальту(II) і кобальту(II)-цинку отримували методом гетерогенного синтезу. Як вихідні реагенти використовували ортофосфати $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ і $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, синтезовані за методикою [7]. Механічну суміш гідратованих ортофосфатів нікелю(II) і кобальту(II) або кобальту(II) і цинку витримували у герметично закритій камері у атмосфері газоподібного аміаку при заданій температурі до повного „розпливання” твердої фази. Після цього зразки виймали і залишали кристалізуватися до постійної маси на повітрі при кімнатній температурі. Слід звернути увагу на те, що при переважанні мольної частки цинку над мольною часткою кобальту у вихідній механічній суміші при синтезі аквааміноортофосфатів кобальту(II)-цинку, продукти синтезу виявилися двофазними.

Хімічний склад синтезованих сполук наведений у табл. 1.

Вміст нікелю(II) знаходили ваговим методом з диметилглюксимом [8], кобальту(II) – фотометрично з нітрузо-R сілєю [9], сумарний вміст нікелю і цинку або кобальту і цинку – трилометрично [10], фосфору – ваговим хінолін-молібденовим методом [11], аміаку – відгонкою у вакуумі на апараті Сереньєва [12], загальний вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні протягом 2 год. при 750°C. 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. Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 (CuK_{α} -випромінювання). Як монохроматор використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагованому 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-Фройхта, виділяючи $K_{\alpha 1}$ -компонент. Розрахунки параметрів комірки кристалічної решітки проводили за методикою [13].

Обговорення результатів

Слід відзначити, що збільшення мольної частки Zn^{2+} у аквааміноортофосфатах нікелю(II)-цинку [14] і кобальту(II)-цинку у складі синтезованих сполук призводить до закономірного збільшення кількості аміаку, але при цьому зменшується кількість води та сумарна кількість аміаку та води (табл. 1).

Таблиця 1

Склад синтезованих аквааміноортофосфатів

Хімічна формула речовин	Компоненти продуктів, %					
	NiO	CoO	ZnO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O
Ni _{0.5} Zn _{2.5} (PO ₄) ₂ ·3.5NH ₃ ·2.7H ₂ O	7.69	–	41.97	28.68	11.95	9.71
Ni _{1.0} Zn _{2.0} (PO ₄) ₂ ·3.4NH ₃ ·3.9H ₂ O	15.24	–	31.94	27.85	11.31	13.66
Ni _{1.5} Zn _{1.5} (PO ₄) ₂ ·2.9NH ₃ ·4.8H ₂ O	22.18	–	23.76	27.54	9.54	16.98
Ni _{2.0} Zn _{1.0} (PO ₄) ₂ ·1.8NH ₃ ·7.0H ₂ O	28.27	–	15.59	26.66	5.70	23.78
Ni _{2.5} Zn _{0.5} (PO ₄) ₂ ·1.6NH ₃ ·7.8H ₂ O	34.61	–	7.55	26.35	5.13	26.36
Ni _{0.5} Co _{2.5} (PO ₄) ₂ ·6.2NH ₃ ·8.7H ₂ O	6.46	30.01	–	22.33	16.03	25.17
Ni _{1.5} Co _{1.5} (PO ₄) ₂ ·3.5NH ₃ ·7.9H ₂ O	20.05	20.40	–	25.33	10.08	24.14
Ni _{2.0} Co _{1.0} (PO ₄) ₂ ·3.2NH ₃ ·7.6H ₂ O	27.22	13.52	–	25.70	8.56	25.00
Ni _{2.5} Co _{0.5} (PO ₄) ₂ ·3.5NH ₃ ·7.5H ₂ O	33.52	6.85	–	25.45	8.28	25.90
Co _{2.5} Zn _{0.5} (PO ₄) ₂ ·3.4NH ₃ ·7.7H ₂ O	–	33.08	7.16	24.96	10.04	24.41
Co _{2.0} Zn _{1.0} (PO ₄) ₂ ·3.8NH ₃ ·6.7H ₂ O	–	26.82	14.64	25.28	11.45	21.45
Co _{1.5} Zn _{1.5} (PO ₄) ₂ ·4.3NH ₃ ·5.2H ₂ O	–	20.50	22.42	26.06	13.51	17.14

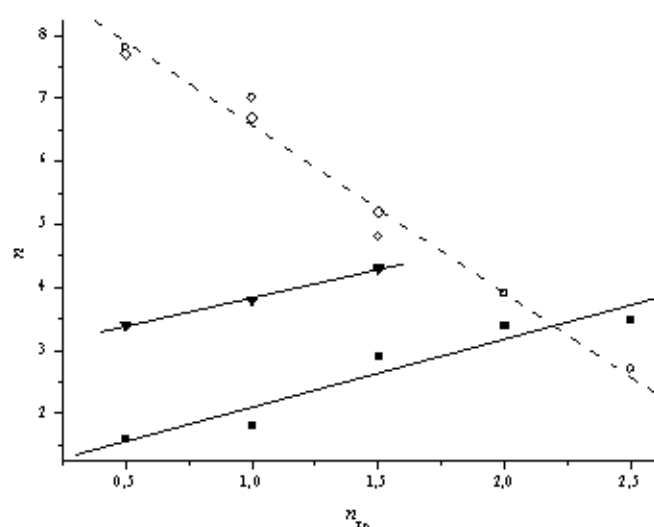


Рис. 1. Залежність кількості молей NH₃ (■, ▼) та H₂O (◊, ○) від мольної частки цинку у синтезованих аквааміноортофосфатах нікелю(II)-цинку (■, ◊) та кобальту(II)-цинку (▼, ○)

Характерно, що зростання вмісту аміаку, зменшення вмісту води та сумарної кількості води та аміаку практично лінійно пов'язані із зростанням мольної частки цинку (рис. 1). На нашу думку, ці закономірності свідчать про природу утворених сполук як твердих розчинів заміщення. Збільшення вмісту цинку та відповідне зменшення вмісту нікелю або кобальту призводить до зміни насичення координаційної сфери йонів металів-комплексуювачів, так як для Ni²⁺ і Co²⁺ характерне координаційне число 6, тоді як для цинку – 4. Свідченням цього є те, що для аквааміноортофосфатів нікелю(II)-кобальту(II) не виявлено (табл. 1) лінійної залежності зміни вмісту аміаку чи води від мольної частки нікелю чи кобальту.

За даними рентгенофазового дослідження, всі синтезовані аквааміноортофосфати нікелю(II)-цинку виявились аморфними. Слід відмітити, що вихідні Zn₃(PO₄)₂·4H₂O, Ni₃(PO₄)₂·8H₂O – кристалічні.

Таблиця 2

Кристалохімічні характеристики гетерометальних аквааміноортофосфатів нікелю(II) – кобальту(II) і кобальту(II) – цинку

№	Сполука	Параметри елементарної комірки				Об'єм комірки, нм ³	Сингонія
		a, нм	b, нм	c, нм	γ, град		
1	Ni _{0.5} Co _{2.5} (PO ₄) ₂ ·6.2NH ₃ ·8.7H ₂ O	1.0014	1.3317	0.4670	104.817	60.199	Моноклінна
2	Ni _{1.5} Co _{1.5} (PO ₄) ₂ ·3.5NH ₃ ·7.9H ₂ O	1.0017	1.3323	0.4672	104.848	60.271	Моноклінна
3	Ni _{2.0} Co _{1.0} (PO ₄) ₂ ·3.2NH ₃ ·7.6H ₂ O	1.0017	1.3329	0.4671	104.793	60.303	Моноклінна
4	Ni _{2.5} Co _{0.5} (PO ₄) ₂ ·3.5NH ₃ ·7.5H ₂ O	0.9979	1.3304	0.4640	104.815	59.555	Моноклінна
5	Co _{2.5} Zn _{0.5} (PO ₄) ₂ ·3.4NH ₃ ·7.7H ₂ O	1.0020	1.3313	0.4672	104.825	60.249	Моноклінна
6	Co _{2.0} Zn _{1.0} (PO ₄) ₂ ·3.8NH ₃ ·6.7H ₂ O	1.0017	1.3316	0.4674	104.819	60.269	Моноклінна
7	Co _{1.5} Zn _{1.5} (PO ₄) ₂ ·4.3NH ₃ ·5.2H ₂ O	1.0007	1.3336	0.4669	104.810	60.245	Моноклінна

Речовини, до складу яких входить Co²⁺ – кристалічні та ізоструктурні між собою та з гідратованим ортофосфатом кобальту Co₃(PO₄)₂·8H₂O [15]. Параметри елементарних комірок приведені у табл. 2. Дифрактограми кристалічних твердих розчинів заміщення приведено на рис. 2.

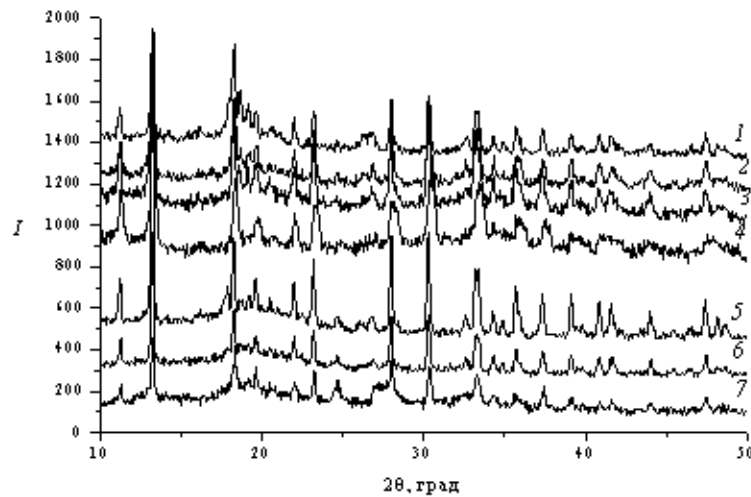


Рис. 2. Дифрактограми $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{2.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6.17\text{NH}_3 \cdot 8.72\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.49\text{NH}_3 \cdot 7.92\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{1.0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.14\text{NH}_3 \cdot 7.60\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{0.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.54\text{NH}_3 \cdot 7.54\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Co}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.4\text{NH}_3 \cdot 7.7\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{Co}_{2.0}\text{Zn}_{1.0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.8\text{NH}_3 \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$ (6), $\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4.3\text{NH}_3 \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$ (7)

У табл. 3 наведено ІЧ спектри синтезованих і вихідних речовин. В ІЧ спектрах всіх ортофосфатів у області $3480 \dots 2230 \text{ cm}^{-1}$ спостерігається смуга поглинання, яка відповідає валентним коливанням як води, так і аміаку, отже однозначно віднести смуги до поглинання зв'язками О-Н чи N-H у цьому діапазоні неможливо, бо вони перекриваються, так само, як і у області асиметричних коливань – близько 1600 cm^{-1} . У області $1460\text{-}1390 \text{ cm}^{-1}$ фіксується смуга поглинання, що відповідає деформаційним коливанням координованих металом молекул аміаку, які утворюють стійкий водневий зв'язок з переносом протону до аніону [16].

Таблиця 3

Дані ІЧ спектрів вихідних речовин та синтезованих продуктів (ν, cm^{-1})

Вихідні сполуки			Сполуки бруто-складу			Віднесення смуг поглинання
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2.9\text{NH}_3 \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 7.9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4.3\text{NH}_3 \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$	
3480-3140 с.ш.	3445 с. 3150 ш. 3040 ш. 2230 ш.	3460 с. 3273 с. 3067 с.	3400 пл. 3330 с. 3140 с.	3430 с. 3320 с. 3050 с.	3340 пл. 3200 с. 3045 с.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1670 пл. 1633 пл. 1625 ср. 1600 ср.	1690 пл. 1594 с.	1680 пл. 1647 пл. 1612 ср. 1580 ср.	1605 ср.	1600 ср.	1605 ср.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
-	-	-	1460 пл. 1440 сл. 1385 пл. 1220 ср.	1390 сл. 1310 сл. 1210 сл.	1450 пл. 1430 сл. 1300 пл. 1210 сл.	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1087 с. 1012 с. 993 с.	1073 с. 1010 ср. 992 с.	1042 с. 1027 с.	1090 пл. 1000 с.	1055 пл. 1015 с. 975 с.	1060 пл. 1025 с. 1005 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$
942 с.	970 пл. 943 ср. 888 с. 746 с.	967 с. 933 с.	920 пл.	940 пл. 845 ср.	905 пл. 830 пл.	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$, (PO)
612 с. 553 пл.	670 сл. 575 с. 545 пл.	700 ср. 573 с. 527 с. 500 пл.	660 пл. 610 пл. 570 ср.	690 сл. 570 пл. 545 с.	705 пл. 605 пл. 550 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{POP})[\text{PO}_4]$, $\delta_{\text{as}}(\text{OPO})$, $\delta_{\text{s}}(\text{OPO})$
470 пл.	482 сл.	460 пл. 406 пл.	485 пл.	480 пл.	485 пл. 490 пл. 70 ср.	$\nu(\text{Me-N})$, $\nu(\text{Me-O})$

с. - сильна; ср. – середня; сл. – слабка; ш. - широка смуга поглинання; пл. – плече.

Як слідує з даних, наведених у табл. 3, однозначно ідентифікувати наявність координованого аміаку можна лише за смугою поглинання у області $1310\text{-}1210 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає симетричним деформаційним коливанням NH_3

[17]. Асиметричні і симетричні валентні коливання групи PO_4^{3-} спостерігаються при $1090\text{-}746\text{ см}^{-1}$. Смути поглинання при $705\text{-}500\text{ см}^{-1}$ віднесені до коливань груп P-O-P , O-P-O , а нижче 485 см^{-1} спостерігаються валентні коливання Me-N , Me-O .

Таким чином, вперше синтезовані гетерометальні аквааміноортофосфати нікелю(II)-цинку, нікелю(II)-кобальту(II) і кобальту(II)-цинку. Встановлено кореляційну залежність між мольною часткою аміаку та вмістом цинку у сполуках. Нові речовини вивчено методами хімічного, рентгенофазового аналізу та ІЧ спектроскопії. Висловлено припущення про те, що одержані аквааміноортофосфати за хімічною природою є твердими розчинами заміщення.

РЕЗЮМЕ

Вперше виділені у твердому стані гетерометальні аквааміноортофосфати нікелю(II)-цинку, нікелю(II)-кобальту(II) і кобальту(II)-цинку. Склад синтезованих сполук встановлено методами хімічного аналізу, ІЧ спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

РЕЗЮМЕ

Впервые выделены в твердом состоянии гетерометалльные акваамминоортофосфаты никеля(II)-цинка, никеля(II)-кобальта и кобальта(II)-цинка. Состав синтезированных соединений установлен методами химического анализа, ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа.

SUMMARY

For the first time Aquaamminoorthophosphates of Nickel(II)-Zinc, Nickel(II)-Cobalt(II) and Cobalt(II)-Zinc were isolated in solid state. The chemical composition of new compounds was determined by chemical analysis, IR-spectroscopy and X-ray analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Войтенко Л. В., Щегров Л. Н., Копилевич В. А. Получение твердых фосфатов акваамминмеди(II) и акваамминцинка // Укр. хим. журн. - 1992. - Т. 58, № 3. - С. 223-226.
2. Войтенко Л. В., Копилевич В. А., Щегров Л. Н. Об аммиачных фосфатах меди (II), цинка и кобальта(II). // ЖНХ. - 1992. - Т. 37, Вып. 9. - С. 2055-2060.
3. Копилевич В.А. Синтез та термічні перетворення індивідуальних і азотвмісних фосфатів марганцю(II), кобальту(II), міді(II), цинку: Дис. ... докт. хім. наук. – К., 1994. - 605 с.
4. Копилевич В.А., Прокопчук Н.М., Войтенко Л.В. Синтез гідратованого аміачного ортофосфату нікелю (II) // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного у-ту ім. В. Гнатюка. Серія Хімія. - 2006. - № 10. - С. 58-61.
5. Копилевич В.А., Прокопчук Н.М., Войтенко Л.В. Пат. 18045 (2006) // Б.- 2006. - №10.
6. Копилевич В.А., Прокопчук Н.М., Войтенко Л.В. Пат. 18821 (2006) // Б.- 2006. - №11.
7. Войтенко Л.В., Копилевич В.А. и Щегров Л.Н. Пат. 1797597(1992) // Б.- 1993. - № 7.
8. Посьпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа: Учеб. пособие для хим.-технол. вузов. - М.: Высш. шк., 1989. - 448 с.
9. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. - 260 с.
10. Пршибл Р. Комплексоны в химическом анализе. – М. и Л., ГХИ, 1960. - 280 с.
11. ГОСТ 20851.1 – 75 (СТ СЭВ 2531 – 80, СТ СЭВ 2532 – 80, СТ СЭВ 3369 – 81), ГОСТ 20851.2 – 75 – ГОСТ 20851.4 – 75. Удобрения минеральные. Методы анализа. – Введ. 01.01.76. – М.: Изд-во стандартов, 1983. - 75 с.
12. Городній М.М., Копилевич В.А., Сердюк А.Г., Каленський В.П. Агрохімічний аналіз. Київ: Вища шк., 1995. - 319 с.
13. M.V. Karpets, Y. V. Milman, O.M.Barabash and oth. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti // Intermetallics, 2003. - N 11. - P. 241-249.
14. Копилевич В.А., Прокопчук Н.М., Войтенко Л.В. Синтез і властивості твердих гетерометальних акваамінофосфатів нікелю(II)-цинку // Вопросы химии и химической технологии. - 2006. - №6. - С. 25-28.
15. Riou A., Cudennecy Y., Gerault Y. Cobalt (II) orthophosphate octahydrate//Acta Crystallographica, 1989, 45. - P. 1412,1413.
16. Шевченко Ю.Н. Автореф. дис... докт. хім. наук. М.: ИОНХ АН СРСР. - 1991. - 38 с.
17. Войтенко Л.В. Гідратовані аміачні фосфати кобальту(II), міді(II) та цинку. Автореф. дис... канд. хім. наук. К., 1994. - 22 с.

Поступило до редакції 13.03.2007 р.