

РЕЗЮМЕ

Аналитически доказано, что характер как переходного, так и установившегося режимов в системе проточный реактор идеального смешения – реакция $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ при гармоническом возмущении входной концентрации реагента A_1 в основном определяется соотношением $\bar{\omega} = 2\pi\tau_0 / T$ величин среднего времени τ_0 пребывания ингредиентов в аппарате и периода T колебаний концентрации A_1 .

SUMMARY

Character of transient and steady-state conditions in perfect-mixing continuous reactor – reaction $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ system at harmonic oscillations of inlet concentration A_1 determine mainly by relation $\bar{\omega} = 2\pi\tau_0 / T$ of quantities of average dwell time τ_0 ingredients in apparatus and of period T oscillations concentration A_1 is analytically proved.

ЛІТЕРАТУРА

1. Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов.-М.: Химия, 1982.-288 с.
2. І. Лучейко, М. Ямко. Стійкість стаціонарного режиму реактора ідеального витиснення при збуренні концентрації реагенту на вході. // Матеріали 8-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя. Тези доп.-Тернопіль, 2004.-С.123.
3. Лучейко І.Д., Ямко М.П. Малі збурення концентрації реагенту в реакторі ідеального витиснення (реакція $\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2$). // «Наукові записки» Тернопільського національного педагогічного у-ту ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія.-2005.-N 9.-С.57-65.
4. І. Лучейко, М. Ямко. «Резонанс фаз» у проточному реакторі ідеального змішування при гармонічному коливанні початкової концентрації реагенту. // Матеріали 10-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя. Тези доп.-Тернопіль, 2006.-С.179.
5. І. Лучейко. Хімічний реактор як перетворювач сигналу концентрації. // Матеріали 10-ї наук. конф. ТДТУ ім. І. Пулюя. Тези доп.-Тернопіль, 2006.-С.180.
6. І. Лучейко, М. Ямко, Я. Гумницький. Частотні характеристики проточного реактора ідеального змішування при малих збуреннях концентрації реагенту (реакція $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$). // Вісник Тернопільського державного технічного у-ту.-2006,-№3, С.27-32.
7. Основы метрологии и электрические измерения. / Под ред. Е.М. Душина.-Л.: Энергоатомиздат, 1987.-480 с.

Поступило до Редакції 10.05.2006 р.

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

УДК 546.185:546.47'56'732

СИНТЕЗ ГІДРАТОВАНОГО АМІАЧНОГО ОРТОФОСФАТУ НІКЕЛЮ (II)

Неорганічні фосфатні матеріали знаходять широке використання у промисловості, очищенні стічних вод, медицині та сільському господарстві [1]. Синтез фосфатів з новими функціональними можливостями має важливе значення для розширення спектру їх використання.

Відомості про одержання твердого гідратованого аміачного ортофосфату нікелю у літературі відсутні [2-4]. Дана речовина потенційно може проявляти каталітичну чи біологічну активність [5-8], а також застосовуватися як люмінофор, пігмент чи їх складова [1, 9]. Тому метою даної роботи було виділити сполуку, що містить катіон Ni^{2+} з координованими аміачними лігандами та ортофосфатний аніон шляхом висолювання з аміачного розчину та вивчення її фізико-хімічних властивостей.

Експериментальна частина

Гідратований аміачний ортофосфат нікелю (II) виділяли з водно-аміачного розчину шляхом висолювання органічним розчинником [10]. Як вихідний реагент використовували ортофосфат нікелю $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, синтезований за методикою, аналогічною одержанню гідратованих

ортофосфатів купруму, цинку та кобальту [11-13], концентрований водний розчин аміаку (23+25% мас.) та ацетон. Наважку солі нікелю розчиняли у концентрованому аміаку, утворений водно-аміачний розчин вливали в ацетон. Виділену таким чином маслянисту, забарвлену у темно-синій колір донну фазу відділяли від маточного розчину і залишали викристалізовуватись на повітрі при кімнатній температурі до досягнення постійної маси. Отримували аміачний ортофосфат нікелю стехіометричного складу $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$.

Знайдено, (% мас.): NiO – 38.43, P_2O_5 – 24.25; NH_3 – 10.28; H_2O – 27.29.

Розраховано для $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$:

(% мас.): NiO – 38.14, P_2O_5 – 24.16; NH_3 – 10.13; H_2O – 27.57.

Вміст нікелю визначали трилонометрично [14], фосфору – гравіметрично [15], аміаку – відгонкою на зм.: Сереньєва [16], сумарний вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні протягом 2 год. при 750°C.

ІЧ спектри знімали на спектрофотометрі Specord 75-IR. Зразок сполуки для аналізу готували у вигляді спресованої з KBr таблетки, яка містила 0.2-0.3% мас. досліджуваної речовини.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Як монохроматор використовували 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-Фройгхта, виділяючи $\text{K}\alpha_1$ -компонент. Розрахунки параметрів комірки кристалічної решітки проводили за методикою [17].

Обговорення результатів

В табл. 1 наведені частоти смуг поглинання в ІЧ спектрах вихідного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і синтезованого $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ та їх віднесення.

Валентним коливанням води та координованих молекул аміаку відповідає сильна широка смуга поглинання в області $3445\text{-}2230\text{ см}^{-1}$. Деформаційні коливання води та аміаку знаходяться в інтервалі $1600\text{-}1560\text{ см}^{-1}$. В області $1490\text{-}1365\text{ см}^{-1}$ фіксується наявність смуги поглинання молекул аміаку. Асиметричні і симетричні валентні коливання групи PO_4^{3-} спостерігаються у області $1065\text{-}746\text{ см}^{-1}$. При 660 см^{-1} на спектрі аміачного фосфату нікелю фіксується слабкий пік, який, ймовірно, відноситься до лібраційних коливань координованого аміаку. Нижче 545 см^{-1} розташовані смуги поглинання, що відносяться до деформаційних коливань фосфатного тетраедра, а також до коливань валентних зв'язків Ni-N і Ni-O.

Таблиця 1

Частоти (см^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ спектрах вихідного $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$

| $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [18] | $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ | Смуги віднесення |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3445 с. 3150 ш. 3040 ш. 2230 ш. 1690 пл. 1594 с. | 3350-2655 с.ш. 1605 ср. 1560 пл. 1460 пл. 1440 ср. | $\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_3)$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\delta_{\text{ас}}(\text{NH}_3)$ $\delta_{\text{с}}(\text{NH}_3)$ |
| 1073 с. 1010 ср. 992 с. 970 пл. 943 ср. 888 с. 746 с. 670 сл. | 1065 пл. 995 с. 900 пл. 860 пл. 660 сл. | $\nu_{\text{ас}}(\text{PO}_4)$ $\nu_{\text{с}}(\text{PO}_4)$ $\rho(\text{NH}_3)$ $\delta_{\text{ас}}(\text{PO}_4)$ |
| 575 с. 545 пл. 482 сл. | 560 пл. 545 ср. | $\delta_{\text{с}}(\text{PO}_4)$ $\nu(\text{Ni-N})$ $\nu(\text{Ni-O})$ |

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

Отже, в ІЧ спектрі гідратованого аміачного ортофосфату нікелю фіксуються смуги поглинання, характерні для координованої молекули аміаку, що підтверджується методами хімічного аналізу, зокрема мольним співвідношенням $\text{Ni}:\text{P}_2\text{O}_5=3:1$.

Результати рентгенофазового аналізу (табл. 2) показали, що синтезована сполука має індивідуальний тип кристалічної структури, для якого розраховано параметри елементарної комірки, що задовільно індиціюються у моноклінній сингонії: $a=7.37(23)$, $b=8.23(54)$, $c=15.01(81)$ Å, $\alpha=90.00$, $\beta=90.00$, $\gamma=96.41^\circ$, $V=906.09$ Å³.

Таким чином вперше синтезовано твердий гідратований аміачний ортофосфат нікелю (II) складу $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ та вивчені його властивості методами рентгенофазового аналізу та ІЧ спектроскопії.

Таблиця 2

Рентгенограма гідратованого аміачного ортофосфату нікелю складу $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 3,5NH_3 \cdot 9,0H_2O$

| № піку | $d_{екст.}, \text{Å}$ | h k l | $d_{розрахов.}, \text{Å}$ | I, % |
|--------|-----------------------|--------|---------------------------|-------|
| 1 | 8.1663 | 0 1 0 | 8.1838 | 15.2 |
| 2 | 7.4174 | 1 0 0 | 7.3261 | 12.7 |
| 3 | 6.60970 | 1 0 1 | 6.5844 | 18.1 |
| 4 | 5.8219 | 1 -1 0 | 5.7893 | 78.7 |
| 5 | 5.5860 | 0 1 2 | 5.5329 | 90.3 |
| 6 | 4.5679 | 1 -1 2 | 4.5849 | 100.0 |
| 7 | 4.2336 | 0 1 3 | 4.2704 | 25.2 |
| 8 | 4.1227 | 1 0 3 | 4.1332 | 12.6 |
| 9 | 3.8072 | 1 -1 3 | 3.7867 | 20.5 |
| 10 | 3.6057 | 0 2 2 | 3.5931 | 25.1 |
| 11 | 3.4806 | 2 -1 0 | 3.4920 | 28.4 |
| 12 | 3.2787 | 2 0 2 | 3.2922 | 51.6 |
| 13 | 2.9404 | 2 1 2 | 2.9534 | 36.5 |
| 14 | 2.8461 | 2 -2 1 | 2.8423 | 49.6 |
| 15 | 2.7851 | 1 0 5 | 2.7791 | 29.8 |
| 16 | 2.6533 | 1 -3 0 | 2.6553 | 15.9 |
| 17 | 2.5501 | 2 2 1 | 2.5516 | 17.3 |
| 18 | 2.4659 | 1 3 0 | 2.4679 | 43.7 |
| 19 | 1.9734 | 0 4 2 | 1.9740 | 13.5 |
| 20 | 1.9492 | 3 1 4 | 1.9435 | 16.6 |
| 21 | 1.9164 | 1 4 0 | 1.9159 | 15.6 |
| 22 | 1.7695 | 3 2 4 | 1.7658 | 13.5 |
| 23 | 1.7383 | 4 1 0 | 1.7462 | 16.2 |
| 24 | 1.7152 | 3 3 1 | 1.7149 | 14.1 |
| 25 | 1.6425 | 0 5 0 | 1.6368 | 12.8 |

РЕЗЮМЕ

Вперше виділено з водно-аміачного розчину твердий гідратований ортофосфат нікелю складу $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 3,5NH_3 \cdot 9,0H_2O$. Методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії і рентгенофазового аналізу доведено його індивідуальний склад.

РЕЗЮМЕ

Впервые выделено из водно-аммиачного раствора твердый гидратированный аммиачный ортофосфат никеля состава $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 3,5NH_3 \cdot 9,0H_2O$. Методами химического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа доказан его индивидуальный состав.

SUMMARY

The individual hydrated Nickel ammine orthophosphate $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 3,5NH_3 \cdot 9,0H_2O$ was isolated from water-ammonia solution in the first time. It was established its individual composition by methods of chemical analysis, IR spectroscopy, X-ray analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Неорганические фосфатные материалы/Под. ред. Т.Каназава. - К.: Наук. думка. 1998.-298 с.
2. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. - Рига: Зинатне, 1987.-371 с.
3. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов.-К.: Наук. думка, 1987.-216 с.
4. Комиссарова Л. Н. Сложные фосфаты одно- и трехвалентных ионов/ Комиссарова Л. Н., Жижин М. Г., Филаретов А. А. // Успехи химии. - 2002.-Т. 71, N 8.-С.704-770.
5. Пат. 13102 UA C01B 25/26. Кристалічний фосфат аквааммінцинку як стимулятор росту кукурудзи і люпину білого та спосіб його одержання.
6. Kopilewicz V.A., Kokhan S.S., Voitenko L.V.//11th World Fertilizer Congress of CIEC: Proc. Belgium: Ghent.-1997. V.2.-P. 296.
7. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. - М.: Мир, 1982.-680 с.

8. Войтенко Л.В. Гідратовані аміачні фосфати кобальту (II), міді (II) та цинку: Автореф. дис... канд. хім наук: 02.00.01/Ін-т заг. і неорг. хімії НАНУ.-К.:1994.-22 с.
9. Вітер М.В. Синтез та властивості твердих розчинів заміщення на основі гідратованих фосфатів двовалентних 3d-металів та Mg: Автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.01 / Київський нац. у-т ім. Т. Шевченка.- К.: 2005.-18 с.
10. 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.
11. А.С. СССР № 1710503. Способ получения трехзамещенного фосфата цинка тетрагидрата/В.А. Копилевич, Л.Н. Щегров, Л.В. Войтенко и др.-опубл. 07.02.92, Б.И. № 5.
12. А.С. СССР № 1274995. Способ получения дигидрата трехзамещенного ортофосфата меди/Л.Н. Щегров, В.А. Копилевич, Т.А. Оралов и др.-опубл.07.12.86, Б.И. № 45.
13. Пат. № 1797597. Способ получения фосфата кобальта (II) октагидрата/Л.В. Войтенко, В.А. Копилевич и Л.Н. Щегров.-опубл. 23.02.93, Бюл. № 7.
14. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе.-М. и Л., ГХИ, 1960.-280 с.
15. 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.
16. Городній М.М., Копілевич В.А., Сердюк А.Г., Каленський В.П. Агрохімічний аналіз. Київ: Вища шк., 1995.-319 с.
17. M.V. Karpets, Y. V. Milman, O.M.Varabash and oth. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al₃Ti//Intermetallics.-2003, V.11.-P. 241- 249.
18. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты/В.В. Печковский, Р.Я. Мельникова, Е.Д. Дзюба, Т.И. Баранникова, М.В. Никанович.-М.: Наука, 1981.-248 с.

Поступило до Редакції 30.03.2006 р.