Тернопільський національний
педагогічний університет
імені Володимира Гнатюка

Наукові ЗАПИСКИ

Серія: хімія

Випуск 21

Тернопіль - 2014

ББК 24
Н 34

Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: хімія. – 2014. – № 21 – 48 с.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ
Б. Д. Грищук – доктор хімічних наук, професор (головний редактор)
Я. Г. Бальон – доктор хімічних наук, професор
В. С. Броварець – доктор хімічних наук, професор
М. І. Короткіх – доктор хімічних наук, професор
В. П. Новіков – доктор хімічних наук, професор
М. Д. Обушак – доктор хімічних наук, професор
В. І. Станінець – доктор хімічних наук, професор
Я. Ю. Тевтуль – доктор хімічних наук, професор
О. П. Швайка – доктор хімічних наук, професор
В. С. Барановський – кандидат хімічних наук, доцент (відповідальний секретар)

Друкується за рішенням вченої ради Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка від 21.05.2014 року (протокол № 10)

ББК 24
Н 34

© Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка

І. Д. Жиляк[1], В. А. Копілевич[2], Л. В. Войтенко[2], Т. Г. Жиляк[2], В. М. Світовий[1], Н. М. Прокопчук[2], Д. А. Савченко[2]
[1]Уманський національний університет садівництва, м.Умань, Черкаської області
[2]Національний університет біоресурсів і природокористування, м.Київ

УДК 546.47:543.226

ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГІДРАТОВАНОГО АКВААМІНОДИФОСФАТУ КОБАЛЬТУ (II)

Термічна обробка кристалогідратів фосфатів двовалентних металів дозволяє отримати безводні фосфати шляхом зневоднення [1]. Відомо, що безводні фосфати кобальту одержані методом повного зневоднення та проміжні продукти термолізу, знаходять широке практичне застосування і є основою виробництва каталізаторів [2], інгібіторів корозії [3, 4], пігментів, термочутливих фарб [5] та ін.

Особливої уваги заслуговують питання вивчення термічної стійкості і поведінки акваамінодифосфатів в процесі нагрівання, оскільки це доповнює відомості про особливості їх будови.

Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічних властивостей та послідовності термічних перетворень акваамінодифосфату кобальту в умовах динамічного нагрівання.

Експериментальна частина

Акваамінодифосфат кобальту(II) одержували шляхом насичення газоподібним аміаком в статичних умовах гідратованого дифосфату кобальту $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$[6].

Наважку $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ (3,0 мас. ч.) поміщають на чашці Петрі (d = 95 мм) тонким шаром 1-3 мм в ексикатор, на дні якого знаходиться суміш, що складається з розтертих солей NH_4Cl і KOH в масовому співвідношенні 1 : 1. Наважку витримують в атмосфері аміаку протягом 96 год. при 15-25 °С. Далі чашку витягують з ексикатора і витримують на повітрі до постійної маси. Внаслідок здійсненого таким чином синтезу одержують полідисперсну речовину фіолетового кольору. Аніонний склад продукту становить, % (відн. P_2O_5): $P_2O_7^{4-}$ - 93.8; PO_4^{3-} - 6.2 (вихідний дифосфат містить PO_4^{3-}3.4%).

Для синтезованого $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$:

розраховано, %: CoO – 36.11; P_2O_5 – 34.21; NH_3 – 12.31; H_2O – 17.37;

знайдено, %: CoO – 35.67; P_2O_5 – 33.74; NH_3 – 12.20; H_2O – 17.57.

Вміст Co^{2+} визначали трилонометрично [7], P_2O_5 – ваговим методом [8], аміак – відгонкою на апараті Сєрєньєва [8], вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні протягом двох годин при 750°С. Аніонний склад продуктів синтезу аналізували методом кількісної паперової хроматографії [9].

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН–УМ1, використовуючи монохроматичне CuK_α-випромінювання. В якості монохроматора 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-Фойгхта, виділяючи $K\alpha_1$ – компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної решітки твердих дифосфатів, індиціювання рентгенограм та фазовий аналіз здійснювали за програмами для PC AT/XT, розробленими на основі методик [10, 11]. Для одержаних в процесі термолізу нових речовин, уточнення параметрів елементарних комірок і розрахунки структурних параметрів досліджуваних зразків проводили методом повнопрофільного аналізу Рітвельда [12] з використанням параметрів ізоструктурних речовин, описаних в літературі, за програмою PowderCell 2.4 [13].

Спектри інфрачервоного поглинання зразків записували в області 4000 – 400 $см^{-1}$ за допомогою спектрофотометра Specord–75IR. Зразки для зйомок готували у вигляді таблеток на основі KBr, де концентрація досліджуваної речовини складала 0.3 – 0.5% мас.

Комплексний термічний аналіз синтезованих продуктів здійснювали за допомогою дериватографу Q – 1500 D. Термічний аналіз здійснювали у динамічному режимі нагрівання. Наважки речовин та режими проведення термічного аналізу будуть конкретизовані нижче при розгляді відповідних експериментів.

Обговорення результатів

Результати рентгенофазового аналізу показали, що вихідний $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ - в цілому рентгеноаморфний з одним чітко вираженим максимумом відбиття при 2Θ=6.5° і широкої смуги з

максимумом при 2Θ=19 – 20°. Ця дифрактограма відповідає наведеній в літературі [14]. Встановлен що синтезований на його основі гідратований аміачний дифосфат кобальту(II) тако рентгеноаморфний (рис. 1). Максимуми відбиття для $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ – нечітко виражені при 2Θ 7.0; 11.0; 19–21°, що спричинене пропорційними відстанями в молекулах сполук при подальшом формуванні кристалічної структури.

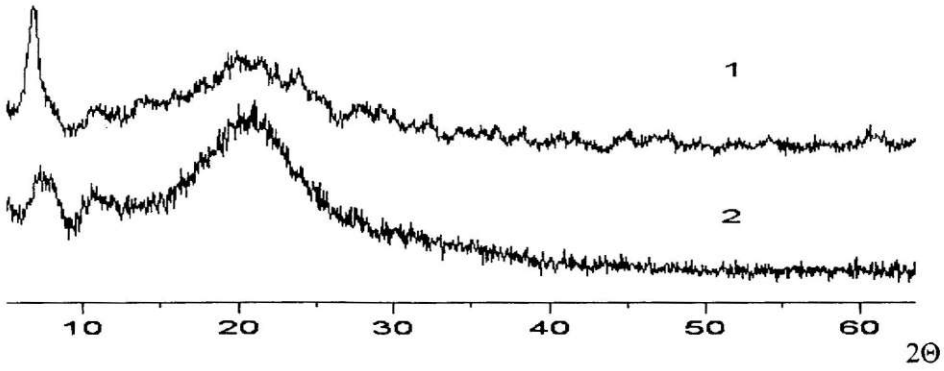

Рис.1. Рентгенограми: 1- $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$; 2- $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$

Нагрівання зразків у динамічному режимі здійснювали зі швидкістю підвищення температу печі 2.5 град·хв$^{-1}$ в платинових циліндричних тиглях з кришкою. Наважка вихідної речовини складає 0.600 г.

Термоліз вивчено в інтервалі 20-600 °С (рис. 2.). За даними ДТА і ДТГ, процес розкла супроводжується рядом ендотермічних ефектів з мінімумами при 130, 300, 385, 415 і 440 °С. ділянці кривої ДТГ в діапазоні 420-480 °С спостерігаються два екзотермічні ефекти з максимума при 435 і 450 °С. Причому, судячи за формою кривих ДТА, ДТГ і ТГ, ці ефекти співпадають ендотермічними процесами, які супроводжуються втратою маси зразку. Завершення втрати ма спостерігається при 450 °С, про що свідчить відсутність змін на кривій ТГ вище цієї температури.

Процес втрати маси складається з трьох основних етапів: 1 – 75-155 °С, 2 – 225-305 °С, 3 – 4(450 °С. За даними хімічного аналізу продуктів нагрівання $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ (рис. 2, криві 2, встановлено, що на першій стадії розкладу в інтервалі 75-130 °С видаляється тільки вода. Цю стад процесу можна описати схемою:

$$[Co_2(NH_3)_3(H_2O)_3P_2O_7] \cdot H_2O \xrightarrow{75\text{-}130\,^{\circ}C} H_2O + [Co_2(NH_3)_3(H_2O)_3P_2O_7].$$

Далі, за даними хроматографії (табл. 1), в зразку, відібраному при 155 °С, частка йону P(зростає до 39.0% загального вмісту P_2O_5, а йону $P_2O_7^{4-}$ - зменшується до 61.0%.

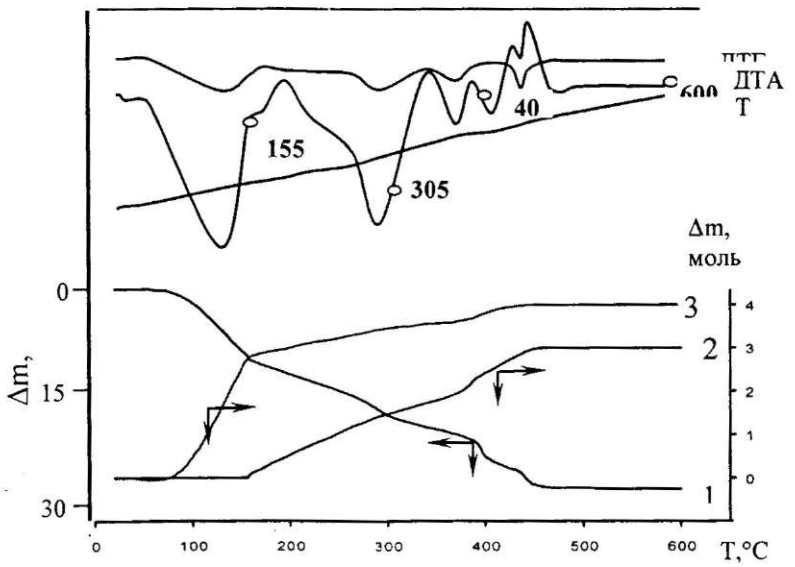

Рис. 2. Криві нагрівання $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ та відповідні величини втрати маси зразку ТГ (1) втрати NH_3 (2) і H_2O (3) в процесі термолізу (на кривій ДТА позначені точки одержання зразк для досліджень)

Таблиця 1

Зміни аніонного і хімічного складу $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ в процесі нагрівання

Температура одержання зразку, °С	Брутто-склад продуктів термолізу за даними хімічного аналізу	Відносний розподіл за олігоформами, % P_2O_5 (відн.)					Кількість моль H_2O і NH_3, видалених з вихідної речовини	
		PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$	$P_3O_{10}^{5-}$	$P_4O_{13}^{6-}$	$P_5O_{16}^{7-}$	NH_3	H_2O
Початковий	$2,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot 3,0NH_3 \cdot 4,0H_2O$	6.2	93.8	-	-	-	0	0
155	$2,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot 3,0NH_3 \cdot 1,3H_2O$	39.0	61.0	-	-	-	0	2.7
305	$2,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot 1,5NH_3 \cdot 0,53H_2O$	87.8	8.9	3.3	-	-	1.5	3.5
400	$2,0CoO \cdot P_2O_5 \cdot 0,56NH_3 \cdot 0,19H_2O$	12.5	66.5	18.5	2.5	сліди	2.4	3.8
600	$2,0CoO \cdot P_2O_5$	7.6	92.4	сліди	сліди	-	3.0	4.0

В інтервалі 155-305°С відбувається практично повна деструкція дифосфатного аніону до монофосфату, за рахунок процесу внутрішньомолекулярного гідролізу зв'язку Р–О–Р. Ця стадія супроводжується видаленням майже половини води із координаційної сфери кобальту і 1.5 моль аміаку із 3, що відображається схемою:

$$[Co_2(NH_3)_3(H_2O)_3P_2O_7] \xrightarrow{155\text{-}305\,^{o}C} 2{,}5H_2O + 1{,}5NH_3 + [Co\text{–}(NH_3)_{1,5}\cdots OPO_3] + [Co\text{–}(OH_2)_{0,5}\cdots OPO_3].$$

При подальшому підвищенні температури одночасно відбуваються кілька процесів: поліконденсація монофосфатного аніону та диспропорціонування поліфосфатних йонів, що супроводжується видаленням із зразку ще 1 моль аміаку і приблизно 0.3 моль води. Ці перетворення з урахуванням даних хроматографічного аналізу складу аніонної компоненти (табл. 1) можна описати наступними схемами:

$$[Co\text{–}(NH_3)_{1,5}\cdots OPO_3] + [Co\text{–}(OH_2)_{0,5}\cdots OPO_3] \xrightarrow{305\text{-}400\,^{o}C}$$
$$\rightarrow [Co_2(NH_3)_{0,5}(H_2O)_{0,2}(P_2O_7)_{0,67}(PO_4)_{0,25}(P_3O_{10})_{0,12}(P_4O_{13})_{0,013}];$$
$$2P_2O_7^{4-} \xrightarrow{305\text{-}400\,^{o}C} PO_4^{3-} + P_3O_{10}^{5-};$$
$$3P_3O_{10}^{5-} \xrightarrow{305\text{-}400\,^{o}C} PO_4^{3-} + 2P_4O_{13}^{6-};$$
$$2P_3O_{10}^{5-} \xrightarrow{305\text{-}400\,^{o}C} PO_4^{3-} + P_5O_{16}^{7-}.$$

Екзотермічний ефект при 450°С співпадає з видаленням залишків NH_3, H_2O і спрощенням поліфосфатних аніонів з утворенням безводного $Co_2P_2O_7$:

$$[Co_2(NH_3)_{0,5}(H_2O)_{0,2}(P_2O_7)_{0,67}(PO_4)_{0,25}(P_3O_{10})_{0,12}(P_4O_{13})_{0,013}] \xrightarrow{420\text{-}500\,^{o}C} Co_2P_2O_7 + 0{,}5NH_3 + 0{,}2H_2O.$$

На рис. 3 наведені ІЧ спектри $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ і продуктів його нагрівання. Віднесення смуг поглинання проведено на основі порівняльного аналізу ІЧ спектрів ряду моно- та дифосфатів і аміакатів перехідних металів. Згідно даних ІЧ спектроскопічного аналізу продуктів нагрівання $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$, в області 1450 $см^{-1}$ спостерігається смуга поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням координованої молекули аміаку, яка утворює стійкий водневий зв'язок з дифосфатним аніоном з можливим перерозподілом електронної густини по всьому ланцюгу атомів; смуга зникає лише з повним видаленням аміаку. При 1325 $см^{-1}$ спостерігали смугу поглинання, яка відноситься лише до симетричних деформаційних коливань NH_3 і фіксується аж до 305 °С. Зміщення смуг в області 1100–1000 $см^{-1}$ у складі продуктів, відібраних при температурі 155-305 °С, відповідає коливанням групи PO_4^{3-}, і це є наслідком гідролізу та термодеструкції дифосфатного аніону. В області температур 400-600 °С відбувається зворотній процес утворення зв'язку Р—О—Р, що підтверджується зміщенням максимумів поглинання від 1000 до 1100 $см^{-1}$, та появою смуги поглинання в області 700 $см^{-1}$, яка відповідає асиметричним коливанням групи Р-О-Р. ІЧ спектр продукту, одержаного при 600 °С, відповідає безводному дифосфату кобальту $Co_2P_2O_7$[15].

На основі рентгенометричних даних (рис. 4) встановлено, що вихідна рентгеноаморфна структура $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ зазнає суттєвих змін при нагріванні. При 305°С спостерігається утворення кристалічної складової на фоні аморфної фази. При подальшому підвищенні температури до 400 °С відбувається аморфізація кристалічної складової внаслідок поліконденсації монофосфату та диспропорціонування поліфосфатів.

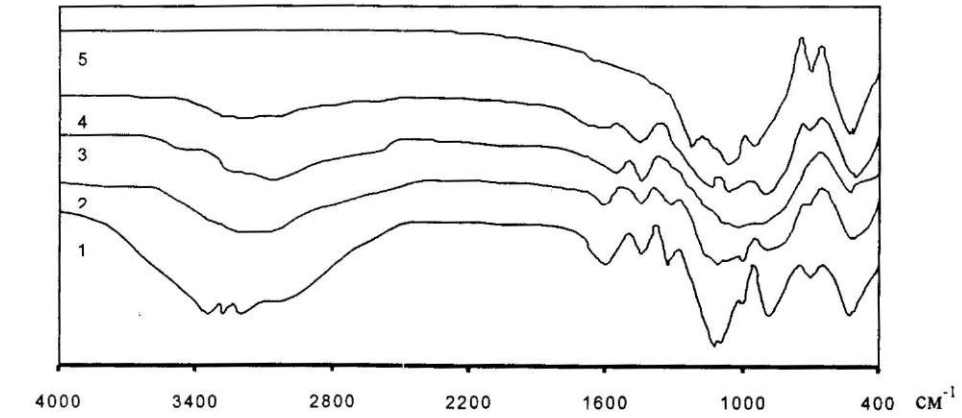

Рис.3. ІЧ спектри вихідного $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ і продуктів його нагрівання до температур: 155 °С (2), 305 °С (3), 405 °С (4) і 600 °С (5)

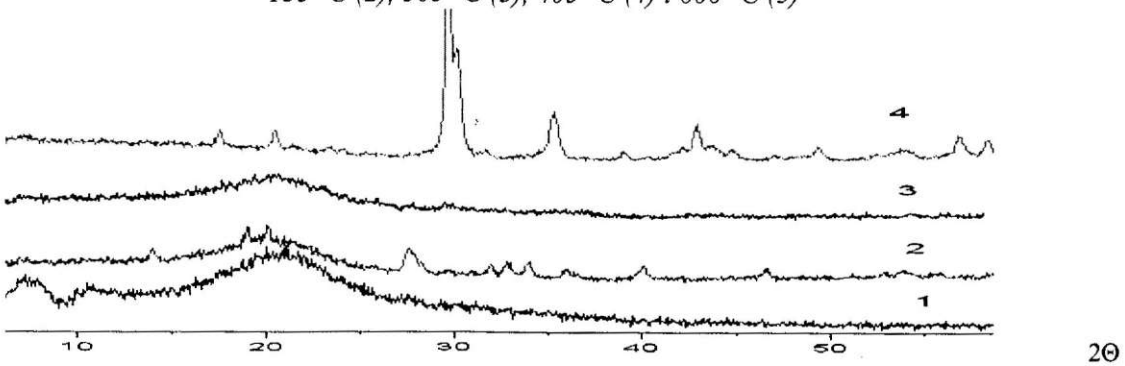

Рис. 4. Дифрактограми вихідного $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ і продуктів його нагрівання до температур: 305 (2), 405 (3) і 600 °С (4)

Наступні зміни структури є наслідком практично повного видалення води. Кінцевим продуктом термолізу (згідно даних рентгенографії) є безводний кристалічний дифосфат кобальту, який утворюється при 600 °С.

Порядок видалення води і аміаку з речовини пояснюється різною силою зв'язків молекул H_2O і NH_3 з йонами d-металів і формуванням водневих зв'язків в ланцюжку катіон-ліганд-фосфат-аніон з усередненням електронної густини.

На основі даних повнопрофільного аналізу дифракційної картини безводного дифосфату кобальту встановлено його просторову групу $P2_1/c$, яка має моноклинний тип кристалічної решітки з параметрами елементарної комірки: a = 6.997(1) Å, b = 8.351(1) Å, c = 9.033(1) Å, β = 113.80°, V = 483.0Å^3 (рис. 4), що відповідає відомим структурним даним для $Co_2P_2O_7$ [16].

Таким чином, досліджено термічні перетворення твердого акваамінодифосфату $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ та запропоновані схеми його перетворень при нагріванні в діапазоні 20-600°С.

РЕЗЮМЕ

Вивчені термічні перетворення $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ у динамічному режимі нагрівання. На основі результатів комплексу аналізів (хімічного, ІЧ спектроскопічного, паперової хроматографії і рентгенофазового) продуктів нагрівання запропоновано схеми термічних перетворень гідратованого акваамінодифосфату кобальту (II).

РЕЗЮММЕ

Изучены термические превращения $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ в динамическом режиме нагревания. На основе результатов комплекса анализов (химического, ИК спектроскопического, бумажной хроматографии и рентгенофазового) продуктов нагревания предложены схемы термических превращений гидратированного аммиачного дифосфата кобальта (II).

SUMMARY

The thermal transformations of $Co_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 4H_2O$ in dynamic regime of heating were studied. On the basis of complex analyses (chemical, IR spectroscopy, paper chromatography, X-ray diffraction) of heated products it was proposed the schemes of thermal transformations of Hydrated Amine Diphosphate of Cobalt (II).

ЛІТЕРАТУРА

1. Glaum R. Neue Untersuchungen an wasserfeiien Phosphaten der Übergangsmetalle. Gießen / R. Glaum.: Justus – Liebig – Universität, 1999. - P. 217.
2. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов / Л. Н. Щегров. – К.: Наукова думка, 1987. – 216 с.
3. Константт 3. А. Фосфаты двухвалентных металлов / 3. А. Константт, А. П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.
4. Averbuch-Pouchot M. T. Topics in phosphate chemistry / M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif. – World Scientific: 1996. – 404 p.
5. Arum S. Wogh Chemically bonded phosphate ceramics: Twenty-first Century Materials with Diwerse Applications / S. Arum. – Elsevier: 2004. – 304 p.
6. Патент на винахід № 77631 С2, України, С01В 25/26. Кристалічний гідратований аміачний дифосфат кобальту (II) та спосіб його одержання /В. А. Копілевич, І. Д. Жиляк, Л. В. Войтенко (Україна); заявник і патентотримач Національний університет біоресурсів і природокористування. Заявл. 06.08.2004; Опубл. 15.12.2006. Бюл. № 12.
7. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. Сер. Аналитическая химия элементов / В. М. Пятницкий И. В. – М.: Наука, 1965. – 260 с.
8. 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.
9. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
10. 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.
11. Щехтман В.Ш., Диланян Р.А. Введение в рентгеновскую кристаллографию. – Черногорловка (Моск. Обл.): Изд-во ИПХ РАН, 2002. – 144 с.
12. 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. – V. 36, № 3. – P. 906–913.
13. hppt://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe
14. Кохановский В. В. Исследование взаимодействия дифосфата калия с азотнокислим кобальтом в водном растворе / В. В. Кохановский, Е. А. Продан // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т.33. – Вып. 3. – С. 761 – 765.
15. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В. В. Печковского. - М.: Наука, 1990. – 244 с.
16. The magnetic structure of cobalt diphosphate $Co_2P_2O_7$ / J. B. Forsyth, C. Wilkinson, S. Paster [et al.] // Ref. Journ. of Physics. – 1989. – №1. – P.169–178.

Поступило до редакції 05.06.2014 р.

А. Г. Ахметшин, З. І. Янів
Тернопільський національний педагогічний університет ім. Володимира Гнатюка

УДК 543.257.1/2:543.3+ 65.012.2.001.5

ЧОТИРИФАКТОРНЕ ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ ПРИ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ФЕРУМУ(II) РОЗЧИНОМ КУПРУМ(II) СУЛЬФАТУ

Раніше в роботі [1] було визначено параметри оптимізації, чинники впливу, центр плану для кожного чинника та величину кроків їх зміни при проведенні запланованого експерименту. В даній роботі проведено аналіз одержаних результатів і зроблена оцінка способів такого аналізу. З цією метою використовували порівняння кривих титрування зразків за зовнішнім виглядом, рівнянь регресії, коефіцієнти в яких були розраховані згідно [2], і графічних способів, що були використані нами в роботі [3]. Одна із задач, що була поставлена, передбачала теоретичне обґрунтування оптимальних умов даного визначення на базі результатів експерименту комбінацією розрахункових і графічних способів їх обробки.

Повний факторний експеримент здійснювали за даними таблиці роботи [1] на потенціометричній установці, схема якої представлена в цій самій роботі. Для приготування розчинів використовували реагенти марки х.ч. або ч.д.а. Використане обладнання:вольтметр універсальний В7 – 21 А; платиновий електрод (індикаторний); хлорсрібний електрод (електрод порівняння); йонометр