

УДК 546.05 : 546.264, 661.183.3

## Анионообменный синтез оксалата кобальта (II) с помощью анионита в $C_2O_4$ – форме

С.В. Сайкова<sup>а,\*</sup>, Г.Л. Пашков<sup>б</sup>, М.В. Пантелеева<sup>б</sup><sup>а</sup> Сибирский федеральный университет,

пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>б</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН,  
ул. К. Маркса, 49, Красноярск, 660000 Россия<sup>1</sup>

Received 20.05.2009, received in revised form 27.05.2009, accepted 04.06.2009

*Изучен процесс осаждения оксалата кобальта из различных солей кобальта с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 в  $C_2O_4$  – форме. Установлено, что наибольший выход оксалата кобальта в виде отдельной фазы (56 %) наблюдается в случае использования раствора сульфата кобальта, из нитратных растворов выход составляет 35 %. Проведено исследование полученных осадков химическим анализом, РФА, ТГА и ИК-спектроскопией. Определено, что полученный продукт не содержит примесных анионов и катионов, его состав соответствует формуле  $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ , а структура - орторомбической модификации оксалата кобальта (II).*

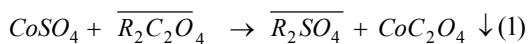
*Ключевые слова:* ионный обмен, оксалат кобальта, синтез.

Оксалаты d-металлов широко применяются в промышленности при получении гетерогенных катализаторов. Для этого их подвергают термическому разложению в атмосфере инертного газа, получая на выходе мелкодисперсный металл или его оксид. Кроме того, оксалат кобальта представляет интерес в плане изучения молекулярного магнетизма и создания молекулярных магнитных материалов с легко настраиваемыми ферро- и антиферромагнитными свойствами за счёт способности оксалат-иона к передаче электронных эффектов между магнитными центрами при расстоянии между ними более 5 Å. Поэтому актуальным становится поиск путей

синтеза химически чистого оксалата кобальта.

Ранее [1, 2] было показано, что применение ионитов позволяет получать продукт, не загрязнённый примесными ионами (катионами осадителя и анионами исходной соли), что освобождает от необходимости длительной отмывки осадка.

Анионообменный синтез оксалата кобальта в общем случае может быть представлен уравнением



(надстрочная черта определяет фазу анионита).

\* Corresponding author E-mail address: vp414@mail.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

На процесс, прежде всего, влияет природа анионита, а именно тип функциональной группы и величина её основности [1, 2]. Использование сильноосновных анионитов предпочтительнее из-за их высокого донного потенциала, препятствующего проникновению катионов в фазу анионита, что повышает выход продукта в виде отдельного осадка. Кроме того, в случае использования слабоосновных ионитов катионы кобальта могут вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с функциональными аминогруппами, что приводит к связыванию кобальта анионитом.

Целью настоящей работы является изучение процесса анионообменного синтеза оксалата кобальта (II) с применением сильноосновного анионита АВ-17-8 в  $C_2O_4$ -форме из различных Со-содержащих растворов, а также изучение полученного продукта с целью определения его элементного состава и структуры.

### Экспериментальная часть

Анионит АВ-17-8 переводили в оксалатную форму, обрабатывая исходный анионит в хлоридной форме 3 раза 1,8 М раствором  $K_2C_2O_4$  (м:ж=1:3), выдерживая каждую порцию раствора в течение часа (последнюю порцию – в течение суток). После чего анионит промывали водой до отсутствия аналитической реакции на оксалат-ион, высушивали при температуре около 60 °С и определяли в нём содержание оксалат-ионов. Для этого 1 г анионита трижды заливали 10 мл 1М HCl и выдерживали при перемешивании на шейкере в течение суток. Затем растворы сливали в мерную колбу на 50 мл, доводили до метки дистиллированной водой и определяли концентрацию оксалат-ионов перманганатометрическим титрованием.

Анионообменное осаждение осуществляли по следующей методике: к 10 мл 0,17 М раствора соли кобальта добавляли тройной молярный избыток анионита. Колбы с реакционной смесью выдерживали на шейкере (частота 200 встряхиваний в минуту) в течение определённого времени, варьируясь от 5 минут до суток при температуре  $(20 \pm 2)$  °С. После этого фазы разделяли, пропуская их последовательно через сито с диаметром отверстий 0,5 мм (для отделения анионита) и фильтр «синяя лента» (для отделения осадка).

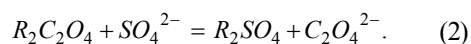
При определении химического состава полученных продуктов содержание кобальта (II) устанавливали комплексонометрически, калия – атомно-абсорбционной спектроскопией. Качественное определение анионов проводили с помощью  $BaCl_2$ ,  $AgNO_3$  и  $\beta$ -нитрозо- R- соль. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Термический анализ образцов гидроксида кобальта проводили с использованием прибора NETZSCH STA 409 PC «Luxx»: разрешение весов – 0,002 мг; разрешение термодатчика – 0,1 °С; ДСК – 0,01 мкВ.

Структуру синтезированных образцов гидроксида кобальта (II) идентифицировали, используя рентгенографический анализ (дифрактометр рентгеновский X'Pert PRO PIXcel фирмы PANalytical, излучение  $CuK\alpha$ , длина волны 1,5405980 Å). Дифракционные измерения регистрировались с углом  $2\theta$ .

### Обсуждение результатов

Составной частью процесса анионообменного синтеза является ионный обмен из растворов:



На этот процесс в значительной мере влияет заряд обменивающихся ионов, т.е.

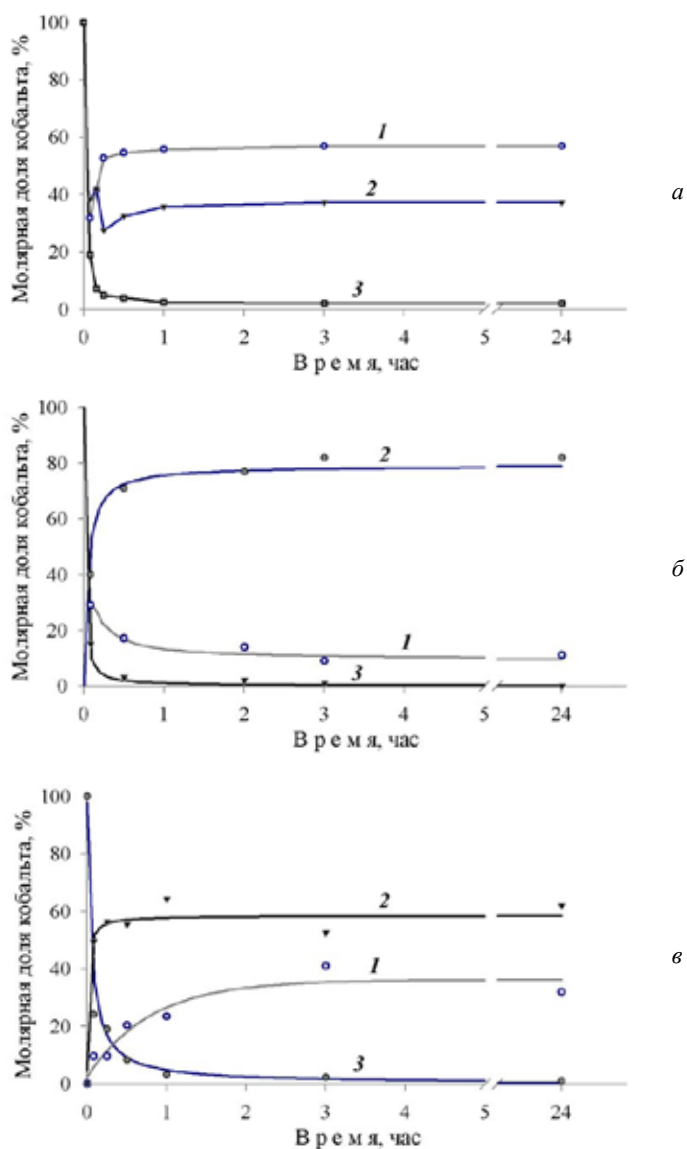


Рис. 1. Зависимость межфазного распределения кобальта (II) при  $t(20\pm 0,5)^\circ\text{C}$ : 1– осадок, 2 – ионит, 3 – контактный раствор при осаждении оксалата кобальта из растворов: а –  $\text{CoSO}_4$ , б –  $\text{CoCl}_2$ , в –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

ионит имеет большее сродство к ионам, обладающим высоким зарядом. При достаточно высокой ионной силе скорость обмена и величина обменной ёмкости для сульфат-ионов должны быть выше, чем для хлорид- и нитрат-ионов. Чтобы подтвердить данное положение, по методике, описанной выше, провели ряд экспериментов, в ходе которых устанавливали молярную долю кобальта (б) в различных фазах (ионит, осадок, контактный

раствор, промывные воды). Полученные данные как среднее трех параллельных опытов приведены на рис. 1. Видно, что равновесие в системе «раствор сульфата кобальта – анионит» (рис. 1 а) практически устанавливается за 30 минут, дальнейшее увеличение времени контакта фаз лишь немного (на ~5 %) повышает выход продукта. Следует отметить волновой характер изменения содержания кобальта в фазе ионита: быстрый рост (до 40 %

Таблица 1. Элементный состав полученных продуктов

Исходная соль кобальта	$\omega(\text{Co}^{2+})$ , %		$\omega(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , %		$\omega(\text{H}_2\text{O})$ , %	
	расчёт	найдено	расчёт	найдено	расчёт	найдено
$\text{CoSO}_4$	32,2	30,2	48,1	46,5	19,7	23,3
$\text{CoCl}_2$	32,2	31,0	48,1	48,0	19,7	21,0
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	32,2	30,2	48,1	46,5	19,7	23,3

за 10 минут) в начале процесса с дальнейшим медленным снижением.

В случае применения раствора нитрата кобальта выход продукта в виде осадка меньше, чем в случае сульфат-иона (35 против 56 %), при этом скорость реакции ниже (за 10 минут в контактном растворе по-прежнему содержится 10 % ионов кобальта (II)) (рис. 1 в).

При использовании раствора хлорида кобальта зависимость выхода осадка от времени носит экстремальный характер – максимум приходится на 5 мин. процесса, далее происходит растворение осадка, и через три часа более 80 % кобальта переходит в фазу ионита. Можно предположить, что осадок растворяется вследствие его комплексобразования и перехода в фазу ионита в виде анионного комплекса  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  (рис. 1 б). Итак, показано, что наибольший выход продукта при максимальной скорости достигается при использовании в качестве реагента  $\text{CoSO}_4$ .

Результаты элементного анализа полученных осадков, приведенные в табл. 1, свидетельствуют, что состав продукта в пределах ошибки эксперимента не зависит от природы исходной соли кобальта и соответствует формуле  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , т.е. не содержит анионов кроме  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , что подтверждается и данными термографического анализа (на рис. 2 для примера приведены результаты анализа образца, полученного из  $\text{CoSO}_4$ , остальные данные подобны).

На кривой DTA наблюдается сильный эндоэффект при  $T = 190$  °С, связанный с удалением координированной воды и экзоэффект при  $T = 300$  °С, который соответствует процессу разложения оксалата кобальта на  $\text{CoO}$  и  $\text{CO}_2$  с последующим окислением  $\text{CoO}$  до  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Также при температуре 920 °С замечен ещё эндоэффект, связанный с разложением  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{CoO}$ .

На дифрактограммах (для примера приведен образец, полученный из сульфатного раствора) (рис. 3) присутствуют рефлексы одной фазы, которая, судя по литературным данным [3], является дигидратом оксалата кобальта  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и относится к орторомбической сингонии с параметрами кристаллической решётки  $a = 11,8770$  Å,  $b = 5,4190$  Å,  $c = 15,6240$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Таким образом, на основании результатов РФА можно заключить, что полученные осадки оксалатов не содержат примесей других фаз в пределах чувствительности метода (1 – 5 %).

На ИК-спектрах полученных образцов (на рис. 4 приведены только данные для образца из нитратного раствора) отсутствуют пики, характерные для нитрат- и сульфат-ионов, что соответствует данным элементного анализа. Всего в спектрах наблюдается 7 полос поглощения при 515, 765, 844, 1324, 1364, 1622 и 3373  $\text{cm}^{-1}$ .

Полосы при 3373 и 1622  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям координационной воды [4]. Остальные полосы характерны для

$C_2O_4^{2-}$ -группы. Согласно работе Бигана и Флетчера [5], в ИК-спектре изолированного  $C_2O_4^{2-}$ -аниона, обладающего D2d-симметрией, должно проявляться пять линий. Четыре из них видны на наших спектрах, пятая (C-O stretch при  $1519\text{ см}^{-1}$ ) перекрывается линией поглощения воды ( $1622\text{ см}^{-1}$ ). На рис. 4 наблюдается также дополнительная линия при  $515\text{ см}^{-1}$ , которая, по данным [5], характерна для оксалат-иона лишь в кристаллическом состоянии. Эта линия соответствует кольцевым деформациям в оксалат-ионе, находящемся в связанном состоянии, и подтверждает структуру, приведённую на рис. 5.

Оксалат-ион в соединениях может выступать в качестве как тетра-, так и бис-бидентатного (мостикового) лиганда (рис. 5). Согласно работе [6], полосы поглощения при  $1350$  и  $1310\text{ см}^{-1}$  характерны для бис-бидентатного оксалат-аниона. Наличие в нашем спектре линий поглощения при  $1364$  и  $1324\text{ см}^{-1}$  позволяет сделать вывод о бис-бидентатности оксалат-иона в наших образцах.

Таким образом, нами была получена орторомбическая модификация оксалата кобальта (II), не загрязнённая анионами исходной соли кобальта.

### Выводы

В результате проведенных исследований предложен анионообменный метод синтеза оксалата кобальта из различных солей кобальта. Показано, что наибольший выход оксалата кобальта в виде отдельной фазы наблюдается в случае использования раствора сульфата кобальта.

Определено, что анионообменный метод синтеза позволяет получать орторомбическую модификацию оксалата кобальта (II), не загрязнённую анионами исходной соли кобальта, а также выяснено, что оксалат-ион является бис-бидентатным лигандом.

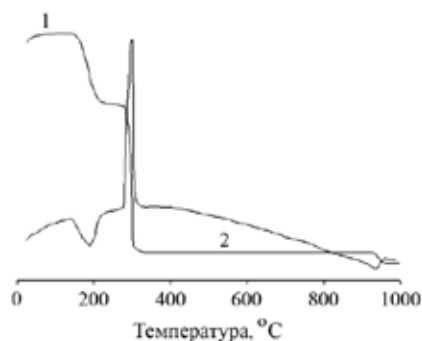


Рис. 2. Результаты термографического исследования: 1 – кривая ТГ, 2 – кривая ДТА

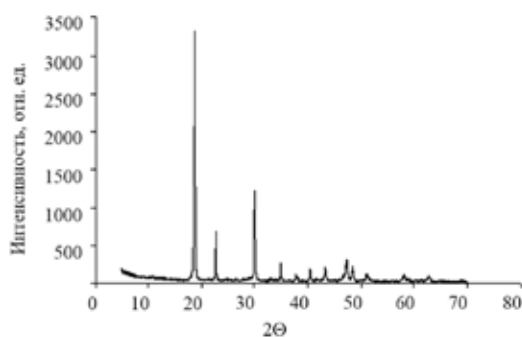


Рис. 3. Дифрактограммы образца оксалата кобальта, полученного из сульфатного раствора

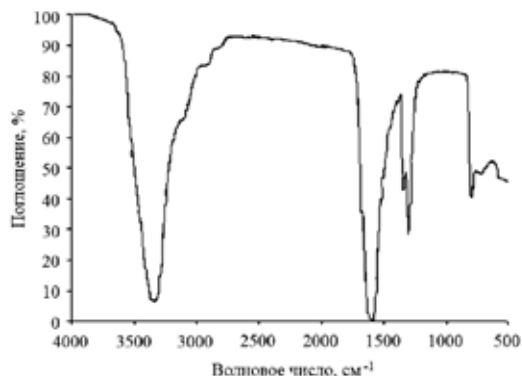


Рис. 4. ИК-спектры поглощения оксалата кобальта, полученного из нитратного раствора

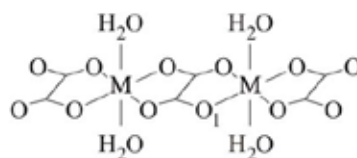


Рис. 5. Структура оксалата кобальта (II)

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-2149.2008.3 и Государственного контракта 02.740.11.0269.*

### Список литературы

1. Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Пашков Г.Л. Определение оптимальных условий ионообменного синтеза гидроксида кобальта (II) с помощью анионита АВ-17-8 в ОН-форме // *ЖПХ*. – 2002. Т. 75, № 11. – С.1823-1826.
2. Фабинский П.В, Сайкова С.В., Пантелеева М.В. Синтез основного карбоната кобальта (II) с помощью анионита АВ-17-8 в ОН- форме // *Химия и химическая технология*. – 2005. Т. 48, №8. – С.1232-1243.
3. ICSD database, file 25-0250.
4. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991.– 536 с.
5. G. M. Begun, W. H. Fletcher. Vibrational spectra of aqueous oxalate ion. *Spectrochimica Acta*. 1963, vol. 19, pp. 1343-1349.
6. Xian-Ru Sun et al. First oxalate-bridged heterobinuclear Co(II)-Mn(III) complexes: synthesis and magnetism. *Synth. React. Inorg. Met.-org. chem*, 1997, vol. 27(5), pp 751-758.

## **The Synthesis of cobalt Oxlate (II) by Use Anion Exchanger AV-17-8 in C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – form**

**Svetlana V. Saikova<sup>a</sup>, Gennady L. Pashkov<sup>b</sup>  
and Marina V. Panteleeva<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Siberian Federal University,*

*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

<sup>b</sup> *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

---

*The synthesis of cobalt oxalate (II) by use strong based anion resin AV-17-8 in C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – form has been investigated. Cobalt oxalate (II) was obtained in a yield (56 %) with sulfate solution as compared with nitrate solutions (35 %). Synthesis products were investigated by chemical analysis, TGA, X-Ray diffraction and IR-spectroscopy. The chemical composition of synthesized products is CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. It is founded that all products correspond orthorhombic modification of cobalt oxalate (II) impurity ions-free.*

*Keywords: ion exchange; cobalt oxalate; synthesis.*

---