

NH₄FeP₂O₇, NaCaPO₄ ve WP₂O₇ bileşiklerinin mikrodalga enerji yardımıyla sentezlenmesi ve karakterizasyonu

Berna TEKİN*, Halil GÜLER

Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Balıkesir

Özet

Bu çalışmada, mikrodalga ışınlama yöntemi kullanılarak, tek (Fe, W) ve çift metal (Na-Ca) içeren fosfatlı bileşiklerin katı-hal kimyasal reaksiyonları ile sentezlenmesine çalışılmıştır. Mikrodalga ışınlama kaynağı olarak 2.45 GHz' lik frekansta çalışan ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır. 750 W güç ayarında çalışılmış, reaksiyon süresi 10-30 dakika arasında tutulmuştur. NH₄FeP₂O₇ bileşiği tek fazlı olarak, NaCaPO₄ ve WP₂O₇ bileşikleri ise iki fazlı karışımların ana fazları olarak ilk defa mikrodalga ışınlama yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen ürünler X-ışınları kırınımı cihazı ve FTIR spektroskopik teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Mikrodalga ışınlama yöntemi, metal fosfatlar, katı hal kimyası, X-ışınları kırınımı.

The synthesis and characterization of NH₄FeP₂O₇, NaCaPO₄, WP₂O₇ compounds using microwave energy

Abstract

In this work, phosphatic compounds containing single (Fe, W) and pair (Na-Ca) metal were tried to synthesize by using microwave irradiation method through solid-state chemical reactions. As microwave energy source a domestic microwave oven with frequency of 2,45 GHz were used. The reactions were carried out under power value of 750 W and reaction time was limited with 10-30 minutes. NH₄FeP₂O₇ compound as single phase, NaCaPO₄ and WP₂O₇ compounds as main phase of mixtures with two phased were synthesized by using microwave irradiation method. The obtained products were analyzed by XRD (X-Ray diffraction) and FTIR (Fourier Transform IR) spectroscopic technique..

Keywords : Microwave Irradiation Method, Metal phosphates, Solid-State Chemistry, X-Ray Diffraction.

* Berna TEKİN

Makalenin basım kararı 05.05.2007 tarihinde alınmıştır.

1. GİRİŞ

Bilindiği gibi bir çok fosfat bileşiği ve minerali oldukça yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Bunların başında gübre, yem, gıda, deterjan, alayım endüstrisi, kağıt, kibrit ve kimya sanayileri gelmektedir. Özellikle son yıllarda ortofosfatlar, pirofosfatlar ve trifosfatlar gibi fosfatik metal bileşiklerinin, moleküler elek özellikleri, anorganik ve organik işlemlerde iyon değiştirici ve katalizör olarak kullanılabilmeleri nedeni ile teknolojik ve endüstriyel önemi giderek artmaktadır [1,2].

Metal pirofosfatlar (M₂P₂O₇, M: Cu, Zn, Fe, Ni, Co) biyolojik öneme sahip moleküllerdir. Çünkü bu bileşikler, polisakkarit ve DNA sentezi içeren çok önemli işlemlerin son ürünleridir [3]. Yine metal içeren pirofosfat bileşikleri manyetik özellikleri, iletkenlikleri ve floresans özellikleri açısından teknolojide pek çok kullanım alanına sahiptirler [4]. Örneğin Cu₂P₂O₇ bileşiğinin bakır kaplama işlemlerinde, elektrot olarak da endüstride, uygulamaları görülmüştür [5].

Fosfat bileşiklerini genel olarak 4 ayrı sınıfta toplamak mümkündür.

- i) Monofosfatlar
- ii) Kondenze fosfatlar (yoğun fosfor içeren fosfatlı bileşikler)
- iii) İlave anyon grubu içeren fosfatlar
- iv) Heteropolifosfatlar

Monofosfatlar, [PO₄]³⁻ anyonun merkezinde bir fosfor atomu ile dört oksijen atomunun düzenli bir tetrahedral yapı oluşturduğu bileşiklerdir. Fosfat kimyası içinde geniş bir aile oluştururlar ve oldukça kararlı bileşiklerdir.

Bu yapılardan kondense fosfatlarda kendi içinde 3 gruba ayrılırlar. Polifosfatlar, siklofosfatlar ve ultrafosfatlar. Kondense fosfatlar yapılarında bir veya birden çok P-O-P bağı içerirler [6].

Metal fosfat bileşiklerinin ve fosfatik malzemelerin hazırlanması geleneksel metotlar kullanıldığında çok uzun zaman ve çok yüksek sıcaklıklar gerektirir. Son zamanlarda geleneksel metotlara ilave olarak yeni sentez metotları geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları; sol-jel tekniği, hidrotermal yöntem ve mikrodalga ışınlama yöntemidir.

Mikrodalga ışınlama yöntemi genellikle diğer yöntemlere göre daha hızlı, daha basit ve enerji verimlidir. Karbürler, nitrürler kompleks oksitler, silikatlar, zeolitler ve apatit malzemeler, mikrodalga ışınlama yöntemi ile sentezlenebilmektedir. Bu yöntemde metaryellerin sentezi süresince reaksiyona girenler ile mikrodalga etkileşiminin tam teorisi oldukça karmaşıktır [7].

Mikrodalgalar dalga boyu uzunluğu 1 m.' den 1 mm.' e kadar uzanan bir alanı kapsar. Mikrodalga spektrumlarında en sık kullanılan frekanslar iletişim amaçları için kullanılan 900 MHz ve ısıtma amaçları için kullanılan 2.45 GHz bölgeleridir. Isıtma amaçlı olan uygulamalarda 28, 30, 60, ve 83 GHz' lik frekans bölgelerinin de kullanıldığı literatürde bildirilmiştir [8-11]

Fosfatlar genel olarak mikrodalga ışınlarından etkilenmezler. Reaktantlardan biri diğerini etkilemediği sürece, fosfatların hazırlanması için mikrodalgaları kullanmak zordur. Ancak son yıllarda NaH₂PO₄.2H₂O bileşiğinin iyi bir mikrodalga soğurucusu olduğu bulunmuştur. Bunun hidratlaşmış fosfatlardaki, başlangıç mikrodalga

soğurmanın su moleküllerinin dönüşsel uyarılışını tetiklemesi yüzünden olması olasıdır. Aşağıda verilen Tablo 1’ de bazı alkali fosfatların mikrodalga etkinlikleri verilmiştir [7].

Tablo1. Farklı fosfatların mikrodalga etkinliği

Bileşik	Maruz Kalma Süresi	Gözlemler	5 dakikada Ulaşılan Sıcaklık
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7 dakika	50 s sonra iki koordine su molekülü tamamen uzaklaştı. 3.su 125 s sonra uzaklaştı.3 su molekülüne bağlı ağırlık kaybı var	951 K
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9 dakika	Ağırlık kaybı yok, erime gözlenmedi, mikrodalga hassas değil.	328 K
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	7 dakika	2 su molekülüne bağlı ağırlık kaybı gözlendi. Erime gözlenmedi.	365 K
KH_2PO_4	9 dakika	Ağırlık kaybı ve erime yok. Mikrodalga hassas değil.	316 K
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	8 dakika	Ağırlık kaybı ve erime yok. Mikrodalga hassas değil.	323 K

2. Yöntem

2.1 Kimyasal maddeler

Reaksiyonlarda başlangıç maddeleri olarak WO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

2.2 Cihazlar

Kimyasal reaksiyonlar mutfak tipi Arçelik MD-255 model 2.45 GHz’ lik frekans ayarında çalışan bir mikrodalga fırında yapılmıştır.

X-ışını difraksiyon çekimleri $\text{CuK}\alpha$ (λ : 1,54059 Å, 30 mA, 40 kV) radsasyonunda çalışan Rikagu marka X-ışını toz difraktometresi kullanılarak yapılmıştır.

Infrared spektrumları, KBr peletleri hazırlanarak, 4000-400 cm^{-1} ışın bölgesinde çalışan Perkin Elmer, BX-2 FTIR spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır.

2.3 Deneysel çalışma

2.3.1. $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ sentezi: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bileşikleri 1:2 mol oranında toplam 5.000 g. olacak şekilde tartılmıştır. Reaktantlar bir agat havanda karıştırılıp iyice ezildikten sonra bir porselen krozeeye aktarılmıştır. Hazırlanan karışım 10 dakika, 750 W güç ayarında mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılmıştır. Elde edilen ürünler fırında soğutulduktan sonra sıcak saf su ile yıkanmış ve 60 $^{\circ}\text{C}$ ’ de 4 saat

kurutulmuştur. Daha sonra sentezlenen ürünler X-ışınları kırınımı (XRD) ve FTIR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

2.3.2 NaCaPO₄ sentezi: Ca(NO₃)₂.4H₂O ve NaH₂PO₄.2H₂O bileşikleri 1:1 mol oranında toplam 5.000 g. olacak şekilde tartılmıştır. Reaktantlar bir agat havanda karıştırılıp iyice ezildikten sonra bir porselen krozeeye aktarılmıştır. Hazırlanan karışım 20 dakika 750 W güç ayarında mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılmıştır.

2.3.3 WP₂O₇ sentezi: WO₃ ve (NH₄)₂HPO₄ bileşikleri 1:2 mol oranında toplam 5.000 g. olacak şekilde tartılmıştır. Reaktantlar bir agat havanda karıştırılıp iyice ezildikten sonra bir porselen krozeeye aktarılmıştır. Hazırlanan karışım 30 dakika max güç ayarında mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılmıştır.

3. Bulgular

Tablo 2. Mikrodalga ışınlama yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar ve gözlemler

Reaksiyonlar	Süre/ Güç	Gözlemler
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O + 2(NH ₄) ₂ HPO ₄	10 d / 750 W	1. dakikadan itibaren yoğun NO ₂ gazı çıkışı oldu. Homojen görünümlü çok açık pembe renkli bir malzeme oluştu.
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	20 d / 750 W	1. dakikadan itibaren yoğun NO ₂ gazı çıkışı. Beyaz renkli bir katı oluşumu gözlemlendi.
WO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	30 d / 750 W	3. dakikada 4. dakikada köpürme 5. dakikada yoğun bir gaz çıkışı akkorlaşma gözlemlendi. Başlangıçta açık yeşil renkli olan karışım, reaksiyon sonunda koyu lacivert renkli ürüne dönüştü.

4. Tartışma ve sonuç

4.1. NH₄FeP₂O₇ sentezi

Mikrodalga ışınlama sonucu oluşan kimyasal reaksiyonda, NH₄FeP₂O₇ bileşiğinin tek fazlı olarak oluştuğu gözlemlenmiştir. Elde edilen X-ışını toz difraksiyonu ‘ d ’ değerleri literatür ile (JSPDS kart no: 021-0026) uyum içerisindedir. X-ışını toz difraksiyonu çekimi Şekil 1’ de verilmiştir.

NH₄FeP₂O₇ bileşiğindeki fonksiyonel grupları belirlemek için ürün FTIR spektrumu ile karakterize edilmiştir. P₂O₇⁻⁴ anyonuna ait ana band titreşimleri Tablo 3’ te, IR spektrumu da Şekil 2’ de verilmiştir.

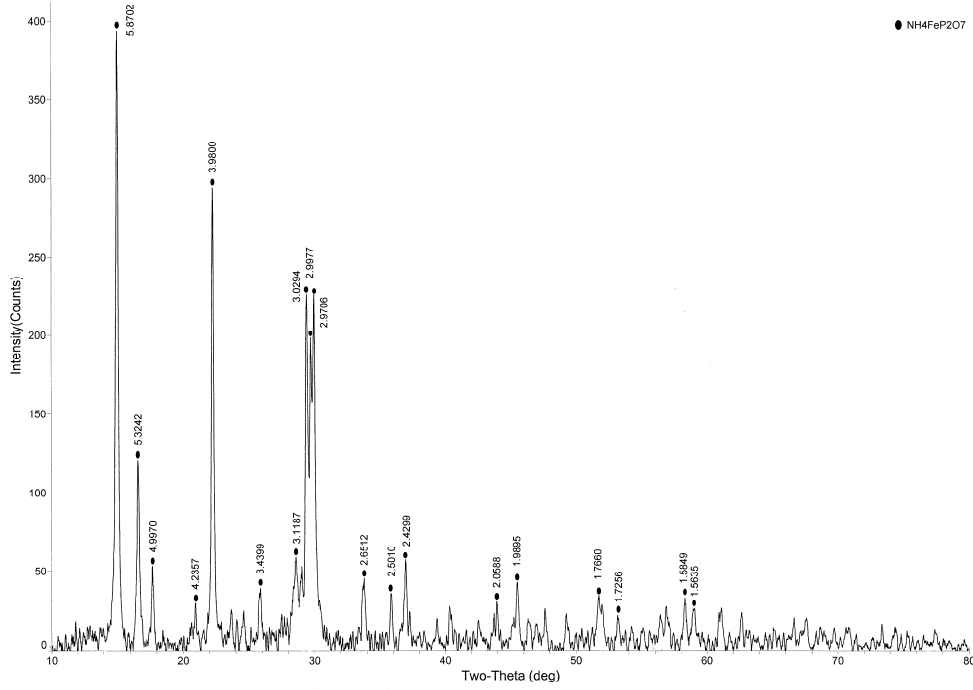
4.2. NaCaPO₄ sentezi

Numuneye ait XRD çekimi mikrodalga ışınlama sonucu oluşan ürünün 2 fazlı olduğunu göstermiştir. Ana faz, NaCaPO₄ olup, deneysel ‘ d ’ değerleri literatür ile (JSPDS kart no: 029-1193) uyum içerisindedir. Az miktarda oluşan diğer faz ise Ca₂P₂O₇ fazı olup, deneysel ‘ d ’ değerleri literatür ile (JSPDS Kart No: 033-0297) uyum içerisindedir. X-ışını toz difraksiyonu çekimi Şekil 3’ de verilmiştir.

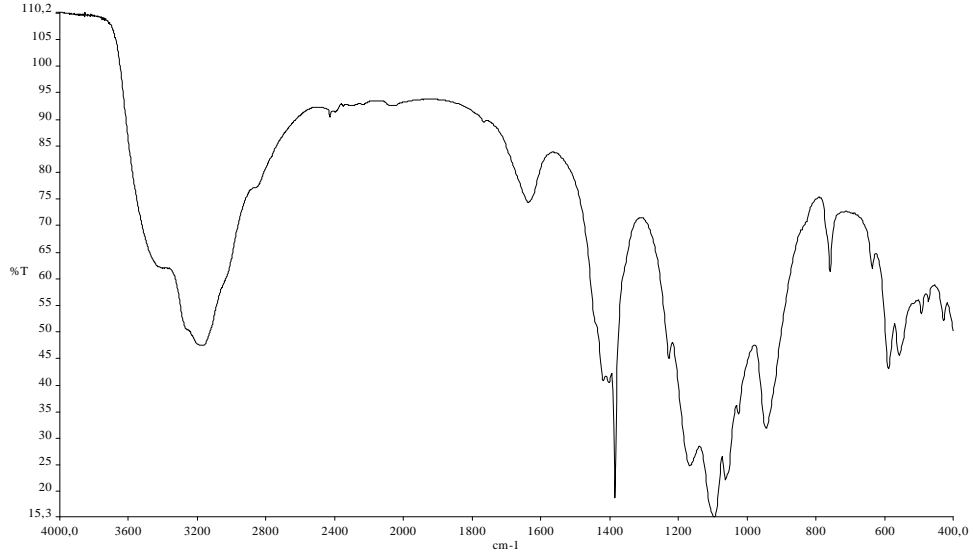
NaCaPO₄ ve Ca₂P₂O₇ bileşiklerine ait fonksiyonel grupları belirlemek için ürün FTIR spektrumu ile karakterize edilmiştir. (PO₄)⁻³ ve (P₂O₇)⁻⁴ anyonlarına ait ana titreşim frekansları Tablo 4' de, IR spektrumu Şekil 4' de verilmiştir.

Tablo 3. Ürünün IR spektrumu ana titreşim frekansları

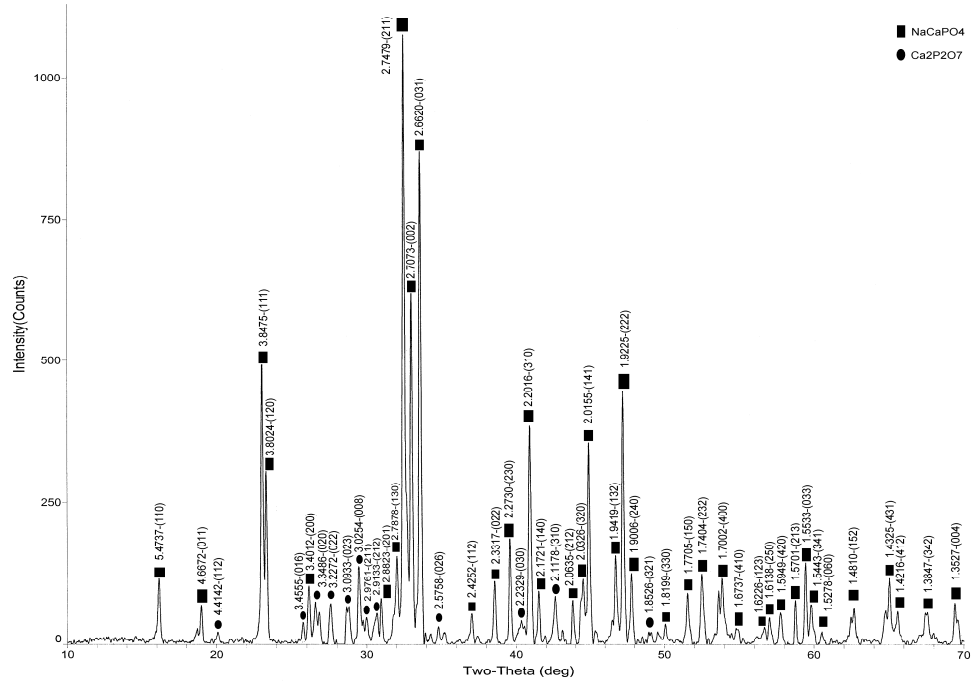
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
ν (P=O)	1384-1227
ν_{as} (PO ₃)	1165
ν_s (PO ₃)	1023-1062-1094
ν_{as} (POP)	944
ν_s (POP)	758
δ_{as} (PO ₃)	588-557
δ_s (PO ₃)	492-472-427



Şekil 1. Fe(NO₃)₃.9H₂O + 2(NH₄)₂HPO₄ reaksiyonuna ait x-ray çekimi



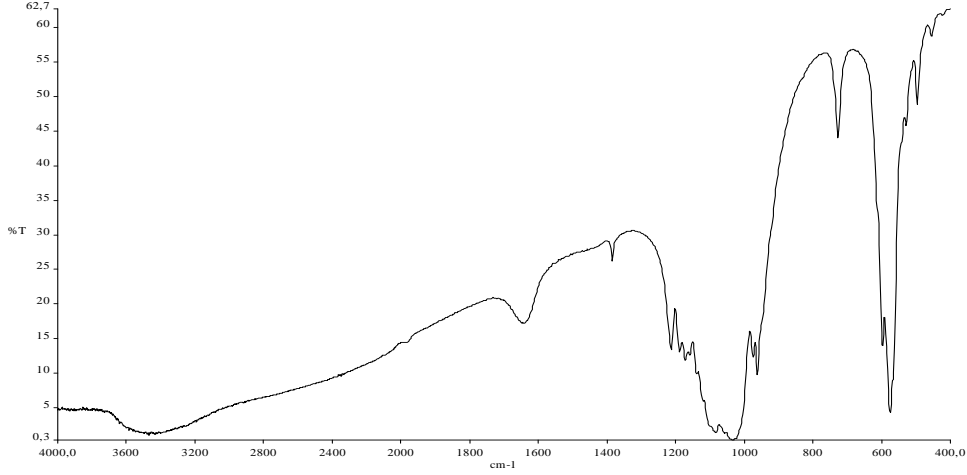
Şekil 2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ reaksiyonuna ait IR spektrumu



Şekil 3. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyonuna ait x-ray çekimi

Tablo 4. Ürünün IR spektrumu ana titreşim frekansları

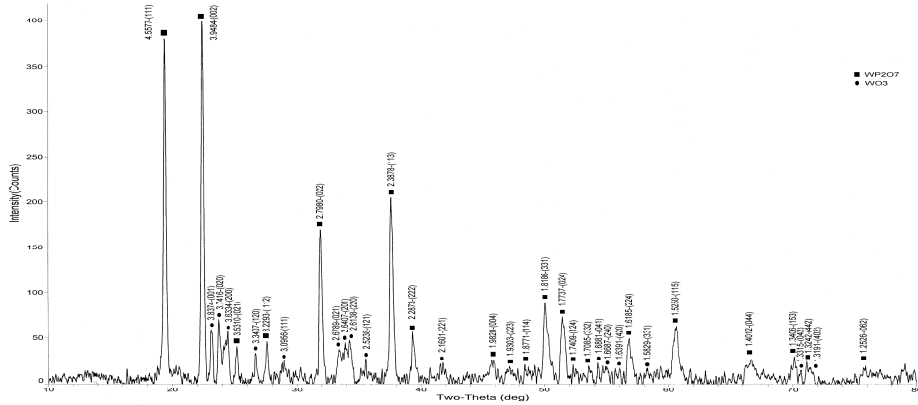
Titreşimler	Frekans (cm^{-1})
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1384-1212
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	1188-1171-1155
$\nu_3(\text{PO}_4)$	1081-1032
$\nu_1(\text{PO}_4)$	961-973
$\nu_s(\text{POP})$	726
$\nu_4(\text{PO}_4)$	596-574-495-453



Şekil 4. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyonuna ait IR spektrumu

4.3 WP_2O_7 Sentezi

Mikrodalga yöntemle elde edilen ürüne ait XRD çekimi, ürünün 2 fazlı olduğunu göstermiştir. Ana faz WP_2O_7 fazı olup, deneysel 'd' değerleri literatür ile (JCPDS Kart No: 053-1015) uyum içerisindedir. Az miktarda oluşan diğer faz WO_3 fazı olup, deneysel 'd' değerleri literatür ile (JCPDS kart no: 075-2072) uyum içerisindedir. X-ışını toz difraksiyon çekimi Şekil 5'te verilmiştir.

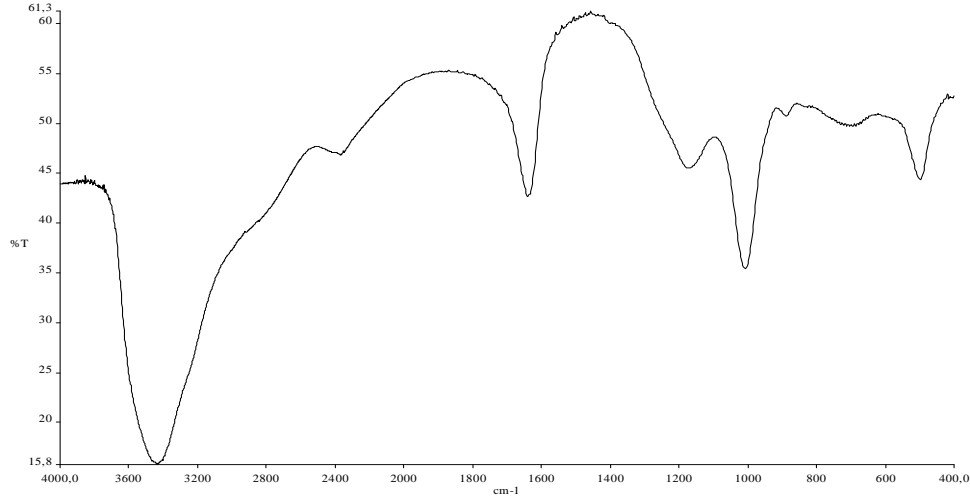


Şekil 5. $\text{WO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ reaksiyonuna ait x-ray çekimi

WP_2O_7 ve WO_3 bileşiklerine ait fonksiyonel grupları belirlemek amacı ile ürün FTIR spektroskopik tekniği ile karakterize edilmiştir. Ana band titreşimleri ve bunlara karşılık gelen frekanslar Tablo 5' de verilmiştir. Yukarıda da görüldüğü gibi çalışmamızda $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ bileşiği tek fazlı olarak, NaCaPO_4 ve WP_2O_7 bileşikleri de ana fazlar olarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Mikrodalga ışınlama yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen bu sentezler, geleneksel metotlar ile karşılaştırıldığında enerji açısından çok daha tasarruflu ve süre açısından oldukça kısadır. Bu da mikrodalgayla sentez yöntemini diğerlerine göre daha avantajlı yapmaktadır.

Tablo 5. Ürünün IR spektrumu ana titreşim frekansları

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
$\nu_{as}(\text{PO}_3)$	1171
$\nu_s(\text{PO}_3)$	1007
$\nu_s(\text{PO}_3), \nu_s(\text{WO}_3)$	886
$\nu_s(\text{POP}), \nu_s(\text{WO}_3)$	710
$\delta_s(\text{PO}_3)$	497

Şekil 6. WO₃ + (NH₄)₂HPO₄ reaksiyonuna ait IR spektrumu

Teşekkür

Bu çalışma için gerekli maddi destek, Balıkesir Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projeleri Birimi' nin 2004-22 kodlu ve TÜBİTAK' nun, TBAG-HD/37 (105T050) kodlu ‘‘ Bazı Metal İçeren Boratlı ,Fosfatlı ve Borfosfatlı Bileşiklerin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu’’ projeleri ile sağlanmış olup, verilen destekler için teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Hong, H.Y.P., ‘Crystal Structures and Crystal Chemistry in The System Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂’, **Mater. Res. Bull.** 11: 173, (1976).
- [2] Moffat, J.B., ‘Phosphates as Catalysts’, **Catal. Rev. Sci. Eng.** 18: 199, (1978).
- [3] Andrew, Rappe, M., Nicholas, Ramer, J., ‘Quantum Mechanical Investigation of Pyrophosphate Systems’, **American Physical Society**, March: 12-22, (1996).
- [4] Bennazha, J., Erragh, F., Boukhari, A., Holt, E. M., ‘Identification of New Family of Diphosphate Compounds, A₂^IB₃^{II}(P₂O₇)₂’, **Journal of Chemical Crystallography**, 30: 705, (2000).
- [5] Madore, C., Landolt, D., Hassenpflug, C., Herman, J. A., ‘Application of the Rotating Cylinder Hull Cell to the Measurement of Throwing Power and The Monitoring of Copper Plating Baths’, **Plating and Surface Finishing**, 82(8): 36, (1995).
- [6] Averbuch, M.T. and Durif A.P., ‘Topics in Phosphate in Chemistry’, World Scientific Publication, London, 30 (1996).

- [7] Rao, K.J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., and Ramakrishnan, P.A., 'Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves', **Chem. Mater.**, 11: 882-895, (1999).
- [8] Janney, M.A., Kimrey, H.D., 'in Ceramic Powder Science II', **Am. Ceram. Soc.**, 2: 919, (1988).
- [9] Link, G., Ivanov, V., Paragin, S., Khrustov, V., Boehme, R., Müller, G., Schumacher, G., Thumm, M., Weisenburger, A., 'A Comparison of MM-Wave Sintering and Fast Conventional Sintering of Nanocrystalline Al₂O₃', **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, 430: 157, (1996).
- [10] Meek, T. T., Blake, R. D., Petrovic, J.J., 'Microwave Sintering of Al₂O₃±SiC Whisker Composites', **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, 8: 861, (1987).
- [11] Bykov, Y. V., Eremeev, A. G., Holoptsev, V. V., Odemer, C. , Rachkovskii, A. I., Kleissl, H.J.R., 'Sintering of Piezoceramics Using Millimeter-Wave Radiation', **Ceram. Trans.**, 80: 321, (1997).