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. Barabash [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. Caliandro, C. Cuocci[et al.] // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – Vol. 36, № 3. – P. 906–913.
20. hppt://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe
21. Жиляк І. Д. Синтез і термічні властивості гетерометального аквааміндифосфату $NiCuP_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 3{,}5H_2O$ / І. Д. Жиляк, 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. Жиляк І. Д. Гідратовані аміачні дифосфати міді(II)-цинку / І. Д. Жиляк, В. А. Копілевича, Л. В. Войтенко // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2004. – Вип. 11-12. – С.12-15.
23. Копилевич В.А. Синтез и термические превращения гидратированного аммиачного дифосфата меди(II) / В. А. Копилевич, Л. В. Войтенко, И. Д. Жиляк // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1769–1775.
24. Копилевич В. А., Жиляк И. Д., Войтенко Л. В., Трачевский В. В. Гетерометальные аквааминодифосфаты //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 аквоаміннікелю (II) – міді (II) – цинку / В. А. Копілевич, І. Д. Жиляк, 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. Жиляк, В. А. Копилевич // 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

Аквоамінодифосфати 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).

Важливим моментом при дослідженні дифосфатів є перевірка вмісту аніонної складової, для цього використано метод кількісної паперової хроматографії (на холоду, з застосуванням кислотного розчинника на основі ацетону та трихлороцтової кислоти) [18].

Таблиця 1

Визначення складу подвійного аквоамінодифосфату кобальту(II)-цинку

Задане мольне співвідношення CoO : ZnO	Компоненти продуктів					
	CoO	ZnO	P_2O_5		NH_3	H_2O
			PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$		
Вміст компонентів, %:						
3 : 1	28.82	10.43	36.39		5.04	19.47
			6.0	94.0		
1 : 1	19.52	21.16	37.14		7.08	15.61
			6.0	94.0		
1 : 3	9.79	31.89	37.08		10.19	11.17
			4.0	96.0		
Знайдено, %:						
3 : 1	28.77	10.41	36.33		5.05	19.44
1 : 1	18.69	21.15	36.88		7.02	15.48
1 : 3	9.77	31.85	37.03		10.16	11.18
Хімічна формула за речовинним складом:						
3 : 1	$Co_{1.5}Zn_{0.5}P_2O_7 \cdot 1.2NH_3 \cdot 4.2H_2O$					
1 : 1	$Co_{1.0}Zn_{1.0}P_2O_7 \cdot 1.6NH_3 \cdot 3.3H_2O$					
1 : 3	$Co_{0.5}Zn_{1.5}P_2O_7 \cdot 2.3NH_3 \cdot 2.4H_2O$					

Вміст кобальту(II) знаходили з β-нітрозо-α-нафтолом – фотометричним методом [19], цинку – методом інверсійної хронопотенціометрії на приладі М-ХА 1000-5 [20] сумарний вміст кобальту(II) і цинку – трилонометрично [21], фосфору – ваговим хінолін-молібденовим [22], аміаку – відгонкою під вакуумом на апараті Сєрєньєва [23, 24], загальний вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні впродовж 2 год. при 750 °С.

ІЧ спектри записували за допомогою спектрофотометра Specord 75-IR. Зразок для зйомки готували у вигляді спресованої з KBr таблетки, яка містила 0.2-0.3 мас. % досліджуваної речовини.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 (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. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фройгхта, виділяючи $K_{\alpha 1}$-компонент. Розрахунки параметрів комірки кристалічної решітки проводили за методикою [25].

Результати і їх обговорення

Слід зазначити, що у одержаних аквоамінодифосфатах кобальту(II)-цинку спостерігається, як і у подвійних монофосфатах нікелю(II)-цинку і кобальту(II)-цинку [26], близька до лінійної залежність між мольною часткою цинку у сполуці та кількостями аміаку, води та сумарною кількістю води та аміаку. Як слідує з даних, наведених на рис. 1. із зростанням вмісту Zn^{2+} у сполуках збільшується вміст аміаку і знижується – води та сумарної кількості води і аміаку. На нашу думку, ці закономірності дозволяють зробити припущення щодо природи утворених фосфатів як твердих розчинів заміщення. Збільшення вмісту цинку та відповідне зменшення вмісту кобальту(II) призводить до зміни насичення координаційної сфери йонів металів-комплексоутворювачів, так як для Co^{2+} більш характерне координаційне число 6, тоді як для цинку – 4. Підтвердженням цього є те, що для аквааміноортофосфатів нікелю(II)–кобальту(II) не відмічено лінійної залежності зміни вмісту аміаку чи води від мольної частки нікелю чи кобальту [26].

Наявність координованого катіонами Co^{2+} і Zn^{2+} аміаку у складі одержаних аквоамінофосфатів підтверджено даними ІЧ спектроскопії. У табл. 2 наведено характеристичні частоти смуг поглинання координованих молекул NH_3 на ІЧ спектрах синтезованих речовин і вказано на їх відсутність у вихідних $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ і $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

Таким чином, на ІЧ спектрі аквоамінодифосфату кобальту(II)-цинку спостерігаються смуги поглинання в інтервалі 1395…1340 $см^{-1}$, характерні для координованої молекули аміаку, які відсутні на ІЧ спектрах вихідних $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ і $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

Асиметричні і симетричні валентні коливання групи $P_2O_7^{4-}$ у області 1120…720 $см^{-1}$ доводять присутність дифосфатної групи і є наявними в ІЧ спектрах всіх досліджених сполук.

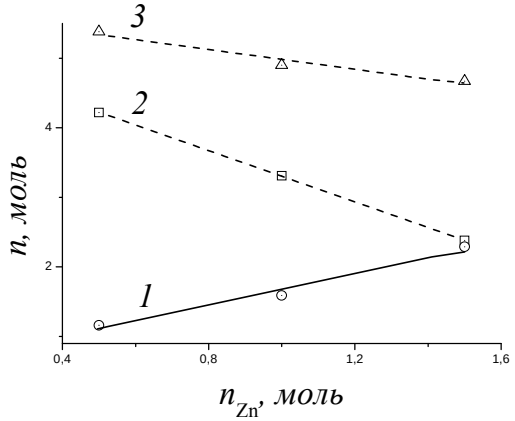

Рис. 1. Залежність вмісту NH_3 (1), H_2O (2) та їх сумарного вмісту (3) від частки цинку в складі подвійних аквоамінодифосфатів кобальту(II)-цинку

Результати рентгенофазового аналізу показали, що синтезовані сполуки загальної брутто-формули $Co_xZn_{2-x}P_2O_7 \cdot n(NH_3) \cdot m(H_2O)$, де x=0.5…1.5; n=1.2…2.3; m=2.4…4.2 – рентгеноаморфні. Слід зазначити, що описані в літературі індивідуальні гідратований аміачний дифосфат кобальту(II) [27] і цинку [27, 28] також рентгеноаморфні. Щодо подвійних гідратованих аміачних фосфатів у склад яких входять кобальт(II) або цинк, то вони у переважній більшості також – рентгеноаморфні [29-33], за виключенням твердих розчинів заміщення, до складу яких входятьCu^{2+} і Cd^{2+}. Можливо, це пов'язано з тим, що структура цих солей будується на основі індивідуальних кристалічних $Cu_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot (2.5\text{-}3)H_2O$ і $Cd_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 5H_2O$.

Таблиця 2

Частоти максимумів смуг поглинання NH_3 на ІЧ спектрах подвійних аквоамінодифосфатів кобальту(II)-цинку у порівнянні з вихідними $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ і $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$

Сполуки	Максимуми характеристичних смуг поглинання NH_3, $см^{-1}$	Віднесення
$Co_{1.5}Zn_{0.5}P_2O_7 \cdot 1.2NH_3 \cdot 4.2H_2O$	3410-3135 с.ш. 1395 сл. 1340 пл.	$\upsilon(H_2O), \upsilon_{as}(NH_3)$ $\delta_s(NH_3)$
$Co_{1.0}Zn_{1.0}P_2O_7 \cdot 1.6NH_3 \cdot 3.3H_2O$	3415-3140 с.ш. 1415 ср. 1355 сл.	$\upsilon(H_2O), \upsilon_{as}(NH_3)$ $\delta_s(NH_3)$
$Co_{0.5}Zn_{1.5}P_2O_7 \cdot 2.3NH_3 \cdot 2.4H_2O$	3405-3145 с.ш. 1410 ср. 1340 пл.	$\upsilon(H_2O), \upsilon_{as}(NH_3)$ $\delta_s(NH_3)$
$Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$	відсутні	-
$Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	відсутні	-

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

Таким чином, шляхом насичення твердих механічних сумішей в статичних умовах газоподібним аміаком одержано аквоамінодифосфати кобальту(II)-цинку, які є твердими розчинами заміщення. Методами хімічного аналізу та ІЧ спектроскопії встановлено склад та доведено наявність координованих молекул аміаку у цих сполуках. Склад аніонної компоненти підтверджено методом кількісної паперової хроматографії.

РЕЗЮМЕ

Вперше одержані у твердому стані гетерометальні аквоамінодифосфати кобальту(II)-цинку, що є твердими розчинами заміщення та досліджено їх фізико-хімічні властивості.

РЕЗЮМЕ

Впервые получены твердые гетерометаллические аквааммминодифосфаты кобальта(II)-цинка, которые являются твердыми растворами замещения и исследованы их физико-химические характеристики.

SUMMARY

The solid Cobalt(II)-Zink aquaammine diphosphates were obtained as a substitutional solid solution and their physico-chemical properties were examined.

ЛІТЕРАТУРА

1. Неорганические фосфтаные материалы / под ред. Т. Каназава. − К.: Наукова думка, 1998. – 298 с.
2. Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологи / Д. Корбридж. – М.: Мир, 1982. – 650 с.
3. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных метал лов / 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. Жданов Ю. Ф. Химия и технология полифосфатов / Ю. Ф. Жданов. – М.: Химия, 1979. – 240 с.
6. Копілевич В. А. Синтез та термічні перетворення індивідуальних і азотовмісних фосфатів марганцю(II), кобальту(II), міді(II), цинку: Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д–ра хім. наук: 05.17.01. – Київ, 1994. – 42 с.
7. Вплив обробки насіння цукрових буряків на його посівні якості / Л. І. Бублик, Л.М. Черв'якова, Т. П. Панченко [та ін.] // Карантин і захист рослин. – 2007. – № 7. – С. 14–16.
8. Комплексні азотовмісні фосфати і їх вплив на життєздатність і продуктивність корисних комах / В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, Т. Б. Аретинська [та ін.] // Біоресурси і природокористування. – 2010. – Т.2. – № 1–2. – С.34–39.
9. Пат. 33163 Україна, МПК A01 K 67/00. Спосіб вирощування дубового шовкопряда / В.О. Трокоз, Т.Б. Аретинська, В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук (Україна). – № u 2008 011813; Заявл. 12.02.2008; Опубл. 10.06.2008. Бюл. № 11. – 7 с.
10. Пат. 13102 Україна, МПК[7] C 01B 25/26. Кристалічний фосфат акваамінцинку як стимулятор росту кукурудзи і люпину білого та спосіб його одержання / В.А. Копілевич, Л.М. Щегров, Л.В. Войтенко та ін. (Україна). – № 4893653/SU; Заявл. 26.12.90; Опубл. 28.02.97, Бюл. № 1. – с. 5.
11. Bassett W. L. Studies of phosphates. IV. Pyrophosphates of some bivalent metals and their double salts, and solid solutions with sodium pyrophosphate / W. L. Bassett, J. B. Bedwell, J. B. Hutchinson // J. Chem. Soc. – 1936. – № 10. – P. 2883–2885.
12. Ammar I. A. Stoichiometry of the Co (II) pyrophosphate complexes by measurements / I. A. Ammar, A. Saad // Electrochim. Acta. – 1971. – № 16. – P. 383–389.
13. Кохановский В. В. Исследование взаимодействия дифосфата калия с азотнокислим кобальтом в водном растворе / В. В. Кохановский, Е. А. Продан // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, Вып. 3. – С. 761–765.
14. Селиванова Н. М. О влиянии pH раствора на реакцию цинка с пирофосфатом / Н. М. Селиванова, Н. Ю. Морозова, Г. А. Селиванова // Журн. неорган. химии. – 1978. – Т. 23, № 5. – С. 1206–1210.
15. Антрапцева Н. М. Визначення оптимальних умов одержання дифосфату цинку пентагідрату / Н. М. Антрапцева, А. А. Клюгвант // Вопросы химии и хим. техн. – 2004. – № 4. – С. 17–19.
16. Кохановский В. В. Исследование малорастворимых соединений в системе $K_4P_7O_7$–$Zn(NO_3)_2$–H_2O / В. В. Кохановский // Журн. неорг. химии. – 1995. – Т. 40, № 1. – С. 173–176.
17. Пат. 23976 Україна, МПК C01B 25/26. Подвійний аквааміноортофосфат нікелю(II)–цинку / В. А. Копілевич, Н. М. Прокопчук, Л. В. Войтенко (Україна). – № U 2006 06385; Заявл. 08.06.2006; Опубл. 15.11.2006, Бюл. № 11. – 6 с.
18. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
19. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. Сер. Аналитическая химия элементов / И. В. Пятницкий. – М.: Наука, 1965. – 260 с.
20. Інверсійно–хронопотенціометричне визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища: Наук.–метод. розробка для студентів та фахівців, які спеціалізуються з питань екології агропромислового комплексу / О. І. Карнаухов, О. М. Полумбрик, А. Т. Безніс [та ін.]. – К.: УДУХТ, 1997. – 90 с.
21. Пршибл Р. Комплексоны в химическом анализе / Р. Пршибл. – М. – Л., ГХИ, 1960. – 280 с.
22. 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.
23. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия: в 2–х книгах / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Кн. 2. – С. 481–846.
24. Агрохімічний аналіз / М. М. Городній, В. А. Копілевич, А. Г. Сердюк [та ін.] –К.: Вища школа, 1995. – 319 с.
25. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti / M. V. Karpets, Y. V. Milman, O. M. Barabash [et al.] // Intermetallics. – 2003. – N. 11. – P. 241 – 249.
26. Прокопчук Н. М. Синтез і фізико–хімічні властивості аквааміноортофосфатів нікелю(II) – цинку, нікелю(II) – кобальту(II) і кобальту(II) – цинку / Н. М. Прокопчук, В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко // Наук. записки Терноп. нац. пед. ун-ту ім. В. Гнатюка Серія: Хімія. – 2007. – № 11. – С. 14–17.
27. Копілевич В. А. Тверді гідратовані аміачні дифосфати Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} / В. А. Копілевич, І. Д. Жиляк, Л. В. Войтенко //Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 6. – С. 30–33.
28. Жиляк І. Д. До питання синтезу гідратованого аміачного дифосфату цинку $Zn_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$ / І. Д. Жиляк, В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко //Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2004. – Вип. 8. – С.47–51.
29. Жиляк І.Д. Акваамінодифосфати Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} та Cd^{2+}: дис. …канд. хім. наук: 02.00.01 / Жиляк Іван Дмитрович. – Київ, 2006. – 203 с.
30. Копилевич В. А. Синтез и термические превращения гидратированного аммиачного дифосфата меди(II)–цинка / В. А. Копилевич, И. Д. Жиляк, Л. В. Войтенко // Журн. прикл. химии. – 2005.– Т. 78, Вып. 12. – С. 1950–1953.
31. Копілевич В. А. Термічні перетворення гідратованого аміачного дифосфату кобальту (II) – міді (II) / В. А. Копілевич, І. Д. Жиляк, Л. В. Войтенко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 99 – 102.
32. Синтез і термічні перетворення подвійного акваамінодифосфату цинку–кадмію / Д. А. Савченко, В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко [та ін.] // Вопросы химии и химической технологи, 2011. – № 6. – С. 155–158.
33. Жиляк І. Д. Гідратовані аміачні дифосфати міді(II)–цинку / І. Д. Жиляк, В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2004. – Вип. 11–12. – С. 12–15.

Поступило до редакції 05.06.2012 р.