



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81592 (13) C2
(51) МПК (2006)
C01G 51/00
C01G 53/00
C01B 25/42 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПОДВІЙНА СІЛЬ АКВААМІНОПІРОФOSFATУ НІКЕЛЮ(II)-КОБАЛЬТУ(II) ТА СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ

1

(21) а200702750

(22) 15.03.2007

(24) 10.01.2008

(72) КОПІЛЕВИЧ ВОЛОДИМИР АБРАМОВИЧ, UA,
ЖИЛЯК ІВАН ДМИТРОВИЧ, UA, ВОЙТЕНКО
ЛАРИСА ВЛАДИСЛАВІВНА, UA

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,
UA

(56) UA 77631 C2, 15.12.2006
UA 6383 U, 16.05.2005

UA 56492 A, 15.05.2003

(57) 1. Подвійна сіль акваамінопірофосфату
нікелю(II)-кобальту(II) у твердому стані,
індивідуального складу, загальної формули Ni_xCo_4

2

$x(P_2O_7)_2 \cdot n(NH_3) \cdot m(H_2O)$, де $x = 1,0 \div 3,0$; $n = 2,0 \div 6,0$; $m = 8,0 \div 10,0$.

2. Спосіб одержання подвійної солі акваамінопірофосфату нікелю(II)-кобальту(II) як сполуки координаційної будови, який відрізняється тим, що її одержують на основі механічної суміші гідратованих пірофосфатів нікелю(II) і кобальту(II), взятих відповідно до мольних співвідношень $NiO:CoO$ від 3:1 до 1:3, і для заданого співвідношення між вмістом Ni^{2+} і Co^{2+} механічну суміш насичують газоподібним аміаком при температурі 15-25 °C протягом 24-48 годин.

Винахід відноситься до нових хімічних сполук координаційної будови, а саме подвійної солі нікелю(II) і кобальту(II) з аміаком та пірофосфатним іоном у твердому стані загальної формули $Ni_xCo_4 \cdot x(P_2O_7)_2 \cdot n(NH_3) \cdot m(H_2O)$, де $x=1,0 \div 3,0$; $n=2,0 \div 6,0$; $m=8,0 \div 10,0$.

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до винаходу, що передбачається, є кристалічний гідратований аміачний дифосфат кобальту(II) складу $Co_2P_2O_7 \cdot n(NH_3) \cdot m(H_2O)$, де; $n=3 \div 5$; $m=3 \div 5$, одержаний шляхом насичення твердого гідратованого дифосфату кобальту(II) газоподібним аміаком при температурі 15-25°C протягом 24-96 діб в герметичній камері, а далі продукт витримували при 15...25°C на повітрі до постійної маси [Пат. 77631 C2, МПК C01 B 25/42 /Кристалічний гідратований аміачний дифосфат кобальту(II) та спосіб його одержання. Бюл. №12, 15.12.06].

Недоліком прототипу стосовно об'єкту, що заявляється, є неможливість одержання подвійної солі акваамінопірофосфату нікелю(II)-кобальту(II) за вказаною процедурою внаслідок ряду причин: наявність у складі речовини-аналогу лише одного двовалентного металу Со; недостатні умови для одержання індивідуальної сполуки, яка

відноситься одночасно до подвійних солей за складом катіонів, пірофосфатних солей - за складом аніону та координаційних солей - за будовою комплексного катіону.

Винаходом ставиться завдання одержати у твердому стані подвійну сіль акваамінопірофосфату нікелю(II)-кобальту(II), у якій можна регулювати співвідношення вмісту $Ni^{2+} : Co^{2+}$ в межах від 3 : 1 до 1 : 3 (моль:моль).

Поставлене винаходом завдання досягається тим, що подвійна сіль акваамінопірофосфату нікелю(II)-кобальту(II), загальної формули $Ni_xCo_4 \cdot x(P_2O_7)_2 \cdot n(NH_3) \cdot m(H_2O)$, де $x=1,0 \div 3,0$; $n=2,0 \div 6,0$; $m=8,0 \div 10,0$, як сполука координаційної будови, одержана на основі механічної суміші гідратованих пірофосфатів нікелю(II) і кобальту(II), взятих відповідно до мольних співвідношень $NiO:CoO$ від 3:1 до 1:3, а для заданого співвідношення між вмістом Ni^{2+} і Co^{2+} механічну суміш насичують газоподібним аміаком при температурі 15...25°C протягом 24...48 годин.

Синтез виконують у такому порядку. Наважки пірофосфатів нікелю, кобальту взятих відповідно до мольних співвідношень $NiO:CoO = 3,0 : 1,0$; $1,0 : 1,0$; $1,0 : 3,0$ протягом 24...48 годин витримують в атмосфері газоподібного аміаку в герметичній камері до повного розчинення суміші, а далі

(13) C2

(11) 81592

(19) UA

одержаний продукт витримують при температурі 15-7-25°C на повітрі до повного тверднення та постійної маси. У залежності від співвідношення Ni : Co в продуктах одержують полідисперсні речовини сірого або темно-фіолетового кольорів.

Приклад 1. Наважки пірофосфату нікелю (36,6% NiO) масою 2,07г та пірофосфату кобальту (37,7% CoO) масою 2,02 г (NiO:CoO=1:1) перемішують разом і переносять на чашку Петрі (d = 95мм) тонким шаром 1-3мм. Далі чашку поміщають в ексикатор, на дні якого знаходиться суміш, що складається з розтертих солей NH₄Cl і NaOH в масовому співвідношенні 1:1, і щільно закривають кришкою. Механічну суміш витримують в атмосфері аміаку протягом 24 годин при 15-25°C до повного її розчинення. Далі чашку виймають з ексикатора і витримують на повітрі до постійної маси. Внаслідок здійсненого таким чином синтезу одержують полідисперсну речовину сірого кольору, яка за хімічним складом відповідає брутто-формулі NiO·CoO·P₂O₅·1,0NH₃·5,0H₂O, молекулярна формула речовини Ni_{2,0}Co_{2,0}(P₂O₇)_{2,0}·2,0NH₃·10,0H₂O.

Приклад 2. Наважки пірофосфату нікелю (36,6% NiO) масою 3,06г та пірофосфату кобальту (37,7% CoO) масою 1,0г (NiO:CoO=3:1) перемішують разом і переносять на чашку Петрі (d = 95мм) тонким шаром 1-3мм. Далі чашку поміщають в ексикатор, на дні якого знаходиться суміш, що складається з розтертих солей NH₄Cl і NaOH в масовому співвідношенні 1:1, і щільно закривають кришкою. Механічну суміш витримують в атмосфері аміаку протягом 48 годин при 15-25°C до повного її розчинення. Далі чашку виймають з ексикатора і витримують на повітрі до постійної маси. Внаслідок здійсненого таким чином синтезу одержують полідисперсну речовину світло-сірого кольору, яка за хімічним складом відповідає брутто-формулі 1,50NiO·0,50CoO·P₂O₅·3,0NH₃·3,2H₂O, молекулярна формула речовини Ni_{3,0}Co_{1,0}(P₂O₇)_{2,0}·6,0NH₃·6,4H₂O.

Приклад 3. Наважки пірофосфату нікелю (36,6% NiO) масою 1,03г та пірофосфату кобальту (37,7% CoO) масою 3,0г (NiO:CoO=1:3) перемішують разом і переносять на чашку Петрі (d = 95мм) тонким шаром 1-3 мм. Далі чашку поміщають в ексикатор, на дні якого знаходиться суміш, що складається з розтертих солей NH₄Cl і NaOH в масовому співвідношенні 1:1, і щільно закривають кришкою. Механічну суміш витримують в атмосфері аміаку протягом 48 годин при 15-25°C до повного її розчинення. Далі чашку виймають з ексикатора і витримують на повітрі до постійної маси. Внаслідок здійсненого таким чином синтезу одержують полідисперсну речовину темно-фіолетового кольору, яка за хімічним складом відповідає брутто-формулі 0,50NiO·1,50CoO·P₂O₅·3,0NH₃·4,0H₂O, молекулярна формула речовини Ni_{1,0}Co_{3,0}(P₂O₇)_{2,0}·6,0NH₃·8,0H₂O.

Загальна формула синтезованої речовини встановлена за її хімічним складом (табл. 1). За даними рентгенофазового аналізу всі синтезовані за таких умов сполуки акваамінопірофосфату

нікелю(II)-кобальту(II) у твердому стані індивідуального складу загальної формули Ni_xCo_{4-x}(P₂O₇)₂·n(NH₃)·m(H₂O) - рентгеноаморфні.

Таблиця

Визначення хімічної формули подвійного акваамінопірофосфату нікелю(II) кобальту(II)

Показники складу	Компоненти продуктів					NH ₃	H ₂ O
	NiO	CoO	P ₂ O ₅				
			PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻			
Вміст компонентів, %:							
продукт за прикладом 1	18,47	18,48	35,94		4,30	22,80	
			7,0	93,0			
продукт за прикладом 2	28,40	9,24	35,50		12,80	14,06	
			8,2	91,8			
продукт за прикладом 3	9,00	27,04	34,15		12,30	17,34	
			8,0	92,0			
Брутто-формула речовини за компонентним складом:							
продукт за прикладом 1	NiO·CoO·P ₂ O ₅ ·1,0NH ₃ ·5,0H ₂ O						
продукт за прикладом 2	1,50NiO·0,50CoO·P ₂ O ₅ ·3,0NH ₃ ·3,2H ₂ O						
продукт за прикладом 3	0,50NiO·1,50CoO·P ₂ O ₅ ·3,0NH ₃ ·4,0H ₂ O						
Хімічна формула за речовинним складом:							
продукт за прикладом 1	Ni _{2,0} Co _{2,0} (P ₂ O ₇) _{2,0} ·2,0NH ₃ ·10,0H ₂ O						
продукт за прикладом 2	Ni _{3,0} Co _{1,0} (P ₂ O ₇) _{2,0} ·6,0NH ₃ ·6,4H ₂ O						
продукт за прикладом 3	Ni _{1,0} Co _{3,0} (P ₂ O ₇) _{2,0} ·6,0NH ₃ ·8,0H ₂ O						

В одержаних за прикладом 1-3 сполуках наявність координованого катіонами Ni²⁺ і Co²⁺ аміаку підтверджено даними ІЧ спектроскопії. У табл. 2 наведені характеристичні частоти смуг поглинання координованих молекул NH₃ на ІЧ спектрах продуктів і вказано на їх відсутність у вихідних Ni₂P₂O₇·6H₂O, Co₂P₂O₇·6H₂O. Таким чином, на ІЧ спектрі подвійної солі акваамінопірофосфату нікелю(II)-кобальту(II) спостерігаються смуги поглинання в інтервалі 1430 - 1250см⁻¹, характерні для координованої молекули аміаку, які відсутні на ІЧ спектрах вихідних Ni₂P₂O₇·6H₂O, Co₂P₂O₇·6H₂O, що співпадає також із даними щодо складу речовин, одержаними за результатами їх хімічного аналізу. Асиметричні і симетричні валентні коливання групи P₂O₇⁴⁻ у області 1125-600см⁻¹ доводять присутність пірофосфатної групи і є наявними в ІЧ спектрах всіх досліджених сполук.

Таблиця 2.

Частоти максимумів смуг поглинання NH_3 на ІЧ спектрах подвійних аквамінопірофосфатів нікелю(II)-кобальту(II) у порівнянні з вихідними $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Сполуки	Максимуми характеристичних смуг поглинання NH_3 , cm^{-1}	Віднесення
$\text{Ni}_{2,0}\text{Co}_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 2,0\text{NH}_3 \cdot 10,0\text{H}_2\text{O}$	3400-3120 с.ш. 1410 ср. 1340 пл. 1250 пл.	$\nu(\text{H}_2\text{O}), \nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ } $\delta_s(\text{NH}_3)$
$\text{Ni}_{3,0}\text{Co}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 6,0\text{NH}_3 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$	3450-3130 с.ш. 1405 ср. 1385 сл.	$\nu(\text{H}_2\text{O}), \nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ } $\delta_s(\text{NH}_3)$
$\text{Ni}_{1,0}\text{Co}_{3,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$	3450-3130 с.ш. 1430 ср. 1335 пл. 1285 сл.	$\nu(\text{H}_2\text{O}), \nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ } $\delta_s(\text{NH}_3)$
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	відсутні	-
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	відсутні	-

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