

2. Зломанов В.П. Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений // Соросовский образовательный журнал. -2001.-№5.-С.29-35.
3. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов.-М.: Изд-во МГУ, 1974.-364 с.
4. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов: Учеб. пособие.-М.: Изд-во МГУ, 1985.-256 с.
5. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов.-М.: Изд-во МГУ, 1973.-203 с.
6. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічний механізм високотемпературних превращень на шпинелідних соединениях: Дис... д-ра хим наук / Ивано-Франковский ин-т нефти и газа.-Ивано-Франковск, 1994.-244 с.
7. Немий С.М. Квазіструктурний склад та точкові дефекти мінералів групи шпинелі: Дис... канд. геологічних наук / Львів-2000.-156 с.
8. Кристаллохімічні дослідження хромшпинелідів Білозерського синклінорія (Український щит) / Л.С.Галецький, С.М.Доброхотов, С.С.Лисняк та інші. // Мінералогічний журнал.-2000.-Т.22, №4.-С.139 - 142.
9. Адаменко О. М., Лисняк С. С., Немий С. М. Кристаллоквазіхімічні дослідження природних хромшпинелідів та їх перетворення при нагріванні // Доп. НАН України.-1999.-№ 5.-С. 150-153.
10. Лисняк С. С., Немий С. М., Романко П.Д. Кристаллоквазіхімічні дослідження природи шпинелідних дефектів-вакансій // Вопросы химии и химической технологии.-2000.-№1.-С.49-51.
11. Лисняк С. С. Кристаллоквазіхімімічна модель досліджень в химии твердого тела // Неорганические материалы.-1992.-Т.28, № 9.-С. 1913-1917.
12. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов.-М.:Мир.-1969.-654 с.
13. Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш. Ферриты. Строение, свойства, технология производства.-Л.: Энергия, 1968.-384 с.

Поступило до Редакції 10.02.2006 р.

***В.В. Абарбарчук, В.А. Копілевич, Л.М. Абарбарчук,
Національний аграрний університет, м. Київ***

УДК 546.185

ОДЕРЖАННЯ ОРТОФОСФАТУ КОБАЛЬТУ В УМОВАХ САМОВІЛЬНОПРОХОДЯЧИХ РЕАКЦІЙ

Відомо використання фосфатів кобальту як каталізаторів окиснення вуглеводнів, високоякісних пігментів та складових дермофосфатного декоративного покриття [1-3]. При цьому обмеженням для їх застосування є неоднорідність продуктів за складом та чистотою. Невисокий, застарілий рівень відомих технологій одержання подібних речовин, як з точки зору складу кінцевого продукту, так і належного його виходу, є явно недостатнім і спонукає до розробки нових способів одержання високочистих продуктів. Так, методи, що базуються на осадженні йонів кобальту фосфатами металів або амонію, нині мало використовуються на практиці через забруднення цільового продукту різними домішками; при цьому додаткове очищення є дорогим та неефективним прийомом [4]. При одержанні фосфату кобальту нейтралізацією кобальтвмісного компоненту (оксиду, гідроксиду, карбонату) фосфорною кислотою досі не визначені оптимальні умови одержання, за яких утворюється чисті продукти індивідуального складу [5]. Одночасно подібні методи синтезу фосфатів кобальту потребують великих затрат енергії і часу.

Вказані недоліки можна усунути, якщо синтез проводити за умов самовільнопроходячих реакцій (СПР), де взаємодія реагентів лімітується не дифузною стадією, а швидкопроходячим кінетичним етапом екзотермічної взаємодії між компонентами системи подібно до реакцій горіння. Специфіка СПР потребує наявності у вихідній реакційній суміші окисника і відновника (пального) для здійснення процесу в режимі горіння [6]. Тобто, метод СПР обмежується необхідністю підбору окисника і відновника реакції, які могли б утворювати хімічно чистий цільовий продукт, тоді як методи "мокрого" синтезу завжди будуть давати у складі основного продукту залишкові домішки реагентів та фосфатів різного ступеня заміщення.

В дослідженнях використано СПР, за допомогою якої можна достатньо ефективно керувати рядом факторів [6]:



Вихідними реагентами є з втрат кобальту кваліфікації «хч», P_2O_5 «хч» та крохмаль. Вихідні та проміжні сполуки, а також продукти синтезу аналізували хімічними методами на вміст P_2O_5 , CoO та H_2O . Крім того через задані інтервали температур (10° або 20°) проводився відбір газів, які утворюються при нагріванні, з наступним встановленням їх кількісного вмісту. Одночасно з аналізом газів проводився ІЧ-спектроскопічний та рентгенофазовий аналіз твердої фази.

Синтез фосфату кобальту здійснювали за такою послідовністю операцій. Наважки нітрату кобальту і оксиду фосфору(V), взятих у мольному співвідношенні $\text{CoO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 3:1$, та крохмалю розчиняли у теплій воді (температура $40\text{--}50^\circ\text{C}$). При цьому формується золь, який витримували при 50°C на протязі 120 годин до утворення гелю. Далі гель нагрівали до температури близько $200\text{--}240^\circ\text{C}$, за якої розпочиналася самовільнопроходяча реакція (СПР) з утворенням $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

В даному випадку одержання цільового продукту, способом, що поєднує самовільнопроходячий синтез за золь-гель технологією, слід використати як відновники речовини, які мають гелеутворюючі властивості, наприклад, агарозу або крохмаль. Вибір оптимального гелеутворюючого компонента зроблено на основі розрахунку питомої теплотворної здатності реакційних систем (q) та температури згорання реагентів (T) за участю агарози і крохмалю, де встановлено переваги останнього:



На рис.1 наведено загальну втрату маси та склад газоподібних продуктів, які утворюються під час нагріву реакційної гелеподібної суміші. Як можна побачити, склад утворених газоподібних продуктів відрізняється від наведених в стехіометричному рівнянні (1), що можна пояснити більш складним механізмом перетворень вихідних реагентів, ніж передбачалось нами. При цьому встановлено, що під час нагріву до 200°C розпочинається дещо сповільнена стадія окисно-відновної взаємодії вихідних реагентів, а після досягнення $220\text{--}230^\circ\text{C}$ - вибухоподібна реакція, внаслідок якої, утворюється середній фосфат кобальту.

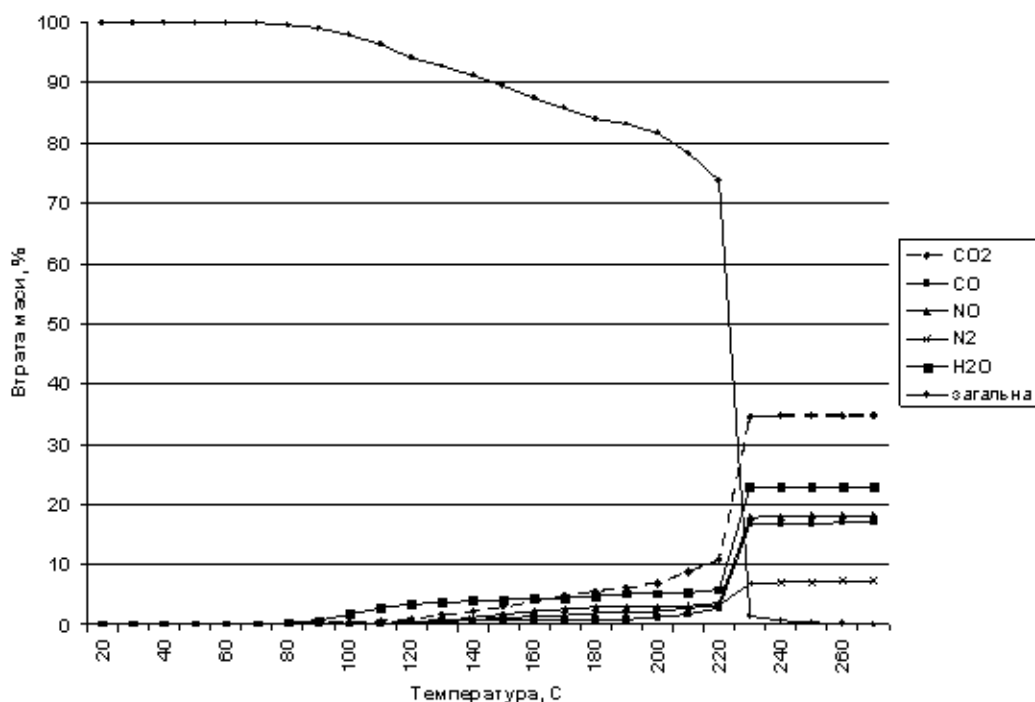


Рис. 1. Динаміка втрати маси вихідної шихти при синтезі $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ та зміни складу газів, які виділяються

Утворення ортофосфату кобальту в цих умовах підтверджується даними ІЧ-спектроскопії (табл. 1) та рентенофазового аналізу (табл. 2).

За даними ІЧ-спектроскопії при досягненні температури 240⁰С в продуктах термолізу повністю зникають коливання, що відносяться до вихідних сполук, а саме, валентні коливання $\nu(\text{NO})$ та $\nu(\text{CoON})$, які відповідають вихідному нітрату, $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{COH})$, які відповідають крохмалю, а також валентні коливання води $\nu(\text{H}_2\text{O})$, що свідчить про утворення безводного продукту.

Таблиця 1

Ідентифікація складу продуктів синтезу за наявністю смуг поглинання основних функціональних груп в ІЧ спектрах в залежності від температури.

Температура, ⁰ С	Наявність смуг поглинання відповідних функціональних груп					
	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CoOP})$	$\nu(\text{CoON})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{COH})$
20	Так	Ні	Так	Так	Так	Так
60	Так	Ні	Так	Так	Так	Так
100	Так	Так	Так	Так	Так	Так
140	Так	Так	Так	Так	Так	Так
180	Так	Так	Так	Так	Так	Так
200	Так	Так	Ні	Так	Так	Так
240	Ні	Так	Ні	Так	Ні	Ні
280	Ні	Так	Ні	Ні	Ні	Ні

При цьому, вже при температурі 100⁰С розпочинається утворення середнього фосфату кобальту ($\nu(\text{CoOP})$), формування структури якого за даними рентенофазового аналізу відбувається під час вибухоподібної стадії реакції, що розпочинається при 240⁰С (табл. 2).

Таблиця 2

Рентгенографічна ідентифікація продуктів при синтезі $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Температура, ⁰ С	d , нм та інтенсивність, %						
	7.87	6.69	3.19	2.95	2.70	2.52	2.42
20	-	-	-	-	-	-	-
60	-	-	-	-	-	-	-
100	-	-	-	-	-	-	-
140	-	Є	-	-	-	-	-
180	-	Є	-	-	-	Є	-
220	-	100	25	20	30	25	-
260	20	100	25	20	30	30	20
300	20	100	30	20	30	30	20
340	20	100	30	20	30	30	20
380	20	100	30	20	30	30	20
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	20	100	30	20	30	30	20

Рентгеноструктурне дослідження кристалів $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ виконано на дифрактометрі SIEMENS D-500 (MoK α -випромінювання) в лабораторії структурного аналізу інституту фізики твердого тіла Російської Академії наук. Первинна обробка здійснена за допомогою комплексу програм CCP-14 suite [7, 8]. Розшифровка і уточнення структури виконані з застосуванням програми ATOMS v.4.1.

Кристали кінцевого продукту синтезу належать до однієї фази $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, що має моноклінну сингонію, просторова група C 2/m. Параметри елементарної комірки наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Параметри кристалічної ґратки $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Параметри кристалічної ґратки	$a=10,085$, $b=13,390$ $c=4,671$, $\beta=104,96$
Кількість формульних одиниць	Z=2

Кількість атомних позицій на повну комірку	$P/U=26$
Розрахована густина, g/cm^3	$\rho=3,92$

Отже, за розробленою методикою синтезу можна одержувати кристалічний $Co_3(PO_4)_2$ індивідуального складу і високої чистоти.

РЕЗЮМЕ

На основі комплексних хімічних та фізико-хімічних досліджень встановлені умови одержання високочистого ортофосфату кобальту індивідуального складу за умов самовільнопроходячої реакції.

РЕЗЮМЕ

На основании комплексных химических и физико-химических исследований найдены условия получения высокочистого ортофосфата кобальта индивидуального состава в условиях самовольно протекающей реакции.

SUMMARY

On the basis of complex chemical and physical-chemical researches the conditions of reception of high purity cobalt orthophosphate at individual structure were found in conditions of autocratically passing reaction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Обрубов В.В., Щукин В.П., Авербух А.Я. Синтез фосфатов некоторых р- и d-элементов, их активность и восстанавливаемость в реакции окисления метана // Журн. прикл. химии. -1980. -Т.53, №2. -С. 256-260.
2. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. -Л.: Химия, 1974. -656 с.
3. Павлов О.Б. Фосфатное связующее и его применение в изобразительном искусстве // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. -1979. -Т.15, №6. -С. 985-988.
4. Щегров Л.Н., Печковский В.В., Ещенко Л.С. О процессе и продуктах дегидратации октагидрата трехзамещенного ортофосфата кобальта. - Узб. хим. журн., 1968, №6. -С.14-17.
5. Klement R., Haselbeck H. Saure und neutrale Phosphate und Arsenate einiger zweiwertiger Metalle. - Z. anorg. und allg. Chem., 1964. -334, H. ½. -S. 27-36.
6. Мержанов А.Г., Нерсесян М.Д. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных материалов // Ж. Всес. хим. о-ва им. Менделеева. -1990. -Т.35, Вып. 6. -С.700-707.
7. П.Е. Колосов, В.М. Вымятнин, В.П. Демкин Дистанционный мультимедиа-курс "Рентгеноструктурный анализ", Интеграция учебного процесса и фундаментальных исследований в университетах: инновационные стратегии и технологии: Материалы Всероссийской научно-практической конференции: В 2 т. / Под ред. А.С. Ревушкина. Томск: Томский государственный университет, 2000. -Т. 2. -С. 45-48.
8. Preparation, characterization and *ab initio* X-Ray powder diffraction study of $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$, Masciocchi N Corradi E. Sironi A. Moretti G. Minelli G. & Porta P. // J. Solid State Chem. -1997. -V. 331 -P. 252-262.

Поступило до Редакції 11.05.2006 р.

М.І. Янчук, Л.М. Іванець, О.В. Жеребчук
Тернопільський національний педагогічний
університет ім. Володимира Гнатюка

УДК 547.234.1:547.241:541.127/128

ВПЛИВ СТРУКТУРИ ГІДРАЗИДІВ О,О-ДІАРИЛТІОФОСФОРНИХ КИСЛОТ НА КАТАЛІТИЧНИЙ ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ ТІОСЕМИКАРБАЗИДІВ

Раніше нами здійснена кількісна оцінка каталітичної дії піридину при дослідженні кінетики реакцій гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенолізотіоціанатом в бензолі, що містить невеликі добавки піридину [1]. Було встановлено, що піридин є високоефективним каталізатором цієї системи. Відомо, що каталітична активність залежить як від структури реагентів і каталізатора, так і від властивостей середовища і температури реакції. Встановлення даних залежностей буде сприяти практичному підбору найбільш активних каталізаторів, з'ясуванню механізму каталізу.