

Тернопільський національний  
педагогічний університет  
імені Володимира Гнатюка

*Наукові*  
**ЗАПИСКИ**  
*Серія:*  
*хімія*

**Випуск 20**

Тернопіль - 2013

ББК 24  
Н 34

Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: хімія. – 2013. – № 20 – 42 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 23.04.2013 року (протокол № 9)*

**ББК 24  
Н 34**

© Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка

І. Д. Жил'як, В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, Д. А. Савченко,  
Н. М. Прокопчук, В. М. Світловий, Т. Г. Бабій

Уманський національний університет садівництва

Національний університет біоресурсів і природокористування, м. Київ

УДК 546.47:543.226

## СИНТЕЗ ТА ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЬНОГО АКВААМІНОДИФОСФАТУ НІКЕЛЮ(II)-КУПРУМУ(II)-ЦИНКУ

Дослідження умов одержання та термічної стійкості гетерометальних гідратованих фосфатів перехідних металів (Ni, Cu, Zn), дає можливість одержувати матеріали з унікальними властивостями: термостійких пігментів, люмінофорів та каталізаторів для органічного синтезу [1-6]. Значний науковий інтерес становлять гетерометальні фосфати перехідних металів, що містять координований до йону металу аміак [7], які можуть проявляти біологічно активні властивості як стимулятори росту рослин [8].

Метою даної роботи є вивчення умов одержання, фізико-хімічних властивостей та послідовності термічних перетворень гетерометального акваамінодифосфату нікелю(II)-купруму(II)-цинку в умовах динамічного нагрівання.

### Експериментальна частина

Гетерометальний акваамінодифосфат нікелю(II)-купруму(II) – цинку одержували методом висолювання з водно-аміачних розчинів дифосфатів ацетоном [9]. Як вихідні реагенти використовували гомогенізовану механічну суміш дифосфатів нікелю, купруму і цинку, синтезованих згідно [10, 11, 12], в заданому мольному співвідношенні, концентрований водний аміак (23÷25% мас.). Синтез проводили в такій послідовності. Механічну суміш дифосфатів нікелю, купруму та цинку із заданим мольним співвідношенням Ni:Cu:Zn розчиняли в концентрованому водному аміаку. Одержаний розчин вливали в ацетон. При цьому утворювалась донна фаза – масляниста рідина інтенсивно синього кольору. Маточний розчин відділяли, донну фазу витримували на повітрі при 15-25°C до повного затверднення і досягнення постійної маси. В результаті синтезу одержували полідисперсний порошок синього кольору. Умови синтезу і склад одержаних речовин наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Умови одержання акваамінодифосфату нікелю(II) – купруму(II) – цинку

| № п/п | Мольне співвідношення Ni : Cu : Zn у вихідній суміші | Аніонний склад, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (відн.) |   | Кількість фаз у складі твердого продукту за даними рентгенофазового аналізу | Склад продуктів висолування (без урахування домішки *моноформи PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , що міститься у вихідних Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O та Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O) |
|-------|--|---|---|---|--|
|       |  | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                           | P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> |   |  |
| 1     | 0.65:0.80:0.55                                       | 8.0   | 92.0  | -   | Ni <sub>0.67</sub> Cu <sub>0.80</sub> Zn <sub>0.55</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3NH <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (рентгеноаморфний)   |
| 2     | 0.50:1.00:0.50                                       | 8.0   | 92.0  | -   | Ni <sub>0.50</sub> Cu <sub>1.00</sub> Zn <sub>0.50</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3NH <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O (рентгеноаморфний)   |
| 3     | 0.30:1.20:0.50                                       | 4.8   | 95.2  | 1   | Ni <sub>0.30</sub> Cu <sub>1.20</sub> Zn <sub>0.50</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3NH <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O  |
| 4     | 0.40:1.20:0.40                                       | 5.0   | 95.0  | 1   | Ni <sub>0.40</sub> Cu <sub>1.20</sub> Zn <sub>0.40</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3NH <sub>3</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O  |
| 5     | 0.50:1.20:0.30                                       | 5.2   | 94.8  | 1   | Ni <sub>0.50</sub> Cu <sub>1.20</sub> Zn <sub>0.30</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3NH <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O  |

\*/ вихідні дифосфати нікелю, міді та цинку містять 4.0 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (відн.) домішки моноформи PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

Для синтезованого Ni<sub>0.30</sub>Cu<sub>1.20</sub>Zn<sub>0.50</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3NH<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O:

знайдено (%): NiO – 5.68; CuO – 24.63; ZnO – 10.54; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 35.98; NH<sub>3</sub> – 13.28; H<sub>2</sub>O – 9.89;

розраховано (%): NiO – 5.78; CuO – 24.62; ZnO – 10.50; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 36.62; NH<sub>3</sub> – 13.18; H<sub>2</sub>O – 9.30.

Аніонний склад продукту становив, % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – (відн.): P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> – 95.2; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> – 4.8.

Хімічний склад визначали: Cu<sup>2+</sup> – йодометрично, Ni<sup>2+</sup> – ваговим методом з диметилглюксимом [13], а цинк визначали за різницею загальної концентрації катіонів (трилонометрично [14]) та вмістом Ni<sup>2+</sup> і Cu<sup>2+</sup>, гравіметрії [15] – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, відгонкою на апараті Сереньєва [14] – NH<sub>3</sub>. Вміст води встановлювали за різницею втрати маси при нагріванні впродовж 2 год. при 750°C та вмістом аміаку. Аніонний склад продуктів синтезу аналізували методом кількісної паперової хроматографії [16].

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне CuK<sub>α</sub>-випромінювання. Як монохроматор використовувався монокристал графіту.

встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів  $2\theta$  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 РС АТ/ХТ, розробленими на основі методик [17, 18]. Для одержаних в процесі термолізу нових речовин, уточнення параметрів елементарних комірок і розрахунки структурних параметрів досліджуваних зразків проводили методом повнопрофільного аналізу Рітвельда [19] з використанням параметрів ізоструктурних речовин, описаних в літературі, за програмою PowderCell 2.4 [20].

Спектри інфрачервоного поглинання зразків записували в області 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  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. Спектри ЕПР реєстрували при 20°C на спектрометрі Radiopan SE / X – 2543 на частоті 9.3–9.6 ГГц. Параметри спектрів визначали за лініями СТС стандартних зразків  $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ .

Комплексний термічний аналіз проводили з використанням дериватографа Q-1500D. Термогравіметричні дослідження з динамічним режимом підвищення температури виконано в інтервалі від 20 до 790°C у платинових циліндричних тиглях з кришкою; наважка  $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  складала 0.300 – 0.350 г. Кінцеві і всі проміжні продукти розкладу одержані при швидкості нагрівання зразків 5 град·хв.<sup>-1</sup>. Послідовність перетворень при нагріванні оцінювали на основі даних хімічного аналізу продуктів термічного аналізу та паперової хроматографії [16].

#### Обговорення результатів

На основі результатів рентгенофазового аналізу (рис. 1) встановлений тип кристалічної решітки та розраховані параметри елементарної комірки вихідного акваамінодифосфату купруму(II)-цинку-нікелю (II), який кристалізується у ромбічній сингонії з параметрами елементарної комірки  $a=8.542(1)$  Å,  $b=15.655(1)$  Å,  $c=18.819(1)$  Å,  $V=2516.6$  Å<sup>3</sup> (табл. 2); цей тип решітки відрізняється від індивідуальних акваамінодифосфатів купруму(II), цинку і нікелю(II) (рис. 1) та подвійних  $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [21, 22, 23].

Спектри електронного парамагнітного резонансу  $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представляють собою суперпозиції ліній з параметрами  $g_{\parallel}=2.366$ ,  $g_{\perp}=2.051$ ,  $g_{\text{эф.}}=2.126$  і  $g_{\text{эф.}}=1.680$ ,  $g_{\text{эф.}}=2.155$ ,  $\Delta H=52$  (mT),  $\Delta H=63$  (mT). Дані результати можуть вказувати на формування в структурі трьох типів парамагнітних центрів – статистично розподілених пар Cu-Zn, Cu-Ni і Cu-Cu. Симетричні лінії відповідають існуванню в кристалічній ґратці йонів  $\text{Cu}^{2+}$ , що беруть участь в обмінних взаємодіях з іншими парамагнітними йонами (у тому числі і  $\text{Ni}^{2+}$  у високоспіновому стані). Величина  $g_{\text{эф.}}$ , як показує порівняння з параметрами комплексів  $\text{Cu}^{2+}$  з однорідним і різним донорним оточенням (в даному випадку донорами є атоми кисню і нітрогену), вказує на формування у вузлах ґраток різнолігандних координаційних сполук з йон-молекулярними і йон-йонними зв'язками  $\text{M}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{2+} - \text{NH}_3$ ,  $\text{M}^{2+} - \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  [24-26].

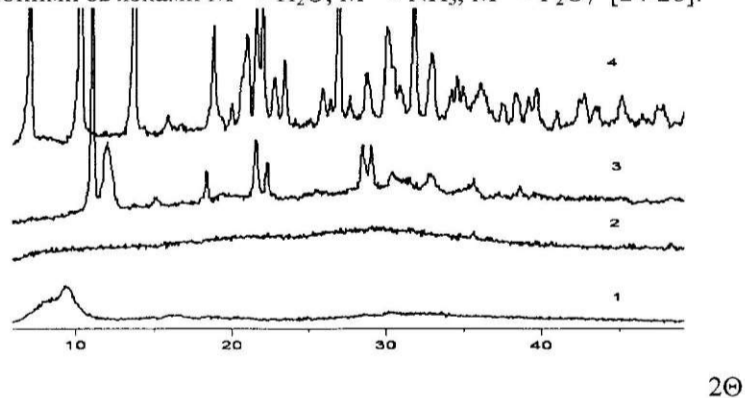


Рис. 1. Дифрактограми акваамінодифосфатів:  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (4) та  $\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.30}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3).

За даними термічного аналізу (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, судячи за кривою ДТА, ендотермічними ефектами з мінімумами при 100, 115, 200, 260 і 400 °С. При 480 °С спостерігається максимум екзотермічного ефекту, який накладається на ендотермічний.

Процес втрати маси складається з трьох основних етапів: 1 – 80 – 160 °С, 2 – 160 – 355 °С, 3 – 355 – 500 °С. За даними хімічного аналізу продуктів нагрівання  $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис.1, криві 2, 3) встановлено, що на першій стадії розкладу в інтервалі 70-170 °С видаляється одночасно аміак і вода. При цьому, за даними хроматографії (табл. 3) в зразку, відібраному при 160 °С, частка йону  $\text{PO}_4^{3-}$  зростає до

28.0% від загального вмісту P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а йону P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> - зменшується до 72.0%. Отже, на цьому етапі відбувається часткова деструкція дифосфатного аніону.

Таблиця 2

**Рентгенограма Cu<sub>1.20</sub>Zn<sub>0.50</sub>Ni<sub>0.30</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3NH<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O**

| № піку | d експ., Å | h k l | d розрахов., Å | I, % |
|--------|------------|-------|----------------|------|
| 1      | 7.991      | 0 1 2 | 8.064          | 100  |
| 2      | 7.470      | 1 1 0 | 7.498          | 24   |
| 3      | 7.250      | 0 2 1 | 7.227          | 20   |
| 4      | 5.848      | 1 1 2 | 5.864          | 5    |
| 5      | 4.820      | 1 1 3 | 4.811          | 12   |
| 6      | 4.115      | 2 1 0 | 4.120          | 23   |
| 7      | 3.989      | 1 1 4 | 3.985          | 14   |
| 8      | 3.129      | 0 5 0 | 3.131          | 18   |
| 9      | 3.073      | 0 1 6 | 3.075          | 17   |
| 10     | 2.933      | 1 5 0 | 2.939          | 8    |
| 11     | 2.834      | 1 4 4 | 2.837          | 5    |
| 12     | 2.726      | 3 0 2 | 2.725          | 8    |
| 13     | 2.700      | 2 3 4 | 2.704          | 5    |
| 14     | 2.516      | 0 6 2 | 2.514          | 7    |
| 15     | 2.328      | 0 1 8 | 2.326          | 6    |
| 16     | 1.594      | 2 7 7 | 1.594          | 5    |

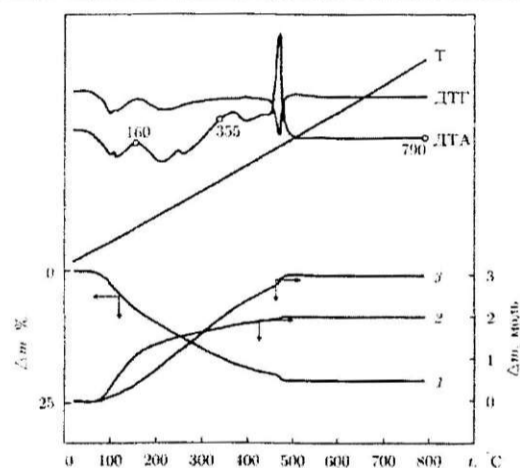
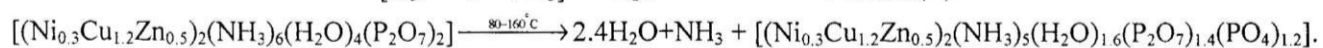
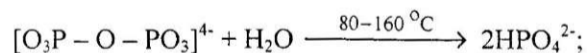
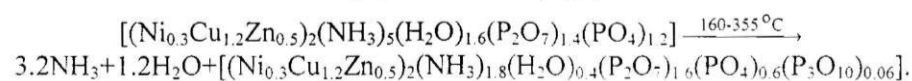
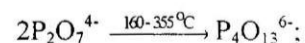
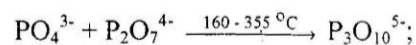


Рис. 2. Термогравіметричні криві Ni<sub>0.30</sub>Cu<sub>1.20</sub>Zn<sub>0.50</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3NH<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O та відповідні величини втрати маси зразку ТГ (1), H<sub>2</sub>O (2) і NH<sub>3</sub> (3) в процесі динамічного нагріву зі швидкістю 5 град·хв<sup>-1</sup> (на кривій ДТА позначені точки одержання зразків для досліджень)

Результати хімічного аналізу продуктів свідчать про те, що на початковій стадії термолізу видаляється одночасно приблизно 0.5 моль аміаку і 1.2 моль води на 1 моль вихідної речовини. Цей процес можна представити такими схемами:



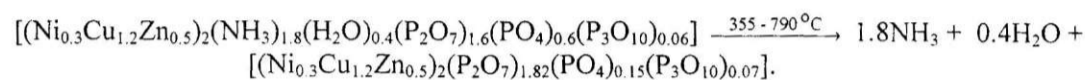
При подальшому підвищенні температури в інтервалі 160-355 °C відбувається перетворення монофосфат- і дифосфат-йонів на триполіфосфатні йони, що супроводжується видаленням ще 1.6 моль аміаку і 0.6 моль води. При цьому, за даними хроматографії, аніонний склад продуктів термолізу при 300-390 °C становив 13.6 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у вигляді PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 82.0 % - у вигляді P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> і 4.4 % - у вигляді P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup>. Такий розподіл P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> по олігоформах з врахуванням відомих уявлень [3, 4] про процеси термічних перетворень гідратованих фосфатів можна представити наступними схемами термолізу: 2HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  $\xrightarrow{160-355^\circ C}$  P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> + H<sub>2</sub>O;



Зміни складу  $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в процесі нагрівання

| Температура одержання зразку, °С | Брутто-склад продуктів термолізу за даними хімічного аналізу  | Відносний розподіл за олігоформами, % $\text{P}_2\text{O}_5$ (відн.) |                             |                                |                                | Кількість моль $\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NH}_3$ , видалених з вихідної речовини |                      |
|----------------------------------|---|--|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|----------------------|
|                                  |   | $\text{PO}_4^{3-}$   | $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ | $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ | $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ | $\text{NH}_3$   | $\text{H}_2\text{O}$ |
| 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                    |
| 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                  |

Екзотермічний ефект при  $480^\circ\text{C}$  співпадає з видаленням залишків  $\text{NH}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}$  і утворенням безводного  $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{1.2}\text{Zn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ . При цьому в продукті термолізу ще наявні триполіфосфати, які фіксуються аж до  $790^\circ\text{C}$ :



Таблиця 4

Рентгенографічні дані  $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7$ 

| № піку | h k l  | $2\theta$ , градуси | d, Å   | I/I <sub>0</sub> , % |
|--------|--------|---------------------|--------|----------------------|
| 1.     | 1 1 0  | 17.561              | 5.0462 | 9                    |
| 2.     | 0 0 1  | 20.513              | 4.3262 | 15                   |
| 3.     | -1 1 1 | 23.687              | 3.7531 | 5                    |
| 4.     | -2 0 1 | 29.175              | 3.0585 | 100                  |
| 5.     | 0 2 1  | 30.099              | 2.9666 | 93                   |
| 6.     | 1 1 1  | 30.205              | 2.9564 | 48                   |
| 7.     | 2 2 0  | 35.552              | 2.5231 | 25                   |
| 8.     | 1 3 0  | 35.852              | 2.5026 | 23                   |
| 9.     | 0 0 2  | 41.723              | 2.1631 | 5                    |
| 10.    | -3 1 1 | 42.497              | 2.1255 | 13                   |
| 11.    | -2 0 2 | 42.740              | 2.1139 | 14                   |
| 12.    | 3 1 0  | 43.661              | 2.0714 | 8                    |
| 13.    | 1 3 1  | 43.833              | 2.0637 | 28                   |
| 14.    | 2 2 1  | 45.681              | 1.9844 | 11                   |
| 15.    | -2 2 2 | 48.470              | 1.8765 | 23                   |
| 16.    | -1 3 2 | 52.524              | 1.7408 | 9                    |
| 17.    | -3 3 1 | 53.527              | 1.7106 | 15                   |
| 18.    | 3 3 0  | 54.509              | 1.6820 | 12                   |
| 19.    | 4 0 0  | 57.311              | 1.6063 | 7                    |
| 20.    | 2 0 2  | 58.106              | 1.5862 | 10                   |
| 21.    | 1 5 0  | 58.346              | 1.5802 | 8                    |
| 22.    | -4 2 1 | 59.450              | 1.5535 | 8                    |
| 23.    | 1 3 2  | 59.644              | 1.5489 | 23                   |
| 24.    | -4 0 2 | 60.492              | 1.5292 | 8                    |
| 25.    | -1 5 1 | 60.847              | 1.5212 | 6                    |
| 26.    | -3 3 2 | 61.216              | 1.5128 | 5                    |
| 27.    | 3 3 1  | 63.904              | 1.4555 | 9                    |
| 28.    | 1 5 1  | 64.175              | 1.4501 | 8                    |

Цю схему підтверджують також дані ІЧ спектроскопії. Встановлено, що для гідратованого аміачного дифосфату  $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та продуктів його нагрівання аж до  $355^\circ\text{C}$  в області  $1430\text{ cm}^{-1}$  спостерігається смуга поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням координованої молекули аміаку, а при  $1250\text{ cm}^{-1}$  - лише симетричним деформаційним коливанням  $\text{NH}_3$ . Остання фіксується як інтенсивна лінія лише до  $160^\circ\text{C}$ , а для зразків, відібраних при  $355^\circ\text{C}$ , в області  $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  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 йони металів-аміак-дифосфатний аніон [27,28]. У всіх спектрах спостерігається наявність асиметричних коливань групи  $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$  у вигнутій конфігурації  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  в області  $700\text{--}720\text{ cm}^{-1}$  [29].

## НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

За даними рентгенофазового аналізу одержані продукти випалу при 160-355 °С рентгеноаморфні. Кінцевим продуктом термолізу (згідно даних рентгенографії) є безводний кристалічний дифосфат  $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7$ , який одержаний вперше (при 790 °С). На основі даних повнопрофільного аналізу дифракційної картини встановлено його параметри та просторову групу  $C 2/m$ ; речовина має моноклінний тип кристалічної решітки з параметрами елементарної комірки:  $a = 6.741(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.190(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.542(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.70^\circ$ ,  $V = 238.89 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$  (табл. 4); він ізоструктурний дифосфату міді-цинку [30].

Таким чином, внаслідок виконаних досліджень встановлені умови одержання та 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  $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{1.2}\text{Zn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ .

### РЕЗЮМЕ

Досліджено умови одержання та фізико-хімічних властивості гетерометального акваамінодифосфату нікелю(II)-купруму(II)-цинку  $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та вивчені термічні перетворення у динамічному режимі нагрівання. На основі результатів комплексу аналізів (хімічного, ЕПР, ІЧ спектроскопії, паперової хроматографії і рентгенофазового) продуктів нагрівання запропоновано схеми термічних перетворень акваамінодифосфату нікелю(II)-купруму(II)-цинку.

### РЕЗЮМЕ

Исследованы условия получения и физико-химические свойства гетерометального аквааминодифосфата никеля-меди-цинка  $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и изучены термические превращения в динамическом режиме нагревания. На основе результатов комплекса анализов (химического, ЕПР, ИК спектроскопического, бумажной хроматографии и рентгенофазового) продуктов нагревания предложены схемы термических превращений гидратированного аммиачного дифосфата никеля-меди(II)-цинка.

### SUMMARY

Synthesis and characterization of Compounds with composition mixed-metallic  $\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{1.20}\text{Zn}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were isolated. The composition was studied by the methods of chemical, paper chromatography, X-ray analyses and IR, ESR spectroscopy. The order of thermal transformations was established using method of thermal analysis. The general schemes of thermolysis are compiled. Structure and crystalline characteristics of dehydrated diphosphates prepared in the first time were determined by the Ritveld method.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Glaum R. Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle. Gießen / R. Glaum.: Justus – Liebig – Universität, 1999. - P. 217.
2. Калинин А. А. Исследование связи каталитической активности фосфатных катализаторов с условиями их приготовления / А. А. Калинин, Г. В. Кабанова, И. П. Кириллов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1965. – Т. 8, № 1. – С. 88–93.
3. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов / 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. Averbuch-Pouchot M. T. Topics in phosphate chemistry / M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif. – World Scientific: 1996. – 404 p.
6. Arum S. Wogh Chemically bonded phosphate ceramics: Twenty-first Century Materials with Diwerse Applications / S. Arum. – Elsevier: 2004. – 304 p.
7. Zhiljak I. D.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  aquaammine diphosphates / I. D. Zhiljak, V. A. Kopilevich, L. V. Voitenko, D. A. Savchenko, N. M. Prokochuk // XIX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. – Volgograd. – 2011. – Vol. 2. – P. 658.
8. Копилевич В. А. Биологическая активность координационных соединений аквааминофосфатов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  / В. А. Копилевич, Л. В. Войтенко, И. Д. Жиляк [и др.] // Тезисы докладов XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Одесса. – 2007. – С. 454.
9. Декларційний патент № 6090 України, С01В 25/26. Твердий гідратований потрійний аміачний пірофосфат міді (II) – цинку – нікелю (II) / Копілевич, І. Д. Жиляк, Л. В. Войтенко (Україна); заявник і патентотримач Національний університет біоресурсів і природокористування. - № 20040907508; Заявл. 14.09.2004; Опубл. 15.04.2005. Бюл. № 4.
10. Лавров А. В. Влияние pH на взаимодействие ионов никеля с пирофосфатом калия / А. В. Лавров, Т. А. Быканова, Ю. М. Кесслер // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т.12, № 3. – С. 491-494.
11. Кохановский В. В. Взаимодействие водных растворов пирофосфатов калия и азотнокислой меди / В. В. Кохановский, З. Н. Земцова // Весці АН Беларускай ССР. – 1981. – № 5. – С. 5–9.
12. Кохановский В. В. Исследование малорастворимых соединений в системе  $\text{K}_4\text{P}_7\text{O}_{17} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  / В. В. Кохановский // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, №1. – С. 173–176.
13. Пешкова В. М. Аналитическая химия никеля. Сер. Аналитическая химия элементов / В. М. Пешкова, В. М. Савостина. – М.: Наука, 1966. – 199 с.
14. Комплексные соединения в аналитической химии (Теория и практика применения) /Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – Москва: Мир. – 1975. – 499 с.
15. 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.

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. Жилияк І. Д. Синтез і термічні властивості гетерометального акваамінодифосфату  $NiCuP_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 3,5H_2O$  / І. Д. Жилияк, 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. Жилияк І. Д. Гідратовані аміачні дифосфати міді(II)-цинку / І. Д. Жилияк, В. А. Копілевича, Л. В. Войтенко // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. – 2004. – Вип. 11-12. – С.12-15.
23. Копілевич В.А. Синтез и термические превращения гидратированного аммиачного дифосфата меди(II) / В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, І. Д. Жилияк // *Журн. неорган. химии*. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1769–1775.
24. Копілевич В. А., Жилияк І. Д., Войтенко Л. В., Трачевский В. В. Гетерометальные акваамінодифосфаты // *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 акваамінонікелю (II) – міді (II) – цинку / В. А. Копілевич, І. Д. Жилияк, 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, І. Д. Жилияк, В. А. Копілевич // *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

Акваамінодифосфати 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 K на повітрі до досягнення постійної маси [17].

Формули синтезованих речовин встановлено за їхнім хімічним складом (табл. 1).