



MD 1302 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1302 (13) G2

(51) Int. Cl.⁶: C 01 F 17/00;
C 01 G 51/04, 53/04

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: 98-0235

(22) Data depozit: 1998.11.27

(42) Data publicării hotărârii
de acordare a brevetului:

1999.08.31, BOPI nr. 8/99

(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(72) Inventatori: Țapcov Victor, MD; Samusi Nina, MD; Gulea Aurelian, MD; Horoșun Irina, MD; Stasiuc Victor, MD; Petrenco Petru, MD

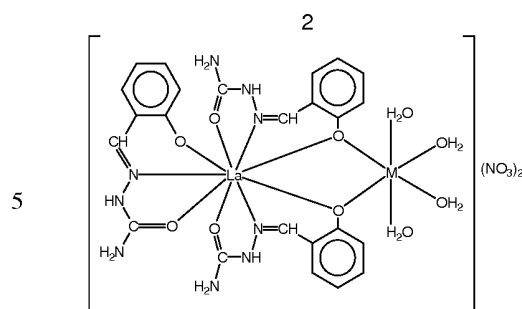
(73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(54) Procedeu de obținere a cobaltatului și nichelatului de lantan

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a ceramicilor policristaline de cobaltat și nichelat de lantan cu structura perovskitului reieșind din combinații coordinative heterometalice. Produsele obținute pot fi utilizate în industrie în calitate de catalizatori.

Esența invenției constă în obținerea ceramicilor policristaline de LaCoO_3 și LaNiO_3 cu structura perovskitului prin piroliza precursorilor și anume a compușilor coordinativi heterometalici de lantan-cobalt sau lantan-nichel. În calitate de precursori se utilizează nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]cobalt(2+) sau nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]nichel(2+), re- prezentați prin formula:



unde $M = \text{Co}, \text{Ni}$.

Piroliza precursorului decurge timp de o oră la 800°C .

Rezultatul tehnic al invenției constă în micșorarea temperaturii de piroliză a precursorului, conținând exact raportul de metale necesar pentru obținerea ceramicii.

Revendicări: 1

MD 1302 G2

MD 1302 G2

3

Descriere:

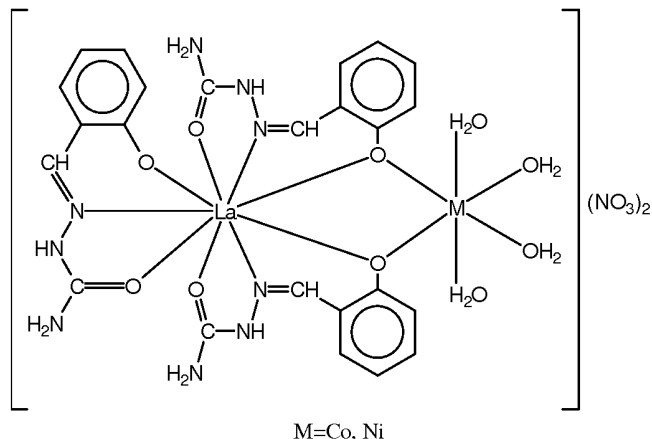
Invenția se referă la un procedeu de obținere a ceramicilor policristaline de cobaltat și nichelat de lantan cu structura perovskitului reieșind din combinații coordinative heterometalice. Produsele obținute pot fi utilizate în industrie în calitate de catalizatori.

5 Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut (analogul proxim) este procedeul de obținere pe parcursul a 2...72 ore a cobaltatului și nichelatului de lantan (LaCoO_3 și LaNiO_3), aplicând tehnologia tradițională de calcinare în fază solidă la temperatură înaltă ($900\ldots1500^\circ\text{C}$) a amestecului de oxizi, hidroxizi, nitrați sau carbonați de lantan și cobalt sau nichel [1, 2].

10 Dezavantajele procedurii cunoscute de obținere a LaCoO_3 și LaNiO_3 sunt: utilizarea în calitate de compuși inițiali a unui amestec de substanțe, temperaturile înalte de tratare termică, durata considerabilă și necesitatea repetării acestor operații pentru obținerea ceramicii cu o componență individuală.

15 Problema pe care o rezolvă invenția dată este sinteza compușilor coordinativi noi, care în rezultatul pirolizei la temperatură joasă și tratării ulterioare la temperatură înaltă pot forma ceramicile cobaltatului și nichelatului de lantan.

20 Esența invenției constă în obținerea ceramicilor policristaline de LaCoO_3 și LaNiO_3 cu structura perovskitului prin piroliza precursorilor și anume a compușilor coordinativi heterometalici de lantan-cobalt sau lantan-nichel. În calitate de precursori se utilizează nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]cobalt(2+) (I) sau nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]nichel(2+) (II), reprezentați prin formula:



25 care au fost obținuți prin interacțiunea soluțiilor metanolice fierbinți ale nitraților de cobalt sau nichel hexahidrați cu suspensia clorofornică de tris(salicilidensemicarbazonato)lantan dihidrat, luate în raportul molar de 1:1.

Compușii coordinativi I și II, proprietățile lor și procedeul de obținere din el a LaCoO_3 și LaNiO_3 nu sunt descriși în literatură.

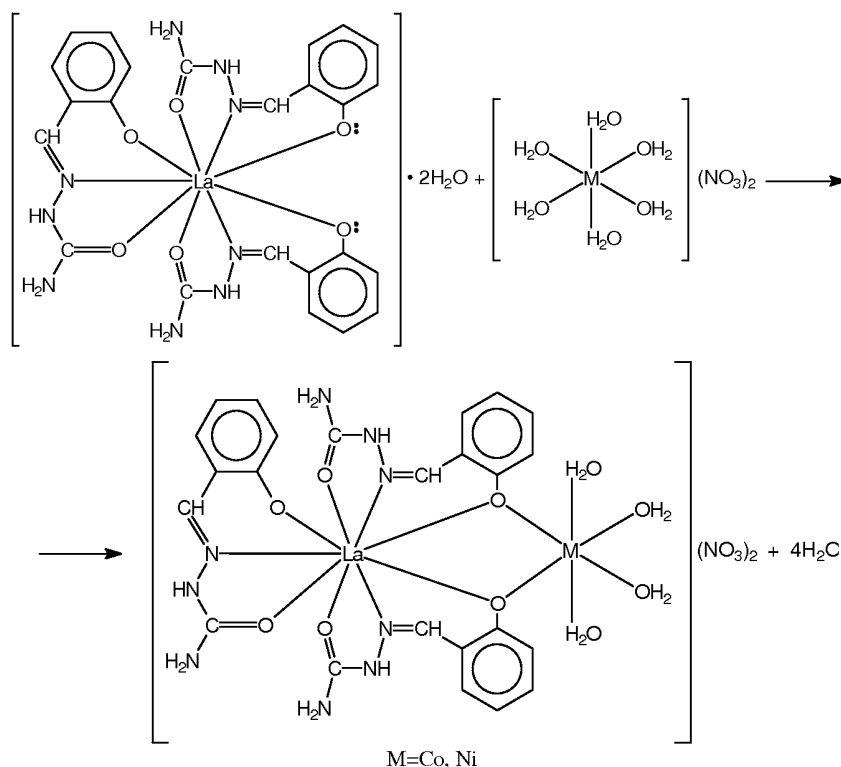
30 Rezultatul tehnic al invenției constă în micșorarea temperaturii de piroliză a precursorului, conținând exact raportul de metale necesar pentru obținerea ceramicii.

Rezultatul tehnic obținut este condiționat de folosirea în calitate de substanțe inițiale a salicilidensemicarbazidaților heterometalici, care conțin lantan și cobalt sau lantan și nichel în raport strict definit.

35 Complecșii I și II se obțin prin interacțiunea soluțiilor cloroform-metanolice (3:1) fierbinți ($40\ldots45^\circ\text{C}$) ale nitraților de cobalt sau nichel hexahidrați cu tris(salicilidensemicarbazonato)lantan dihidrat, luate în raport molar de 1:2. Procesul de formare a lor poate fi prezentat prin următoarea schemă:

MD 1302 G2

4



- 5 Mecanismul reacției date este legat de substituirea a două molecule labile de apă din sfera interioară de coordonare a hexaacvacationilor de cobalt și nichel cu tris(salicylidensemicarbazonato)lantan, care joacă rolul de ligand bidentat. În rezultatul acestui tip de interacțiune se realizează mecanismul donor-acceptor de formare a legăturii chimice, la care în calitate de donor de electroni servesc atomii de oxigen fenolici ai semicarbazonei aldehidei salicilice, iar ca acceptor – ionii de cobalt (2+) și nichel (2+).

Procedeul de obținere a compușilor coordinativi este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile (Năreanu I.É., Ariăcșe E.Ă., Năcișor C.Ă., Ordeșă A.Č. Ețidă.őččč. 1992. N.18. Áűđ.1. N.116-120), randamentul constituie 78...82% față de cel teoretic calculat.

- 15 **Exemplu de obținere a nitrului de tetraacva[tris(salicylidensemicarbazonato)lantan]cobalt (2+) (I).** La suspensia fierbinte (40...45°C) a 10 mmol (7,09 g) de tris(salicylidensemicarbazonato)lantan dihidrat în 30 mL de cloroform se adaugă în porții mici, la încălzire și agitare magnetică continuă 10 mmol (2,91 g) Co(NO₃)₂•6H₂O în 10 mL de metanol. După aceasta, amestecul reactant se refluxează 1...1,5 ore. În acest timp în amestecul reactant s-a format o substanță omogenă de culoare roz-deschis, care a fost filtrată prin filtru de sticlă, spălată cu cloroform și uscată în exsicator sub vid, deasupra clorurii de calciu anhidre. Randamentul – 78% față de cel teoretic.

S-a determinat, %: C–30,8; H–3,3; Co–6,2; La–14,8; N–16,5. Pentru C₂₄H₃₂CoLaN₁₁O₁₆ calculat, %: C–31,03; H–3,45; Co–6,36; La–14,98; N–16,59.

- 25 **Exemplu de obținere a nitrului de tetraacva[tris(salicylidensemicarbazonato)lantan]nichel (2+) (II).** Complexul de culoare verde-deschis a fost obținut cu randamentul de 82% prin procedeul descris mai sus la interacțiunea suspensiei fierbinți (40...45°C) din 10 mmol (7,09 g) de tris(salicylidensemicarbazonato)lantan dihidrat în 30 mL de cloroform cu 10 mmol (2,91 g) Ni(NO₃)₂•6H₂O, dizolvat în 10 mL de metanol.

- 30 S-a determinat, %: C–31,7; H–3,2; La–14,7; N–16,3; Ni–6,1. Pentru C₂₄H₃₂LaN₁₁NiO₁₆ calculat, %: C–31,03; H–3,45; La–14,98; N–16,59; Ni–6,39.

Complecșii I și II sunt insolubili în eter, benzen, hexan, puțin solubili în metanol, în contact cu apa se descompun. Cercetarea lor vizuală cu ajutorul microscopului a constatat că ele sunt

MD 1302 G2

5

omogene. Din cauza lipsei monocristalelor compușilor revendicați în procedeu, pentru determinarea individualității compoziției și structurii lor, în afară de analiza elementară, s-a folosit spectroscopia IR, magnetochimia și termogravimetria.

- 5 Cercetarea magnetochimică a complexelor I și II la temperatura camerei (294 K) a demonstrat că ei sunt paramagnetici și conform valorilor momentelor magnetice efective ($\mu_{\text{ef}}(\text{I})=4,89$ m.B., $\mu_{\text{ef}}(\text{II})=2,92$ m.B.) ionii de cobalt (2+) și nichel (2+) se află în compușii precursori într-un anturaj pseudooctaedric de liganzi.

- 10 În baza analizei comparative a spectrelor IR ale complexelor I, II și semicarbazonei aldehidei salicilice (L) s-a determinat că L în ele, precum și în tris(salicilidensemicarbazonato)lantan dihidratul inițial $\text{La}(\text{L-H})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se comportă ca un ligand-O,N,O? tridentat. Cele spuse sunt confirmate de prezența în spectrele compușilor coordinați heterometalici I și II a benzilor $\nu(\text{C}=\text{O})$ ($1660 \dots 1665 \text{ cm}^{-1}$) și $\nu(\text{C}=\text{N})$ ($1580 \dots 1585 \text{ cm}^{-1}$), care sunt deplasate în domeniul frecvențelor joase cu $25 \dots 30 \text{ cm}^{-1}$ în comparație cu benzile respective din L, și de asemenea apariția benzilor $\nu(\text{La}-\text{N})$ și $\nu(\text{La}-\text{O})$ în regiunea $540 \dots 405 \text{ cm}^{-1}$. Dar trebuie de menționat că dacă la complexul inițial $\text{La}(\text{L-H})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ banda $\nu(\text{C}-\text{O})$ se manifestă ca o singură linie la 1230 cm^{-1} , atunci în spectrul substanțelor I și II ea se scindează în patru benzi: $1270 \dots 1265$, $1250 \dots 1245$, $1227 \dots 1225$ și $1205 \dots 1200 \text{ cm}^{-1}$. Așa schimbare de poziție a $\nu(\text{C}-\text{O})$, conform datelor din literatură (Eğilimli A.Ş., Eşoğlu A.Ş. Etilim A.Ş. 1993. №.19, Aş.6. №. 476-486), poate fi explicată prin participarea atomilor de oxigen din grupele fenolice la formarea legăturii de punte între atomii de lantan și cobalt sau nichel.
- 15 Acest fapt este confirmat și de apariția în spectrele complexelor I și II a unei benzi noi în regiunea 475 cm^{-1} , atribuită benzilor $\nu(\text{Co}-\text{O})$ și $\nu(\text{Ni}-\text{O})$. În afară de aceasta, cum a arătat analiza spectrelor compușilor I și II, în ele sunt prezente toate benzile caracteristice ionului de nitrat necoordonat ($\nu_3(\text{E})=1340$; $\nu_2(\text{A}_2)=875$; $\nu_4(\text{E})=722$ și $\nu_1(\text{A})=1050 \text{ cm}^{-1}$) și molecule de apă din sfera interioară ($\nu(\text{H}_2\text{O})=3595 \dots 3590$, $\delta(\text{H}_2\text{O})=1590 \dots 1588$, $\gamma(\text{H}_2\text{O})=920 \dots 915 \text{ cm}^{-1}$).

- 25 Termoliza complexelor declarați decurge în două trepte: în intervalul de temperaturi $125 \dots 130^\circ\text{C}$ derivatograma indică un efect endotermic, care conform scăderii masei corespunde ruperii moleculelor de apă din sfera interioară (deshidratării), iar la 330 (I) și 320 (II) decurge destrucția termooxidativă completă a ligandului chelatic L. În calitate de reziduu în cazul dat se formează un amestec de cristale mărunte, care conform rezultatelor analizei prin difracția razelor X, este compus din oxizi de lantan și cobalt(2+) sau nichel (2+).
- 30

- Exemplu de obținere a cobaltatului și nichelatului de lantan.** Pentru obținerea LaCoO_3 și LaNiO_3 produsele pirolizei la temperatură joasă ($350 \dots 400^\circ\text{C}$) a complexelor I și II au fost calcinate în cuptor la temperatura 800°C timp de o oră, și răcite ulterior ($4 \dots 5^\circ\text{C}/\text{min}$) până la temperatura camerei. În urma acestui procedeu se formează pulberi omogene policristaline de culoare neagră, identificarea cărora prin metoda difracției razelor X denotă în ele numai prezență de LaCoO_3 ($a=5,483$, $c=13,05$ Å) și LaNiO_3 ($a=5,451$, $c=6,560$ Å) cu structura perovschitului romboedric deformat. Rezistența specifică a LaCoO_3 și LaNiO_3 , obținuți din I și II este egală, corespunzător, cu 3 și $8 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ (293 K). Totodată nichelatul de lantan are un caracter metalic de conductibilitate, iar cobaltatul de lantan – semiconductor. Parametrii celulelor elementare și caracteristicile electrice ale LaCoO_3 și LaNiO_3 , coincid cu datele din literatură pentru cobaltatul și nichelatul de lantan, obținuți prin tehnologia tradițională de sinteză în fază solidă [1, 2].
- 35

- 40 Astfel, nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]cobalt(2+) și nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]nichel(2+) pot servi ca precursori pentru obținerea LaCoO_3 și LaNiO_3 cu modificarea asemănătoare perovschitului. Formarea cobaltatului și nichelatului de lantan în acest caz decurge într-o singură etapă, la temperatură mai joasă (de $1,9 \dots 1,1$ ori) și mai rapid (de $2 \dots 72$ ori), decât folosind tehnologia tradițională.
- 45

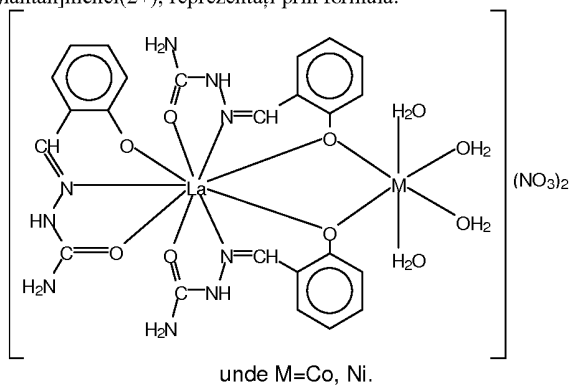
MD 1302 G2

6

5 **(57) Revendicare:**

Procedeu de obținere a cobaltatului și nichelatului de lantan cu structura perovskitului prin calcinarea compușilor inițiali ce conțin lantan și cobalt sau lantan și nichel, **caracterizat prin aceea că** în calitate de compuși inițiali se utilizează salicilidensemicarbazonații heterometalici - nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]cobalt(2+) sau nitratul de tetraacva[tris(salicilidensemicarbazonato)lantan]nichel(2+), reprezentați prin formula:

10



15

(56) Referințe bibliografice:

1. Sorenson S.C., Wrokieicz Y.A., Sis L.B., Witz G.P. Am. Ceram. Soc. Bull. 1974. V. 53, No 5, pag. 446-449
2. FR 2237985 A

Șef secție:

CRECETOV Veaceslav

Examinator:

JOVMIR Tudor

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 98-0235	(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 27.11.1998	(86) Cerere internațională PCT:
(30) Priorități recunoscute :	
(31) nr.: 32) data : 33) țara: :	
(54) Titlul : Procedeu de obținere a cobaltatului și nichelatului de lantan.	
Termeni caracteristici în limba română:	
II. D O C U M E N T A R E ÎN LITERATURA DE BREVETE DE INVENȚII	
Indicii clasificărilor de brevete :	
(51) Int. Cl. : C 01 F 17/00; C 01 G 51/04, 53/04	
MD Perioada	Brevete:
	Cereri publicate:
	Cereri nepublicate:
	Certificate MU:
BEA Perioada:	Brevete:
	Cereri:
	Rapoarte de documentare
Data	Examinator , Jovmir Tudor