

УДК 543.57,546.742,546.185:54-324,54-325

ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТВЕРДОГО АКВААМІНОМОНОДИФОСФАТУ НІКЕЛЮ (II)

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

Методом комплексного термічного аналізу досліджено твердий акваамінодифосфат нікелю (II). Згідно з результатами диференційно-термічного аналізу кінцевий продукт кристалічний, двофазний та ізоструктурний, відповідно до $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Послідовність термічних перетворень встановлено за даними хімічного аналізу, паперової хроматографії та інфрачервоної спектроскопії.

Вступ. Синтез і термічні дослідження нових неорганічних фосфатних матеріалів стають все більш актуальними, оскільки вони знаходять широке застосування у сучасній техніці і сільському господарстві [1–7]. Дослідження термічних перетворень хімічних сполук має важливе значення для визначення меж стабільності та властивостей речовин, що можуть використовуватись у якості високотемпературних технічних матеріалів, наприклад, пігментів, каталізаторів, люмінофорів, вогнетривів, а також встановлення температурних режимів утворення нових зневоднених речовин. У літературі останніх років є дані про термічні перетворення змішаноаніонних фосфатів [8, 9], однак, для кожної нової сполуки такого типу закономірності процесу втрати води і аміаку мають певний науковий і практичний інтерес. Тому метою даної роботи було вивчення закономірностей термічних перетворень аквааміномонодифосфату нікелю (II).

Експериментальна частина. Комплексний термічний аналіз фосфату в режимі динамічного нагрівання здійснювали за допомогою дериватографа Q 1500 D. Нагрівання зразків проводили

в повітряній атмосфері, використовуючи платинові конічні тиглі.

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, з монохроматичним CuK_α -випромінюванням. В якості монохроматора використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів $2\Theta 4...80^\circ$. Крок сканування складав $0,05^\circ$, час експозиції в точці – 3...9 с. Заереєстровані 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 з використанням комп'ютерних програм, розроблених на основі методик [10, 11].

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.

Визначення аніонного складу фосфатів проводили методом якісної та кіль-



кісної висхідної паперової хроматографії [12, 13].

Вміст нікелю(II) визначали ваговим методом у вигляді диметилгліоксимату [14, 15], фосфору (в перерахунку на P_2O_5) – ваговим хінолін-молібденовим методом [16], аміаку – відгонкою під вакуумом на апараті Сереньєва [17, 18].

Результати і їх обговорення. Вихідний $Ni_{2,5}(PO_4)_{1,0}(P_2O_7)_{0,5} \cdot 3,4NH_3 \cdot 6,0H_2O$ виділено [19] із водно-аміачного розчину.

Для синтезу використовували механічні суміші монофосфату – $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ і дифосфату – $Ni_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ із заданими мольним співвідношенням між PO_4^{3-} і $P_2O_7^{4-}$; розчин концентрованого водного аміаку (23÷25% мас) та ацетон.

Термічні дослідження змішаноаніонного фосфату проведено в інтервалі 292...1118 К. Процес термолізу, судячи з кривих ДТА і ДТГ (рис. 1), супроводжується низкою відносно слабких ендотер-

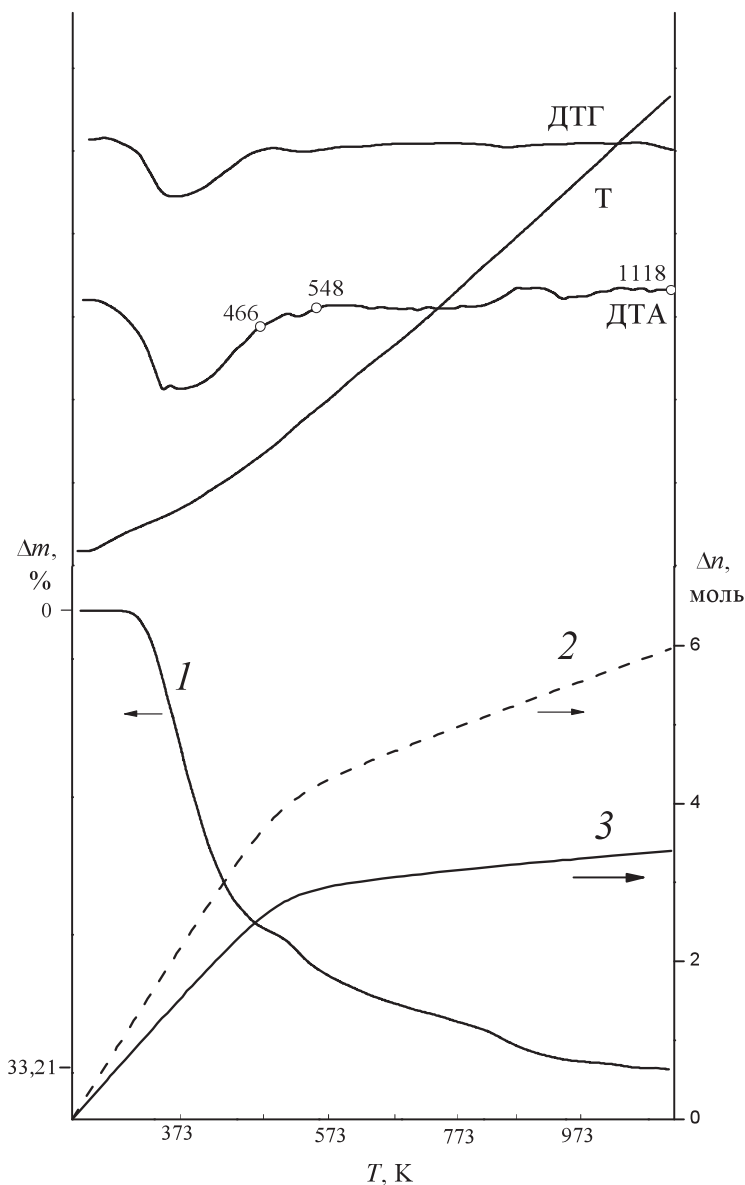


Рис. 1. Криві ДТА і ДТГ $Ni_{2,5}(PO_4)_{1,0}(P_2O_7)_{0,5} \cdot 3,4NH_3 \cdot 6,0H_2O$:

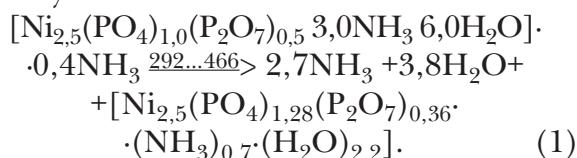
Δm - зміна маси (%), Δn - втрата летких компонентів (моль), T - температура; о - точки відбору зразків для досліджень; 1 - загальна втрата маси зразку при динамічному нагріві зі швидкістю $5,0 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$; 2 - втрата NH_3 ; 3 - втрата H_2O з речовини при нагріванні

Таблиця 1. Зміна елементного і хімічного складу аквааміні омонодифосфату нікелю(II) в процесі нагріву

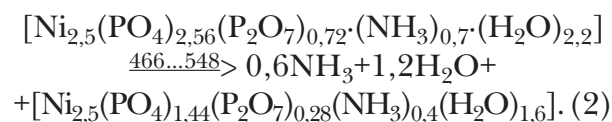
T, К	Брутто-склад зразків за даними хімічного аналізу	Розподіл P ₂ O ₅ , відн. %		Видалено H ₂ O і NH ₃ з вих. сполуки, моль	
		PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	NH ₃	H ₂ O
Вихідний	2,5NiO 1,0P ₂ O ₅ ·3,4NH ₃ ·6,0H ₂ O	49,50	50,50	0	0
466	2,5NiO 1,0P ₂ O ₅ ·0,7NH ₃ ·2,2H ₂ O	64,13	35,87	2,7	3,8
548	2,5NiO 1,0P ₂ O ₅ ·0,4NH ₃ ·1,6H ₂ O	71,70	28,30	3,0	4,4
1118	2,5NiO 1,0P ₂ O ₅	52,02	47,98	3,4	6,0

мічних і екзотермічних ефектів, що час-то накладаються один на одного. Із них найбільш виражено ефекти з мінімумами при 351, 369, 526 К. У діапазоні 858...936 К спостерігається ряд екзо-ефектів, які слабо розділяються на кривих ДТГ і ДТА. На термогравіметричній кривій (рис. 1, крива 1) чітко вирізняються чотири стадії втрати маси зразком при 335...480; 486...573, 580...800 і 818...1041 К.

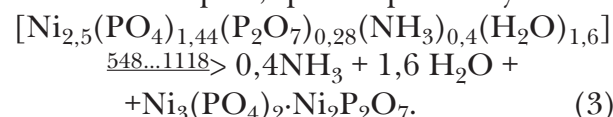
За даними РФА, вихідний аквааміно-монодифосфат нікелю(II) – рентгеноаморфний; при підвищенні температури до 466 К із нього видаляється приблизно три молекули аміаку і чотири – води, паралельно відбувається деструкція частини дифосфатного аніону до монофосфатних аніонів (табл.). Зразок після першої стадії термолізу все ще перебуває в аморфному стані. Схему цього етапу термолізу можна показати так:



При подальшому підвищенні температури зростає частка ортофосфатного і знижується – дифосфатного аніону. Зразок, відібраний при 548 К, втрачає близько 90 % аміаку і більше 70 води від їхньої початкової кількості:



У інтервалі 548...1118 К повністю видаляються NH₃ і H₂O, на кривій ДТА спостерігається екзоэффект, зразок кристалізується:



Відповідно до даних РФА (рис. 2), кінцевий продукт нагріву кристалічний і представлений двома фазами; рентгенограми першої відповідає рентгеновському спектру Ni₃(PO₄)₂ [20], другої – Ni₂P₂O₇ [21].

Як відомо, природа описаних вище процесів визначається станом води і аміаку і зміною їхньої функції у складі фосфатів. За даними ІЧ-спектроскопії (рис. 3), у спектрах зразків, відібраних при 466 і 548 К, виявляються коливання, що відповідають коливанням молекул аміаку і води, у кінцевому продукті (1118 К) вони відсутні.

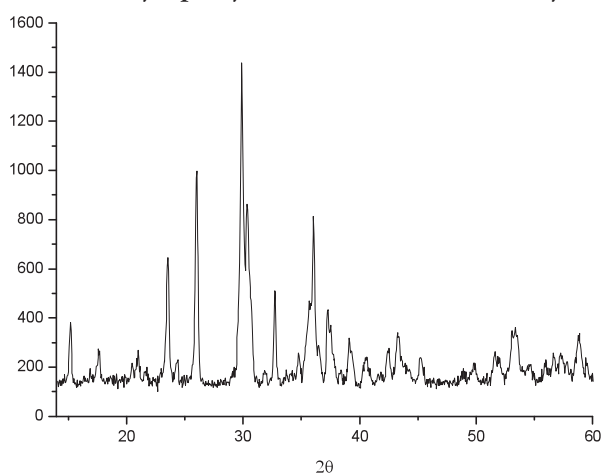


Рис. 2. Дифрактограма двофазного кінцевого продукту термолізу Ni_{2,5}(PO₄)_{1,0}(P₂O₇)_{0,5}·3,4NH₃·6,0H₂O



В області валентних коливань неможливо однозначно віднести смуги до поглинання зв'язками O—H чи N—H ($3530\dots2700\text{ см}^{-1}$), оскільки вони перекриваються. Таке ж явище спостерігається і в області асиметричних деформаційних коливань (1600 см^{-1}). Однозначно можна ідентифікувати координований аміак за смугою поглинання при $1420\dots1430\text{ см}^{-1}$, що відповідає симетричним деформаційним коливанням NH_3 (рис. 3, ІЧ-спектри 1, 2). У діапазоні $880\dots1200\text{ см}^{-1}$ спостерігаються валентні симетричні і асиметричні коливання моно- і дифосфатних груп, конкретно їхню приналежність до певної з цих груп встановити дуже складно. Ідентифікувати смуги, що відповідають $\nu_s\text{PO}_4$, у спектрі фосфату можна при 720 см^{-1} . Як видно з даних, наведених на рис. 3, ця смуга має вигляд плеча у ІЧ-спектрі зразка, відібраного при 446 К. Зі зростанням температури її інтенсивність знижується (рис. 3, спектр 2) і у кінцевому продукті термолізу, після повного видалення лігандів (рис. 3, спектр 3), спостерігається інтенсивний пік при 720 см^{-1} . Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують результати кількісної паперової хроматографії (табл.) та відповідають вищенаведеним схемам термічних перетворень (1...3).

Література

1. Неорганические фосфатные материалы / Под ред. Т. Каназава. — К.: Наукова думка, 1998. — 298 с.
2. Богданова В.В., Кобец О.И. Исследование огнезащитной эффективности составов на основе аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов в зависимости от условий получения // Вестник БГУ. — 2009. — Сер. 2, № 1. — С. 34–39.
3. 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.
4. Пат. 33163 Україна, МПК А01 К 67/00. Спосіб вирощування дубового шовкопряда / В.О. Трокоз, Т.Б. Аретинська, В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук. - № у 2008 011813; Заявл. 12.02.2008; Опубл. 10.06.2008. Бюл. № 11. — 7 с.
5. 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.
6. Модифицирование поверхности углеродно-волоконных материалов фосфатами кальция / О.Н. Мусская, С.А. Уласевич, А.И. Кулак и др. // Вести НАН Беларуси. Серия химических наук. — 2012. — № 4. — С. 22–27.

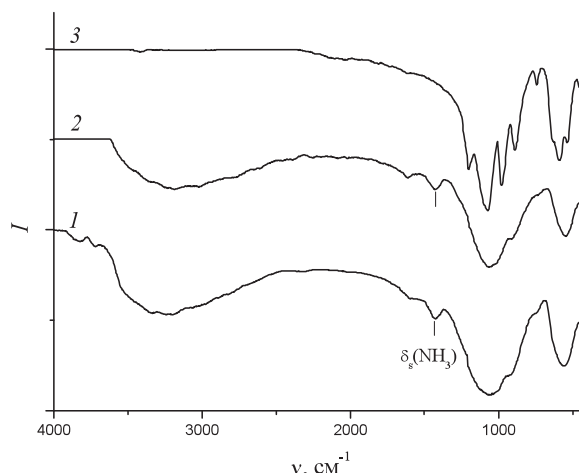


Рис. 3. ІЧ-спектри продуктів нагріву $\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,5}\cdot 3,4\text{NH}_3\cdot 6,0\text{H}_2\text{O}$ при: 1 - 446; 2 - 548; 3 - 1118 К

Висновок

Комплексним термічним аналізом акваміномонодифосфату нікелю(II), складу $\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,5}\cdot 3,4\text{NH}_3\cdot 6,0\text{H}_2\text{O}$, у динамічному режимі нагрівання встановлено, що після зневоднення і повного видалення NH_3 сформувався кристалічний двофазний продукт.

Розподіл фаз кінцевого продукту еквімолярний співвідношенню між PO_4^{3-} і $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ у вихідній сполуці, а їхні рентгенограми ізоструктурні відповідно — $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



7. Лякина О.А. Использование фосфатов пониженной растворимости и соединений кремния при выращивании сельскохозяйственных культур в условиях дерново-подзолистых почв: Автореф. дис... канд. с.-х. наук: 06.01.04. – М., 2012. – 26 с.
8. Термическое разложение кислого монофосфата – дифосфата иттербия $\text{Yb}_3\text{H}_5(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ / К.А. Селевич, К.И. Хурс, А.И. Лесникович и др. // Свиридовские чтения: Сборник статей Белорусского государственного университета. – 2009. – Вып. 5. – С. 79–83.
9. Змішаний моно-дифосфат акваамінокадмію та його термічні перетворення / В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко, Д.А. Савченко та ін. // Біоресурси і природокористування. – 2011. – 3, № 1–2. – С. 57–63.
10. Нахмансон М.С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами. – Л.: Машиностроение, 1990. – 357 с.
11. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti / Karpets M.V., Milman Yu.V., Varabash O.M. et al. // Intermetallics. – 2003. – 11. – P. 241–249.
12. Белявская Т.А., Большова Т.А., Брыкина Г.Д. Хроматография неорганических веществ (практическое руководство). – М.: Высшая школа, 1986. – 207 с.
13. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
14. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. Сер. Аналитическая химия элементов. – М.: Наука, 1966. – 199 с.
15. Посьпайко В.И. Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989. – 448 с.
16. 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.
17. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: в 2-х книгах. – М.: Химия, 1990 – . – кн. 2. – С. 481–846.
18. Агрохімічний аналіз / Городній М.М., Копілевич В.А., Сердюк А.Г., Каленський В.П. -К.: Вища шк., 1995. – 319 с.
19. Пат. 19605 Україна, МПК С01В 25/26. Аморфний аквааміноортопірофосфат нікелю(II) / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Л.В. Войтенко (Україна); № у 2006 07796; заявл. 12.07.2006; опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12.
20. Calvo C. Structure of nickel orthophosphate / Calvo C., Faggiani R. // Canadian J. of Chem. – 1975. – № 53. – P. 1516–1520.
21. Lukaszewicz K. Crystal Structure of alpha- $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / Lukaszewicz K. // Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences, Serie des Sciences Chimiques. – 1967. – № 15. – P. 47–51.

АННОТАЦІЯ

Прокопчук Н.М. Термические превращения твердого акваамминомонодифосфата никеля(II) // Биоресурси и природопользование. – 2014. – 6, № 1–2. – С. 26–30.

Методом комплексного термического анализа исследован твердый акваамминомонодифосфат никеля(II). Согласно результатам дифференциально-термического анализа конечный продукт кристаллический, двухфазный и изоструктурный соответственно $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Последовательность термических превращений установлена по данным химического анализа, бумажной хроматографии и инфракрасной спектроскопии.

SUMMARY

N. Prokopchuk. Thermal Transformations of Solid Nickel(II) Aquaammine Monodiphosphate // Biological Resources and Nature Management. – 2014. – 6, № 1–2. – P. 26–30.

The solid Nickel(II) aquaammine monodiphosphate was explored by the method of complex thermal analysis. The end product of was crystalline, diphasе and isostructural with anhydrous $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ according to the results of thermal differential analysis. The sequence of processes was established by the methods of chemical analysis, paper chromatography and IR-spectroscopy.