



УДК 543.226;546.185,546.47,546.562,546.743

© 2009

В. А. Копілевич, І. Д. Жилияк, Л. В. Войтенко,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

Термічні перетворення гетерометального дифосфату аквоамінікелю (II) — міді (II) — цинку

Вивчено термічні перетворення $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у динамічному режимі нагрівання. На основі результатів комплексу аналізів (хімічного, ІЧ спектроскопічного, паперової хроматографії і рентгенофазового) продуктів нагрівання запропоновано схеми термічних перетворень.

Дослідження термічних перетворень фосфатів складної будови — один з шляхів визначення меж стабільності та властивостей нових речовин, що можуть використовуватись як високотемпературні технічні матеріали: наприклад, пігменти, каталізатори, люмінофори, спеціальне скло, кераміка, цементи [1–5]. У літературі останніх років є дані про термоліз подвійних і потрійних гідратованих аміачних дифосфатів [6] як спосіб отримання гетерометальних фосфатів заданого катіонного складу, однак для кожної нової сполуки такого типу закономірності процесу втрати води і аміаку представляють науковий і практичний інтерес. Тому метою даної роботи було вивчити закономірності термічних перетворень виділеного у твердому стані дифосфату аквоамінікелю (II) — міді (II) — цинку та дослідити умови утворення з нього безводного кристалічного продукту індивідуального складу.

Дифосфат аквоамінікелю (II) — міді (II) — цинку виділяли з аміачного розчину дифосфатів нікелю, міді та цинку методом висолювання ацетоном [6]. В результаті синтезу отримали полідисперсний порошок синього кольору. Аніонний склад продукту, що визначений методом якісної та кількісної висхідної хроматографії [7], становив, %: P_2O_5 (відн.): $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 95,2; PO_4^{3-} 4,8. Молекулярна формула сполуки $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Знайдено, %: NiO 5,68; CuO 24,63; ZnO 10,54; P_2O_5 35,98; NH_3 13,28; H_2O 9,89. Розраховано для $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %: NiO 5,78; CuO 24,62; ZnO 10,50; P_2O_5 36,62; NH_3 13,18; H_2O 9,30.

Термічний аналіз проводили з використанням дериватографа Q-1500D. Термогравіметричні дослідження з динамічним режимом підвищення температури виконано в інтервалі 20...790 °C у платинових циліндричних тиглях з кришкою; наважка $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дорівнювала 0,300–0,350 г. Кінцеві та всі проміжні про-

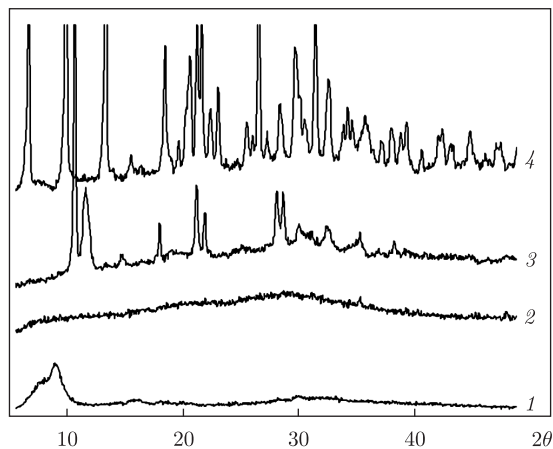


Рис. 1. Дифрактограми аквамінодифосфатів: $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2); $\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{Ni}_{0,30}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (3); $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (4)

дукти розкладу отримані при швидкості нагрівання зразків $5 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$. Послідовність перетворень при нагріванні оцінювали на основі даних хімічного та хроматографічного аналізів продуктів. Хімічний склад визначали: Cu^{2+} — йодометрично [8], Ni^{2+} — ваговим методом з диметилгліоксимом [9], Zn^{2+} — за різницею загальної концентрації катіонів (трилонометрично [10]) та вмістом Ni^{2+} і Cu^{2+} , P_2O_5 — ваговим хінолінмолібденовим методом [11], NH_3 — відгонкою на апараті Сереньєва [11], загальний вміст води встановлювали за різницею втрати маси при нагріванні протягом 2 год при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ та за вмістом аміаку. ІЧ-спектри записували за допомогою спектрофотометра Specord 75-IR. Зразки для зйомки готували у вигляді таблеток, спресованих із КВг, концентрація досліджуваної речовини дорівнювала $0,2 \dots 0,3\%$ [12]. Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. За монохроматор використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ $4\text{--}80^\circ$. Крок сканування становив $0,05^\circ$, час експозиції в точці $3 \dots 9$ с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи $\text{K}\alpha_1$ -компонент. Уточнення параметрів елементарних комірок і розрахунки структурних параметрів досліджуваних зразків проводили методом повнопрофільного аналізу Рітвельда з використанням параметрів ізоструктурних речовин, наведених у літературі, за програмою Powder Cell 2.4.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 1), встановлений тип кристалічної решітки та розраховані параметри елементарної комірки вихідного дифосфату акваміннікелю (II) — міді (II) — цинку, який кристалізується у ромбічній сингонії з параметрами елементарної комірки: $a = 0,854(2) \text{ нм}$, $b = 1,565(5) \text{ нм}$, $c = 1,881(9) \text{ нм}$, $V = 2,516(6) \text{ нм}^3$; цей тип решітки відрізняється від індивідуальних аміачних дифосфатів міді (II), цинку та нікелю (II) (див. рис. 1), проте є ізоструктурним подвійним дифосфатам акваміноміді (II) — цинку та акваміннікелю (II) — міді (II) [13].

Як видно з кривої ДТА (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 ендотермічними ефектами з мінімумами при $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 115 , 200 , 260 і $400 \text{ }^\circ\text{C}$. При $480 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається максимум екзотермічного ефекту, який накладається на ендотермічний.

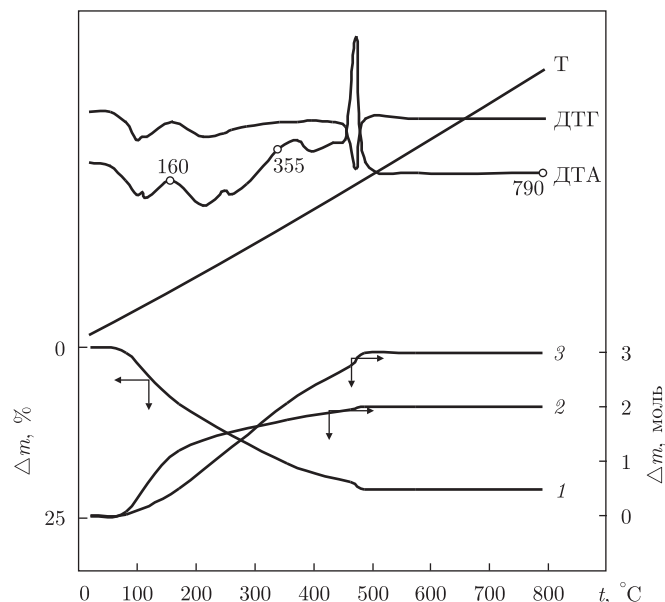
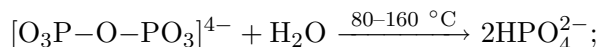


Рис. 2. Термогравіметричні криві $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та відповідні величини втрати маси зразка ТГ (1), H_2O (2) і NH_3 (3) у процесі динамічного нагрівання зі швидкістю $5 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$. (На кривій ДТА позначено точки отримання зразків для досліджень.)

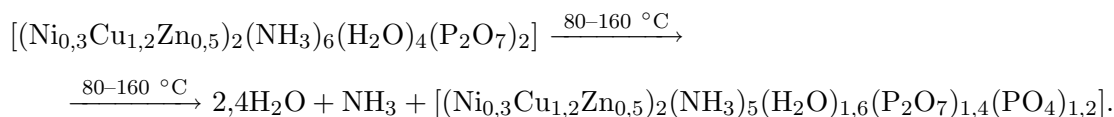
Процес втрати маси складається з трьох основних етапів: 1 — $80 \dots 160 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 — $160 \dots 355 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 — $355 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$. За даними хімічного аналізу продуктів нагрівання $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (див. рис. 1, криві 2, 3), встановлено, що на першій стадії розкладу в інтервалі $70 \dots 170 \text{ }^\circ\text{C}$ видалається одночасно аміак і вода. При цьому, за даними хроматографії (табл. 1), у зразку, відібраному при $160 \text{ }^\circ\text{C}$, частка іона PO_4^{3-} зростає до $28,0\%$ загального вмісту P_2O_5 , а іона $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ — зменшується до $72,0\%$. Отже, на цьому етапі відбувається часткова деструкція дифосфатного аніона.

Результати хімічного аналізу продуктів свідчать про те, що на початковій стадії термолізу видалається одночасно приблизно $0,5$ моль аміаку і $1,2$ моль води на 1 моль вихідної речовини. Цей процес можна відобразити такими схемами:

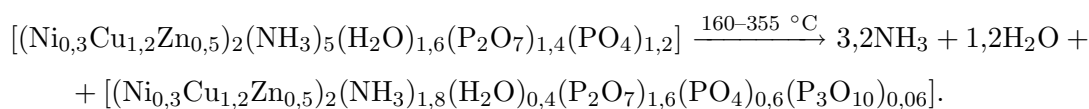
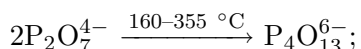
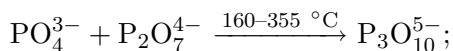
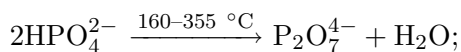


Таблиця 1. Зміна речовинного та хімічного складів дифосфату аквоамінікелю (II) — міді (II) — цинку в процесі нагрівання

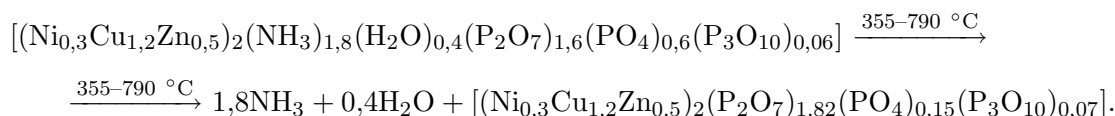
Темп. зразка, $^\circ\text{C}$	Брутто-склад зразків, за даними хімічного аналізу	Відносний розподіл за олігоформами, % P_2O_5 (відн.)				Мольна кількість H_2O і NH_3 , видалених з вихідної речовини	
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	$\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$	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	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



При подальшому підвищенні температури в інтервалі 160...355 °С відбувається перетворення монофосфат- і дифосфат-іонів на триполіфосфатні іони, 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 за олігоформами з урахуванням відомих уявлень [2] про процеси термічних перетворень гідратованих фосфатів можна представити наступними схемами термолізу:



Екзотермічний ефект при 480 °С збігається з видаленням залишків NH₃ та H₂O і утворенням безводного Ni_{0,3}Cu_{1,2}Zn_{0,5}P₂O₇. При цьому в продукті термолізу ще присутні триполіфосфати, які фіксуються аж до 790 °С:



Цю схему підтверджують також дані ІЧ спектроскопії. Встановлено, що для дифосфату аквоамінінікелю (II) — міді (II) — цинку Ni_{0,30}Cu_{1,20}Zn_{0,50}P₂O₇ · 3NH₃ · 2H₂O та продуктів його нагрівання аж до 355 °С в області 1430 см⁻¹ спостерігається смуга поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням координованої молекули аміаку, а при 1250 см⁻¹ — лише симетричним деформаційним коливанням NH₃. Остання фіксується як інтенсивна лінія лише до 160 °С, а для зразків, відібраних при 355 °С, в області 1200...1000 см⁻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 іони металів — аміак — дифосфатний аніон [14]. У всіх спектрах спостерігається наявність асиметричних коливань групи P—O—P у вигнутій конфігурації P₂O₇⁴⁻ в області 700...720 см⁻¹ [15].

За даними рентгенофазового аналізу, продукти нагрівання до 160...355 °С є рентгеноаморфними. Кінцевим продуктом термолізу (згідно з даними рентгенографії) є безводний кристалічний дифосфат Ni_{0,30}Cu_{1,20}Zn_{0,50}P₂O₇, отриманий вперше (при 790 °С). На основі даних повнопрофільного аналізу дифракційної картини встановлено його параметри та просторову групу C2/m. Сполука має моноклінний тип кристалічної решітки з параметрами елементарної комірки: a = 0,674(1) нм, b = 0,819(0) нм, c = 0,454(2) нм, β = 107,70°, V = 0,238(9) нм³, Z = 2 (табл. 2); він є ізоструктурним дифосфату міді (II) — цинку [15].

Таблиця 2. Рентгенографічні дані $\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{P}_2\text{O}_7$

Номер піка	h	k	l	2θ , град	d , нм	I/I_0 , %
1	1	1	0	17,561	0,504(6)	9
2	0	0	1	20,513	0,432(6)	15
3	-1	1	1	23,687	0,375(3)	5
4	-2	0	1	29,175	0,305(9)	100
5	0	2	1	30,099	0,296(7)	93
6	1	1	1	30,205	0,295(6)	48
7	2	2	0	35,552	0,252(3)	25
8	1	3	0	35,852	0,250(3)	23
9	0	0	2	41,723	0,216(3)	5
10	-3	1	1	42,497	0,212(6)	13
11	-2	0	2	42,740	0,211(4)	14
12	3	1	0	43,661	0,207(1)	8
13	1	3	1	43,833	0,206(4)	28
14	2	2	1	45,681	0,198(4)	11
15	-2	2	2	48,470	0,187(7)	23
16	-1	3	2	52,524	0,174(1)	9
17	-3	3	1	53,527	0,171(1)	15
18	3	3	0	54,509	0,168(2)	12
19	4	0	0	57,311	0,160(6)	7
20	2	0	2	58,106	0,158(6)	10
21	1	5	0	58,346	0,158(0)	8
22	-4	2	1	59,450	0,155(4)	8
23	1	3	2	59,644	0,154(9)	23
24	-4	0	2	60,492	0,152(9)	8
25	-1	5	1	60,847	0,152(1)	6
26	-3	3	2	61,216	0,151(3)	5
27	3	3	1	63,904	0,145(6)	9
28	1	5	1	64,175	0,145(0)	8

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено 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 $\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{1,2}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$.

1. *Неорганические фосфатные материалы* / Под. ред. Т. Каназава. – Киев: Наук. думка, 1998. – 298 с.
2. *Щерев Л. Н.* Фосфаты двухвалентных металлов. – Киев: Наук. думка, 1987. – 216 с.
3. *Констант З. А., Диндуне А. П.* Фосфаты двухвалентных металлов. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.
4. *Averbuch-Pouchot M. T., Durif A.* Topics in phosphate chemistry. – Singapore: World Scientific, 1996. – 404 p.
5. *Arum S.* Chemically bonded phosphate ceramics: Twenty-first Century Materials with Diverse Applications. – Amsterdam: Elsevier, 2004. – 304 p.
6. *Жуляк І. Д.* Акваамінодифосфати Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cd^{2+} : Автореф. дис. . . . канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2006. – 18 с.
7. *Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф.* Триполифосфаты и их применение. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
8. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. – Москва: Мир, 1979. – Т. 1. – 440 с.
9. *Пешкова В. М., Савостина В. М.* Аналитическая химия никеля. Сер. Аналитическая химия элементов. – Москва: Наука, 1966. – 199 с.
10. *Умланд Ф., Янсен А., Туриг Д., Вюни Г.* Комплексные соединения в аналитической химии: Теория и практика применения. – Москва: Мир, 1975. – 499 с.
11. *ГОСТ 20851-75.* Удобрения минеральные: Методы анализа. – Москва: Изд-во стандартов, 1986. – 76 с.
12. *Лоусон К.* Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1964. – 300 с.

13. Копилевич В. А., Жилык И. Д., Войтенко Л. В., Трачевский В. В. Гетерометалльные акваминодифосфаты // Журн. общ. химии. – 2006. – **76**, вып. 9. – С. 1445–1451.
14. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / Сост. Р. Я. Мельникова, В. В. Печковский, Е. Д. Дзюба, И. Е. Малашонок. – Москва: Наука, 1985. – 240 с.
15. El Maadi A., Boukharri A., Holt E., Flandrois S. Synthesis and characterization of $(\text{Zn}, \text{M})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$) // J. Alloys Compd. – 1994. – **205**. – P. 243–247.

Національний аграрний університет, Київ
Уманський державний аграрний університет
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 02.10.2008

V. A. Kopilevich, I. D. Zhilyak, L. V. Voytenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanyk**

Thermal transformations of heterometal aquoammine nickel (II) — copper (II) — zinc diphosphate

The thermal transformations of $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in a dynamic regime of heating are studied. Based on the combined analysis (chemical, IR spectroscopy, paper chromatography, X-ray) of the heated products, the schemes of thermal transformations are proposed.