

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ МОНОМЕТАЛЬНИХ АКВОАМІНОМОНОДИФОСФАТІВ НІКЕЛЮ(II) І ЦИНКУ

Н.М. Прокопчук, кандидат хімічних наук
Національний університет біоресурсів і природокористування України

Вперше виділено у твердому стані монометальні аквоаміномонодифосфати нікелю(II) і цинку. Склад синтезованих сполук встановлено методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

Вступ. Нові функціональні матеріали на основі неорганічних фосфатів знаходять все більш широке застосування в сучасній техніці та сільському господарстві [1–6]. Можливість і ефективність використання речовин цього класу визначаються їхнім складом і будовою, тому регульований синтез складних фосфатів гетероаніонного типу, що містять одночасно дві фосфатні групи, координовані аміак і воду, можуть бути перспективним напрямком одержання нових високотехнологічних матеріалів аморфної структури.

Експериментальна частина. Метою даної роботи було виділення з водно-аміачних розчинів нових монометальних змішаних солей у твердому стані, де можна було б регулювати співвідношення між аніонами $\text{PO}_4^{3-}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ у межах 4:1, 2:1, 1:1 (моль:моль), які раніше не описувались у літературі і можуть знайти своє потенційне використання в промисловості та сільському господарстві.

Важливим моментом при дослідженні речовин з різними комбінаціями моно-

дифосфатних компонентів є встановлення вмісту аніонної компоненти. Для розділення лінійних форм поліфосфатних аніонів використано метод кількісної паперової хроматографії [7] (на холодну, з кислотним розчинником на основі ацетону та трихлороцтової кислоти).

Вміст нікелю встановлювали ваговим методом з диметилгліоксимом [8], цинку – трилонометрично [9], фосфору – ваговим хінолін-молібденовим методом [10], аміаку – відгонкою під вакуумом на апараті Сереньєва [11], загальний вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні протягом двох годин при 1023 К.

ІЧ-спектри записували за допомогою спектрофотометра Specord 75-IR. Зразок для зйомки готували у вигляді спресованої з КВг таблетки, яка містила 0,2–0,3 мас % досліджуваної речовини.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 (CuK α – випромінювання). У якості монокроматора використовувався монокристал графіту, встановлений на дифраго-

ваному пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2Θ –80. Крок сканування складав 0,05, час експозиції в точці – 3–9 с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фройгхта, виділяючи $K_{\alpha 1}$ -компонент [12].

Результати і їх обговорення. Аквоаміномонодифосфати нікелю(II) і цинку в твердому стані, з заданим співвідношенням між аніонами, які мають формули $Ni_{2,5}(PO_4)_{1,0}(P_2O_7)_{0,5} \cdot 3,4NH_3 \cdot 6,0H_2O$ і $Zn_{2,5}(PO_4)_{1,0}(P_2O_7)_{0,5} \cdot 2,5NH_3 \cdot 2,1H_2O$ було виділено із водно-аміачних розчинів.

Для синтезу аквоаміномонодифосфату нікелю(II) використовували механічні суміші монофосфату – $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ і дифосфату – $Ni_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ (синтезованих за методиками, аналогічними до [13–15]), із заданими мольним співвідношенням між PO_4^{3-} і $P_2O_7^{4-}$; розчин концентрованого водного аміаку (23÷25% мас) та ацетон. Спочатку механічну суміш розчиняли в концентрованому водному аміаку, потім отриманий розчин вливали в ацетон. При цьому утворювалося дві рідкі фази; верхню зливали декантацією, а донну, що мала вигляд синьої маслянистої плівки, залишали кристалізуватися на повітрі при 288...298 К до постійної маси і тверднення [16]. Обґрунтування умов кількісного виділення з розчину монодифосфатів двовалентних металів наведено у табл. 1.

Твердий гетерометальний аквоаміномонодифосфат цинку заданого аніонного складу, що одночасно містить аніони PO_4^{3-} та $P_2O_7^{4-}$, синтезували аналогічним способом [17]. В якості вихідних речовин для приготування механічних сумішей із заданим мольним співвідношенням $PO_4^{3-}:P_2O_7^{4-}$ використовували $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ (одержані за методиками, аналогічними до [13–15]). Хімічний склад синтезованих сполук наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Визначення складу синтезованих аморфних аквоаміномонодифосфатів нікелю(II) і цинку

Мольне співвідношення $PO_4^{3-}:P_2O_7^{4-}$ у вихідній суміші	Компонентний склад продуктів синтезу, мас. %					Мольне співвідношення $PO_4^{3-}:P_2O_7^{4-}$ у продукті	Склад продуктів синтезу	
	NiO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O	Розподіл P_2O_5 відн. %			
					PO_4^{3-}			$P_2O_7^{4-}$
4:1	37,84	27,16 58,79	12,95	22,10	41,21	3:1	$Ni_{2,6}(PO_4)_{1,3}(P_2O_7)_{0,4} \cdot 4,0NH_3 \cdot 6,4H_2O$	
2:1	37,80	28,86 49,46	11,83	21,83	50,54	2:1	$Ni_{2,5}(PO_4)_{1,0}(P_2O_7)_{0,5} \cdot 3,4NH_3 \cdot 6,0H_2O$	
1:1	36,89	29,22 40,00	14,73	19,37	60,00	1,3:1	$Ni_{2,4}(PO_4)_{0,8}(P_2O_7)_{0,6} \cdot 4,1NH_3 \cdot 5,2H_2O$	
4:1	48,32	31,93 61,64	10,29	8,89	38,36	3:1	$Zn_{2,6}(PO_4)_{1,3}(P_2O_7)_{0,4} \cdot 2,7NH_3 \cdot 2,2H_2O$	
2:1	47,47	33,39 52,27	10,20	8,93	47,73	2:1	$Zn_{2,5}(PO_4)_{1,0}(P_2O_7)_{0,5} \cdot 2,5NH_3 \cdot 2,1H_2O$	
1:1	46,96	34,70 40,48	10,76	8,88	59,52	1,3:1	$Zn_{2,4}(PO_4)_{0,8}(P_2O_7)_{0,6} \cdot 2,6NH_3 \cdot 1,9H_2O$	

Таблиця 2. Частоти (см⁻¹) максимумів смуг поглинання на ІЧ-спектрах

Вихідні сполуки		Синтезовані сполуки					Смуги віднесення
Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4,0H ₂ O	Zn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	Ni ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Ni ₂ P ₂ O ₇ ·6,0H ₂ O	Ni _{1,25} (PO ₄) _{1,0} (P ₂ O ₇) _{0,5} ·3,4NH ₃ ·6,0H ₂ O	Zn _{2,5} (PO ₄) _{1,0} (P ₂ O ₇) ₀ ·2,5NH ₃ ·2,1H ₂ O		
3480-3140 с.ш.	3500-3000 с.ш.	3445 с. 3150 ш. 3040 ш. 2230 ш.	3600-3000 с.ш.	3500 пл. 3330 с. 3195 с.	3500 пл. 3320-3140 с.ш.	v(H ₂ O), v _{ас} (NH ₃)	
1670 пл. 1633 пл. 1625 ср. 1600 ср.	1645 ср. 1620 пл.	1690 пл. 1594 с.	1640 ср. 1510 сл.	1610 сл.	1605 ср.	v(H ₂ O), δ _{ас} (NH ₃)	
-	-	-	-	1485 пл. 1446 пл. 1395 сл.	1465 пл. 1446 пл. 1420 ср. 1380 пл.	δ _с (NH ₃)	
1087 с. 1012 с. 993 с.	-	1073 с. 1010 ср. 992 с.	1110 с. 1070 с. 1030 сл.	1230 сл.	1245 ср.	δ _с (NH ₃)	
942 с.	1120 с. 1065 с. 1030 пл.	970 пл. 943 ср. 888 с. 746 с.	895 с.	1134 пл. 1065 с. 1020 пл.	1115 пл. 1017 с.	v _{ас} (PO ₄), (P ₂ O ₇)	
612 с. 553 пл.	980 пл. 900 с.	670 сл. 575 с. 545 пл.	665 с. 540 с.	897 ср.	905 с.	v _с (PO ₃), (PO)	
470 пл.	720 сл. 640 сл. 540 с.	482 сл.	480 пл.	726 пл. 600 пл. 540 ср.	700 пл. 610 пл. 534 ср.	v _{ас} (POP) [PO ₄], [P ₂ O ₇] δ _{ас} (OPO)	

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

Слід зазначити, що в акваміномонодифосфатах нікелю(II) міститься більше молів аміаку і води та більша сумарна кількість води і аміаку, ніж у акваміномонодифосфатах цинку. Це може свідчити про різний ступінь насичення координаційної сфери йонів металів-комплексотворювачів, оскільки для Ni^{2+} характерним є координаційне число 6, а для Zn^{2+} —4.

Відповідно до наведених у табл. 1 даних, акваміномонодифосфат нікелю(II) і цинку фіксованого складу за аніонною компонентою можна отримати лише за умови використання в якості вихідних реагентів суміші, що складається з $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ та $Ni_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ і, відповідно, з $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ та $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, взятих у мольному співвідношенні $PO_4^{3-}:P_2O_7^{4-}=2:1$.

При зміні співвідношення $PO_4^{3-}:P_2O_7^{4-}$ до 4:1 або 1:1 із розчину виділяли схожі за складом сполуки, в яких мольне співвідношення $PO_4^{3-}:P_2O_7^{4-}$ не зберігалось і дорівнювало відповідно 3:1 та 1,3:1.

Дані рентгенофазового аналізу свідчать, що всі монометальні акваміномонодифосфати, незалежно від мольного співвідношення $PO_4^{3-}:P_2O_7^{4-}$, є рентгеноаморфними.

Координаційну структуру одержаних сполук підтверджують дані ІЧ-спектроскопії. У табл. 2 наведено характеристичні частоти смуг поглинання координуваних молекул NH_3 і вказано на їх відсутність у вихідних $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ni_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

В області 3480–2230 cm^{-1} (табл. 2) в усіх спектрах фіксується широка смуга поглинання, яка відповідає валентним коливанням молекул аміаку та води. Смуги поглинання, що відповідають деформаційним коливанням молекул води і асиметричним деформаційним коливанням аміаку, спостерігаються в інтервалі

1690–1600 cm^{-1} . У області 1470–1385 cm^{-1} фіксується смуга поглинання, що відповідає деформаційним симетричним коливанням координуваних йонами металів молекул аміаку, які утворюють стійкий водневий зв'язок з переносом протону до аніону [18]. Слід зазначити, що в області частот 1295–1210 cm^{-1} розміщені максимуми, які відповідають тільки симетричним деформаційним коливанням аміаку [19]. Смуги поглинання, що спостерігаються при 725–510 cm^{-1} , відповідають валентним асиметричним та деформаційним коливанням груп PO_3 , OPO . В області 470–485 cm^{-1} спостерігаються максимуми, віднесені до валентних коливань зв'язків $Me-N$ та $Me-O$. Таким чином, на ІЧ-спектрах синтезованих твердих акваміномонодифосфатів нікелю(II) і цинку фіксуються смуги поглинання молекул аміаку, що мають різну енергію зв'язку з йонами металів.

Висновки

Вперше виділено з водно-аміачних розчинів у твердому стані гетероаніонні акваміномонодифосфати нікелю(II) і цинку, які одержано на основі механічних сумішей $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ та $Ni_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ і $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ та $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Нові сполуки вивчено методами хімічного, рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що в акваміномонодифосфатах нікелю(II) міститься більше молів аміаку і води та сумарної кількості води і аміаку, ніж в акваміномонодифосфатах цинку. Це може бути пов'язане різним ступенем насичення координаційної сфери йонів металів-комплексотворювачів.

Показано, що можливо отримати змішану сіль нікелю(II) і цинку регульованого складу за аніонною компонентою лише за використання в якості вихідних реагентів сумішей з мольним співвідношенням $PO_4^{3-}:P_2O_7^{4-}=2:1$.



Література

1. Неорганические фосфатные материалы / Под ред. Т. Каназава. — К.: Наукова думка, 1998. — 298 с.
2. Комплексні азотовмісні фосфати і їх вплив на життєздатність і продуктивність корисних комах / Копілевич В.А., Войтенко Л.В., Аретинська Т.Б. та ін. // Біоресурси і природокористування. — 2010. — 2, № 1–2. — С. 34–39.
3. Пат. 33163 Україна, МПК А01 К 67/00. Спосіб вирощування дубового шовкопряда / В.О. Трокоз, Т.Б. Аретинська, В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук (Україна). — № у 2008 011813; Заявл. 12.02.2008; Опубл. 10.06.2008. Бюл. № 11. — 7 с.
4. Y. Ding, N. Li, A. Lu and ath. Synthesis of Cobalt-Zink Phosphates Temped by Polyamines / Crystallization and Materials Science of Modern Artificial and Natural Crystals / Edited by Elena Borisenko, Publisher: InTech. — 2012. — P. 139–154.
5. Модифицирование поверхности углеродно-волоконных материалов фосфатами кальция / О.Н. Мусская, С.А. Уласевич, А.И. Кулак и др. // Вести Национальной Академии Наук Беларуси. Серия химических наук. — 2012. — № 4. — С. 22–27.
6. Лякина О.А. Использование фосфатов пониженной растворимости и соединений кремния при выращивании сельскохозяйственных культур в условиях дерново-подзолистых почв: Автореф. канд. дис... канд. с.-х. наук: 06.01.04. — М, 2012. — 26 с.
7. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. — Минск: Наука и техника, 1969. — 536 с.
8. Посьпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа: Учеб. пособие. — М.: Высш. шк., 1989. — 448 с.
9. Пршибл Р. Комплексоны в химическом анализе. — М. и Л., ГХИ, 1960. — 280 с.
10. 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.
11. Городній М.М., Копілевич В.А., Сердюк А.Г., Каленський В.П. Агрохімічний аналіз. — К.: Вища школа, 1995. — 319 с.
12. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al₃Ti / Karpets M.V., Milman Y.V., Varabash O.M. and oth. // Intermetallics. — 2003. — 11. — P. 241–249.
13. 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.
14. 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.
15. Пат. № 1797597. Способ получения фосфата кобальта (II) октагидрата / Л.В. Войтенко, В.А. Копилевич и Л.Н. Щегров. — опубл. 23.02.93, Бюл. № 7.
16. Пат. 19605 Україна, МПК С01В 25/26. Аморфний акваміноортопірофосфат нікелю(II) / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Л.В. Войтенко (Україна); заявник і патентотримач Національний аграрний університет. — № у 2006 07796; заявл. 12.07.2006; опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12.
17. Пат. 19603 Україна, МПК С01В 25/26. Рентгеноаморфний акваміноортопірофосфат цинку / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Л.В. Войтенко (Україна); заявник і патентотримач Національний аграрний університет. — № у 2006 07799; заявл. 12.07.2006; опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12.
18. Шевченко Ю.Н. Автореф. дис... д-ра хім. наук. — М.: ИОНХ АН СРСР. — 1991. — 38 с.
19. Войтенко Л.В. Гидратированные аммиачные фосфаты кобальта (II), меди (II) и цинка: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — К., 1994. — 22 с.



АННОТАЦІЯ

Прокопчук Н.М. Синтез и свойства твердых монометалльных акваамминомонодифосфатов никеля(II) и цинка // Биоресурсы и природопользование. – 2013. – 5, № 3–4. – С. 51–56.

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

SUMMARY

N. Prokopchuk. Synthesis and properties of monometal Nickel(II) and Zink aquaammine monodiphosphates // Biological Resources and Nature Management. – 2013. – 5, № 3–4. – P. 51–56.

For the first time solid Nickel(II) and Zink aquaammine monodiphosphates were obtained. Composition of synthesized compounds are examined by the methods of chemical analysis, IR spectroscopy, X-ray analysis.