

УДК 546.47:543.226

**СИНТЕЗ ТА ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЬНОГО
АКВААМІНОДИФОСФАТУ НІКЕЛЮ(II)-КУПРУМУ(II)-ЦИНКУ**

Дослідження умов одержання та термічної стійкості гетерометальних гідратованих фосфатів перехідних металів (Ni, Cu, Zn), дає можливість одержувати матеріали з унікальними властивостями: термостійких пігментів, люмінофорів та каталізаторів для органічного синтезу [1-6]. Значний науковий інтерес становлять гетерометальні фосфати перехідних металів, що містять координований до йону металу аміак [7], які можуть проявляти біологічно активні властивості як стимулятори росту рослин [8].

Метою даної роботи є вивчення умов одержання, фізико-хімічних властивостей та послідовності термічних перетворень гетерометального акваамінодифосфату нікелю(II)-купруму(II)-цинку в умовах динамічного нагрівання.

Експериментальна частина

Гетерометальний акваамінодифосфат нікелю(II)-купруму(II) – цинку одержували методом висолювання з водно-аміачних розчинів дифосфатів ацетоном [9]. Як вихідні реагенти використовували гомогенізовано механічну суміш дифосфатів нікелю, купруму і цинку, синтезованих згідно [10, 11, 12], в заданому мольному співвідношенні, концентрований водний аміак (23÷25% мас.). Синтез проводили в такій послідовності. Механічну суміш дифосфатів нікелю, купруму та цинку із заданим мольним співвідношенням Ni:Cu:Zn розчиняли в концентрованому водному аміаку. Одержаний розчин вливали в ацетон. При цьому утворювалась донна фаза – масляниста рідина інтенсивно синього кольору. Маточний розчин відділяли, донну фазу витримували на повітрі при 15-25°C до повного затверднення і досягнення постійної маси. В результаті синтезу одержували полідисперсний порошок синього кольору. Умови синтезу і склад одержаних речовин наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Умови одержання акваамінодифосфату нікелю(II) – купруму(II) – цинку

| № п/п | Мольне співвідношення Ni : Cu : Zn у вихідній суміші | Аніонний склад, % P ₂ O ₅ (відн.) | | Кількість фаз у складі твердого продукту за даними рентгенофазового аналізу | Склад продуктів висолування (без урахування домішки *моноформи PO ₄ ³⁻ , що міститься у вихідних Ni ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O, Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O та Zn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O) |
|-------|--|---|---|---|---|
| | | PO ₄ ³⁻ | P ₂ O ₇ ⁴⁻ | | |
| 1 | 0.65:0.80:0.55 | 8.0 | 92.0 | - | Ni _{0.67} Cu _{0.80} Zn _{0.55} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·6H ₂ O (рентгеноаморфний) |
| 2 | 0.50:1.00:0.50 | 8.0 | 92.0 | - | Ni _{0.50} Cu _{1.00} Zn _{0.50} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·4H ₂ O (рентгеноаморфний) |
| 3 | 0.30:1.20:0.50 | 4.8 | 95.2 | 1 | Ni _{0.30} Cu _{1.20} Zn _{0.50} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·2H ₂ O |
| 4 | 0.40:1.20:0.40 | 5.0 | 95.0 | 1 | Ni _{0.40} Cu _{1.20} Zn _{0.40} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·3.5H ₂ O |
| 5 | 0.50:1.20:0.30 | 5.2 | 94.8 | 1 | Ni _{0.50} Cu _{1.20} Zn _{0.30} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·4H ₂ O |

*/ вихідні дифосфати нікелю, міді та цинку містять 4.0 % P₂O₅ (відн.) домішки моноформи PO₄³⁻

Для синтезованого Ni_{0.30}Cu_{1.20}Zn_{0.50}P₂O₇·3NH₃·2H₂O:

знайдено (%): NiO – 5.68; CuO – 24.63; ZnO – 10.54; P₂O₅ – 35.98; NH₃ – 13.28; H₂O – 9.89;

розраховано (%): NiO – 5.78; CuO – 24.62; ZnO – 10.50; P₂O₅ – 36.62; NH₃ – 13.18; H₂O – 9.30.

Аніонний склад продукту становив, % P₂O₅ – (відн.): P₂O₇⁴⁻ – 95.2; PO₄³⁻ – 4.8.

Хімічний склад визначали: Cu²⁺ – йодометрично, Ni²⁺ – ваговим методом з диметилглюксимом [13], а цинк визначали за різницею загальної концентрації катіонів (трилонометрично [14]) та вмістом Ni²⁺ і Cu²⁺, гравіметрії [15] – P₂O₅, відгонкою на апараті Сереньєва [14] – NH₃. Вміст води встановлювали за різницею втрати маси при нагріванні впродовж 2 год. при 750°C та вмістом аміаку. Аніонний склад продуктів синтезу аналізували методом кількісної паперової хроматографії [16].

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне 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. Зарєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи $K\alpha_1$ – компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної решітки твердих дифосфатів, індиціювання рентгенограм та фазовий аналіз здійснювали за програмами для РС АТ/ХТ, розробленими на основі методик [17, 18]. Для одержаних в процесі термолізу нових речовин, уточнення параметрів елементарних комірок і розрахунки структурних параметрів досліджуваних зразків проводили методом повнопрофільного аналізу Рітвельда [19] з використанням параметрів ізоструктурних речовин, описаних в літературі, за програмою PowderCell 2.4 [20].

Спектри інфрачервоного поглинання зразків записували в області 4000 – 400 cm^{-1} за допомогою спектрофотометра Specord-75IR. Зразки для зйомок готували у вигляді таблеток на основі KBr, де концентрація досліджуваної речовини складала 0.3-0.5% мас. Спектри ЕПР реєстрували при 20°C на спектрометрі Radiopan SE / X – 2543 на частоті 9.3–9.6 ГГц. Параметри спектрів визначали за лініями СТС стандартних зразків $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$.

Комплексний термічний аналіз проводили з використанням дериватографа Q-1500D. Термогравіметричні дослідження з динамічним режимом підвищення температури виконано в інтервалі від 20 до 790°C у платинових циліндричних тиглях з кришкою; наважка $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ складала 0.300 – 0.350 г. Кінцеві і всі проміжні продукти розкладу одержані при швидкості нагрівання зразків 5 град.хв.⁻¹. Послідовність перетворень при нагріванні оцінювали на основі даних хімічного аналізу продуктів термічного аналізу та паперової хроматографії [16].

Обговорення результатів

На основі результатів рентгенофазового аналізу (рис. 1) встановлений тип кристалічної решітки та розраховані параметри елементарної комірки вихідного акваамінодифосфату купруму(II)-цинку-нікелю (II), який кристалізується у ромбічній сингонії з параметрами елементарної комірки $a=8.542(1)$ Å, $b=15.655(1)$ Å, $c=18.819(1)$ Å, $V=2516.6$ Å³ (табл. 2); цей тип решітки відрізняється від індивідуальних акваамінодифосфатів купруму(II), цинку і нікелю(II) (рис. 1) та подвійних $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [21, 22, 23].

Спектри електронного парамагнітного резонансу $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляють собою суперпозиції ліній з параметрами $g_{\parallel} = 2.366$, $g_{\perp} = 2.051$, $g_{\text{эф.}} = 2.126$ і $g_{\text{эф.}} = 1.680$, $g_{\text{эф.}} = 2.155$, $\Delta H = 52$ (mT), $\Delta H = 63$ (mT). Дані результати можуть вказувати на формування в структурі трьох типів парамагнітних центрів – статистично розподілених пар Cu-Zn, Cu-Ni і Cu-Cu. Симетричні лінії відповідають існуванню в кристалічній ґратці йонів Cu^{2+} , що беруть участь в обмінних взаємодіях з іншими парамагнітними йонами (у тому числі і Ni^{2+} у високоспіновому стані). Величина $g_{\text{эф.}}$, як показує порівняння з параметрами комплексів Cu^{2+} з однорідним і різним донорним оточенням (в даному випадку донорами є атоми кисню і нітрогену), вказує на формування у вузлах ґраток різнолігандних координаційних сполук з йон-молекулярними і йон-йонними зв'язками $\text{M}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{2+} - \text{NH}_3$, $\text{M}^{2+} - \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [24-26].

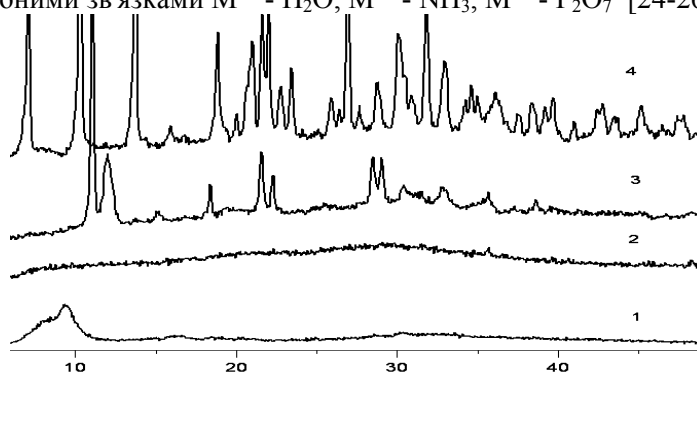


Рис. 1. Дифрактограми акваамінодифосфатів: $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (4) та $\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.30}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3).

За даними термічного аналізу (рис. 2) процес термолізу $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ супроводжується, судячи за кривою ДТА, ендотермічними ефектами з мінімумами при 100, 115, 200, 260 і 400 °С. При 480 °С спостерігається максимум екзотермічного ефекту, який накладається на ендотермічний.

Процес втрати маси складається з трьох основних етапів: 1 – 80 – 160 °С, 2 – 160 – 355°C, 3 – 355 – 500°C. За даними хімічного аналізу продуктів нагрівання $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис.1, криві 2, 3) встановлено, що на першій стадії розкладу в інтервалі 70-170 °С видаляється одночасно аміак і вода. При цьому, за даними хроматографії (табл. 3) в зразку, відібраному при 160 °С, частка йону PO_4^{3-} зростає до

28.0% від загального вмісту P₂O₅, а йону P₂O₇⁴⁻ - зменшується до 72.0%. Отже, на цьому етапі відбувається часткова деструкція дифосфатного аніону.

Таблиця 2

Рентгенограма Cu_{1.20}Zn_{0.50}Ni_{0.30}P₂O₇·3NH₃·2H₂O

| № піку | d експ., Å | h k l | d розрахов., Å | I, % |
|--------|------------|-------|----------------|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 7.991 | 0 1 2 | 8.064 | 100 |
| 2 | 7.470 | 1 1 0 | 7.498 | 24 |
| 3 | 7.250 | 0 2 1 | 7.227 | 20 |
| 4 | 5.848 | 1 1 2 | 5.864 | 5 |
| 5 | 4.820 | 1 1 3 | 4.811 | 12 |
| 6 | 4.115 | 2 1 0 | 4.120 | 23 |
| 7 | 3.989 | 1 1 4 | 3.985 | 14 |
| 8 | 3.129 | 0 5 0 | 3.131 | 18 |
| 9 | 3.073 | 0 1 6 | 3.075 | 17 |
| 10 | 2.933 | 1 5 0 | 2.939 | 8 |
| 11 | 2.834 | 1 4 4 | 2.837 | 5 |
| 12 | 2.726 | 3 0 2 | 2.725 | 8 |
| 13 | 2.700 | 2 3 4 | 2.704 | 5 |
| 14 | 2.516 | 0 6 2 | 2.514 | 7 |
| 15 | 2.328 | 0 1 8 | 2.326 | 6 |
| 16 | 1.594 | 2 7 7 | 1.594 | 5 |

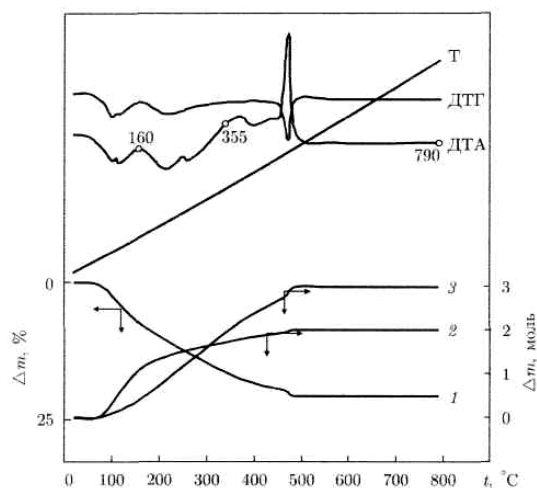
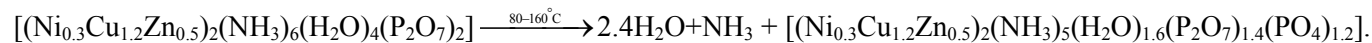
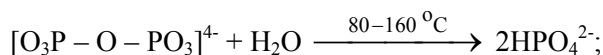
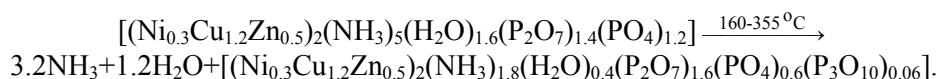
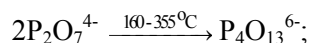
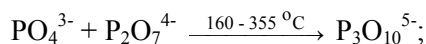


Рис. 2. Термогравіметричні криві Ni_{0.30}Cu_{1.20}Zn_{0.50}P₂O₇·3NH₃·2H₂O та відповідні величини втрати маси зразку TG (1), H₂O (2) і NH₃ (3) в процесі динамічного нагріву зі швидкістю 5 град·хв⁻¹ (на кривій ДТА позначені точки одержання зразків для досліджень)

Результати хімічного аналізу продуктів свідчать про те, що на початковій стадії термолізу видаляється одночасно приблизно 0.5 моль аміаку і 1.2 моль води на 1 моль вихідної речовини. Цей процес можна представити такими схемами:



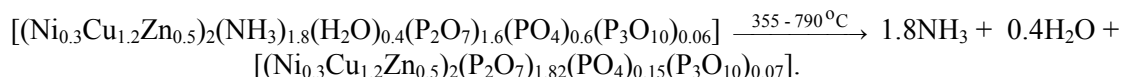
При подальшому підвищення температури в інтервалі 160-355 °С відбувається перетворення монофосфат- і дифосфат-йонів на триполіфосфатні йони, що супроводжується видаленням ще 1.6 моль аміаку і 0.6 моль води. При цьому, за даними хроматографії, аніонний склад продуктів термолізу при 300-390 °С становив 13.6 % P₂O₅ у вигляді PO₄³⁻, 82.0 % - у вигляді P₂O₇⁴⁻ і 4.4 % - у вигляді P₃O₁₀⁵⁻. Такий розподіл P₂O₅ по олігоформах з врахуванням відомих уявлень [3, 4] про процеси термічних перетворень гідратованих фосфатів можна представити наступними схемами термолізу: 2HPO₄²⁻ $\xrightarrow{160-355^\circ C}$ P₂O₇⁴⁻ + H₂O;



Зміни складу $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в процесі нагрівання

| Температура одержання зразку, °C | Брутто-склад продуктів термолізу за даними хімічного аналізу | Відносний розподіл за олігоформами, % P_2O_5 (відн.) | | | | Кількість моль H_2O і NH_3 , видалених з вихідної речовини | |
|----------------------------------|---|--|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|----------------------|
| | | PO_4^{3-} | $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ | $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ | $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ | NH_3 | H_2O |
| 20 | $0.3\text{NiO} \cdot 1.2\text{CuO} \cdot 0.5\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ | 4.8 | 94.2 | – | – | 0 | 0 |
| 160 | $0.3\text{NiO} \cdot 1.2\text{CuO} \cdot 0.5\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2.5\text{NH}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ | 28.0 | 72.0 | – | – | 0.5 | 1.2 |
| 355 | $0.3\text{NiO} \cdot 1.2\text{CuO} \cdot 0.5\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.9\text{NH}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ | 13.6 | 82.0 | 4.4 | сліди | 2.1 | 1.8 |
| 790 | $0.3\text{NiO} \cdot 1.2\text{CuO} \cdot 0.5\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ | 3.7 | 91.2 | 5.1 | – | 3.0 | 2.0 |

Екзотермічний ефект при 480°C співпадає з видаленням залишків NH_3 та H_2O і утворенням безводного $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{1.2}\text{Zn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$. При цьому в продукті термолізу ще наявні триполіфосфати, які фіксуються аж до 790 °C:



Таблиця 4

Рентгенографічні дані $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7$

| № піку | h k l | 2θ , градуси | d, Å | I/I ₀ , % |
|--------|--------|---------------------|--------|----------------------|
| 1. | 1 1 0 | 17.561 | 5.0462 | 9 |
| 2. | 0 0 1 | 20.513 | 4.3262 | 15 |
| 3. | -1 1 1 | 23.687 | 3.7531 | 5 |
| 4. | -2 0 1 | 29.175 | 3.0585 | 100 |
| 5. | 0 2 1 | 30.099 | 2.9666 | 93 |
| 6. | 1 1 1 | 30.205 | 2.9564 | 48 |
| 7. | 2 2 0 | 35.552 | 2.5231 | 25 |
| 8. | 1 3 0 | 35.852 | 2.5026 | 23 |
| 9. | 0 0 2 | 41.723 | 2.1631 | 5 |
| 10. | -3 1 1 | 42.497 | 2.1255 | 13 |
| 11. | -2 0 2 | 42.740 | 2.1139 | 14 |
| 12. | 3 1 0 | 43.661 | 2.0714 | 8 |
| 13. | 1 3 1 | 43.833 | 2.0637 | 28 |
| 14. | 2 2 1 | 45.681 | 1.9844 | 11 |
| 15. | -2 2 2 | 48.470 | 1.8765 | 23 |
| 16. | -1 3 2 | 52.524 | 1.7408 | 9 |
| 17. | -3 3 1 | 53.527 | 1.7106 | 15 |
| 18. | 3 3 0 | 54.509 | 1.6820 | 12 |
| 19. | 4 0 0 | 57.311 | 1.6063 | 7 |
| 20. | 2 0 2 | 58.106 | 1.5862 | 10 |
| 21. | 1 5 0 | 58.346 | 1.5802 | 8 |
| 22. | -4 2 1 | 59.450 | 1.5535 | 8 |
| 23. | 1 3 2 | 59.644 | 1.5489 | 23 |
| 24. | -4 0 2 | 60.492 | 1.5292 | 8 |
| 25. | -1 5 1 | 60.847 | 1.5212 | 6 |
| 26. | -3 3 2 | 61.216 | 1.5128 | 5 |
| 27. | 3 3 1 | 63.904 | 1.4555 | 9 |
| 28. | 1 5 1 | 64.175 | 1.4501 | 8 |

Цю схему підтверджують також дані ІЧ спектроскопії. Встановлено, що для гідратованого аміачного дифосфату $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та продуктів його нагрівання аж до 355°C в області 1430 cm^{-1} спостерігається смуга поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням координованої молекули аміаку, а при 1250 cm^{-1} - лише симетричним деформаційним коливанням NH_3 . Остання фіксується як інтенсивна лінія лише до 160°C, а для зразків, відібраних при 355°C, в області 1200–1000 cm^{-1} спостерігається широка дифузійна область поглинання, яка вказує на те, що відбувається аморфізація продуктів з утворенням вищих поліфосфатів. Тому деформаційні коливання координованих молекул аміаку можна оцінювати як прояв стійкого водневого зв'язку у ланцюжку йони металів-аміак-дифосфатний аніон [27,28]. У всіх спектрах спостерігається наявність асиметричних коливань групи P—O—P у вигнутій конфігурації $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ в області 700–720 cm^{-1} [29].

За даними рентгенофазового аналізу одержані продукти випалу при 160-355 °С рентгеноаморфні. Кінцевим продуктом термолізу (згідно даних рентгенографії) є безводний кристалічний дифосфат $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7$, який одержаний вперше (при 790 °С). На основі даних повнопрофільного аналізу дифракційної картини встановлено його параметри та просторову групу $C 2/m$; речовина має моноклінний тип кристалічної решітки з параметрами елементарної комірки: $a = 6.741(1) \text{ \AA}$, $b = 8.190(1) \text{ \AA}$, $c = 4.542(2) \text{ \AA}$, $\beta = 107.70^\circ$, $V = 238.89 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ (табл. 4); він ізоструктурний дифосфату міді-цинку [30].

Таким чином, внаслідок виконаних досліджень встановлені умови одержання та температурні інтервали перетворень $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і умови утворення $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{1.2}\text{Zn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$.

РЕЗЮМЕ

Досліджено умови одержання та фізико-хімічних властивості гетерометального акваамінодифосфату нікелю(II)-купрум(II)-цинку $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та вивчені термічні перетворення у динамічному режимі нагрівання. На основі результатів комплексу аналізів (хімічного, ЕПР, ІЧ спектроскопії, паперової хроматографії і рентгенофазового) продуктів нагрівання запропоновано схеми термічних перетворень акваамінодифосфату нікелю(II)-купрум(II)-цинку.

РЕЗЮМЕ

Исследованы условия получения и физико-химические свойства гетерометального аквааминодифосфата никеля-меди-цинку $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и изучены термические превращения в динамическом режиме нагревания. На основе результатов комплекса анализов (химического, ЕПР, ИК спектроскопического, бумажной хроматографии и рентгенофазового) продуктов нагревания предложены схемы термических превращений гидратированного аммиачного дифосфата никеля-меди(II) -цинку.

SUMMARY

Synthesis and characterization of Compounds with composition mixed-metallic $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were isolated. The composition was studied by the methods of chemical, paper chromatography, X-ray analyses and IR, ESR spectroscopy. The order of thermal transformations was established using method of thermal analysis. The general schemes of thermolysis are compiled. Structure and crystalline characteristics of dehydrated diphosphates prepared in the first time were determined by the Ritveld method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Glaum R. Neue Untersuchungen an wasserfeien Phosphaten der Übergangsmetalle. Gießen / R. Glaum.: Justus – Liebig – Universität, 1999. - P. 217.
2. Калинин А. А. Исследование связи каталитической активности фосфатных катализаторов с условиями их приготовления / А. А. Калинин, Г. В. Кабанова, И. П. Кириллов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1965. – Т. 8, № 1. – С. 88–93.
3. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов / Л. Н. Щегров. – К.: Наукова думка, 1987. – 216 с.
4. Констант З. А. Фосфаты двухвалентных металлов / З. А. Констант, А. П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.
5. Averbuch-Pouchot M. T. Topics in phosphate chemistry / M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif. – World Scientific: 1996. – 404 p.
6. Arum S. Wogh Chemically bonded phosphate ceramics: Twenty-first Century Materials with Diwerse Applications / S. Arum. – Elsevier: 2004. – 304 p.
7. Zhiljak I. D. Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} aquaammine diphosphates / I. D. Zhiljak, V. A. Kopilevich, L. V. Voitenko, D. A. Savchenko, N. M. Prokochuk // XIX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. – Volgograd. – 2011. – Vol. 2. – P. 658.
8. Копилевич В. А. Биологическая активность координационных соединений аквааминодифосфатов Co^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} / В. А. Копилевич, Л. В. Войтенко, И. Д. Жилияк [и др.] //Тезисы докладов XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Одесса. – 2007. – С. 454.
9. Деклараційний патент № 6090 України, С01В 25/26. Твердий гідратований потрійний аміачний пірофосфат міді (II) – цинку – нікелю (II) / Копілевич, І. Д. Жилияк, Л. В. Войтенко (Україна); заявник і патентотримач Національний університет біоресурсів і природокористування. - № 20040907508; Заявл. 14.09.2004; Опубл. 15.04.2005. Бюл. № 4.
10. Лавров А. В. Влияние рН на взаимодействие ионов никеля с пирофосфатом калия / А. В. Лавров, Т. А. Быканова, Ю. М. Кесслер // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т.12, № 3. – С. 491-494.
11. Кохановский В. В. Взаимодействие водных растворов пирофосфатов калия и азотнокислой меди / В. В. Кохановский, З. Н. Земцова // Весці АН Беларускай ССР. – 1981. – № 5. – С. 5–9.
12. Кохановский В. В. Исследование малорастворимых соединений в системе $\text{K}_4\text{P}_7\text{O}_7 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ / В. В. Кохановский // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, №1. – С. 173–176.
13. Пешкова В. М. Аналитическая химия никеля. Сер. Аналитическая химия элементов / В. М. Пешкова, В. М. Савостина. – М.: Наука, 1966. – 199 с.
14. Комплексные соединения в аналитической химии (Теория и практика применения) /Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – Москва: Мир. – 1975. – 499 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. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
17. Karpets M. V. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti / M. V. Karpets, Yu. V. Milman, O. M. Varabash [et al.] // *Intermetallics*. – 2003. – Vol. 11. – P. 241–249.
18. Щехтман В.Ш., Диланян Р.А. Введение в рентгеновскую кристаллографию. – Черногорловка (Моск. Обл.): Изд-во ИПХ РАН, 2002. – 144 с.
19. Altomare A. A systematic procedure for the decomposition of a powder diffraction pattern. A systematic procedure for the decomposition of a powder diffraction pattern / A. Altomare, R. Caliendo, C. Cuocci [et al.] // *J. Appl. Crystallogr.* – 2003. – Vol. 36, № 3. – P. 906–913.
20. [hppt://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe](http://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe)
21. Жияк І. Д. Синтез і термічні властивості гетерометального акваамінодифосфату $NiCuP_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 3,5H_2O$ / І. Д. Жияк, В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, Д. А. Савченко, Н. М. Прокопчук // *Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія*. – 2011. – Вип. 18. – С. 35–39.
22. Жияк І. Д. Гідратовані аміачні дифосфати міді(II)-цинку / І. Д. Жияк, В. А. Копілевича, Л. В. Войтенко // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія*. – 2004. – Вип. 11-12. – С.12-15.
23. Копілевич В.А. Синтез и термические превращения гидратированного аммиачного дифосфата меди(II) / В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, И. Д. Жияк // *Журн. неорган. химии*. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1769–1775.
24. Копілевич В. А., Жияк І. Д., Войтенко Л. В., Трачевский В. В. Гетерометальные акваамінодифосфаты // *Журн. общ. химии*. – 2006. – Т. 76, Вып. 9. – С. 1445 – 1451.
25. Яблоков Ю. В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров / Ю. В. Яблоков, В. К. Воронкова, Л. В. Мосина. – М.: Наука, 1988. – 181 с.
26. Митрофанов В. Я. Спектроскопия обменно-связанных комплексов в ионных кристаллах / В. Я. Митрофанов, А. Е. Никифоров, В. Ч. Черепанов. – М.: Наука, 1985. – 144 с.
27. Копілевич В. А. Термічні перетворення гетерометального дифосфату акваамінінікелю (II) – міді (II) – цинку / В. А. Копілевич, І. Д. Жияк, Л. В. Войтенко, М. С. Слободяник // *Доповіді НАНУ*. – 2009. – № 4. – С. 142–147.
28. Войтенко Л. В. Двойные гидратированные аммиачные дифосфаты кобальта (II) – меди (II) и никеля (II) - меди (II) / Л. В. Войтенко, И. Д. Жияк, В. А. Копілевич // *Журн. прикл. химии*. – 2005. – Т. 78. – Вып. 3. – С. 369 – 372.
29. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В. В. Печковского. - М.: Наука, 1990. – 244 с.
30. El Maadi A. Synthesis and characterization of $(Zn,M)_2P_2O_7$ (M=Mn,Cu) / A. El Maadi, A. Boukhari, E. M. Holt, S. Flandrois // *Journal of Alloys Compd.* – 1994. – Vol. 205. – P. 243–247.

Поступило до редакції 10.02.2013 р.

Н. М. Прокопчук

Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ

УДК 546.185,546.732,546.47

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ ГЕТЕРОМЕТАЛЬНИХ АКВОАМІНОДИФОСФАТІВ КОБАЛЬТУ(II)-ЦИНКУ

Фосфати двовалентних металів знаходять широке застосування у вигляді оптичного скла, люмінофорів, каталізаторів, електромагнетиків, пластифікаторів, детергентів, мінеральних добрив та інших сучасних технічних матеріалів [1-6]. Можливість і ефективність використання речовин цього класу визначаються їхнім складом, будовою і особливостями поведінки при нагріванні. Завдяки наявності у фосфатах такого типу аміачного нітрогену, води, фосфатного аніону і металів-мікроелементів, які проявляють каталітичну чи біологічну активність можливе їхнє використання у сільському господарстві [7-10].

Метою роботи було виділити у твердому стані нові гетерометальні дифосфати змішаного складу за катіонною компонентою, які раніше не були описані в літературі і можуть знайти практичне використання у промисловості та сільському господарстві.

Експериментальна частина

Акваамінодифосфати кобальту(II)-цинку одержали гетерогенним синтезом, шляхом насичення механічної суміші гідратованих дифосфатів кобальту(II) і цинку газоподібним аміаком при кімнатній температурі. Як вихідні реагенти використані тверді порошкоподібні дифосфат кобальту(II) $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ і цинку $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, отримані відповідно до наступних методик [11-16]. Синтез виконували наступним чином: наважки дифосфатів кобальту(II) і цинку, взятих відповідно до мольних співвідношень $CoO:ZnO=1.0:3.0$; $1.0:1.0$; $3.0:1.0$, впродовж 48 год. витримували в атмосфері газоподібного аміаку в герметизованому ексикаторі до повного розчинення суміші. В'язку масу видаляли з атмосфери аміаку і витримували при 288...298 К на повітрі до досягнення постійної маси [17].

Формули синтезованих речовин встановлено за їхнім хімічним складом (табл. 1).