

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

І.Д. Жилияк, В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко*, В.В. Трачевський**
Уманський державний аграрний університет
*Національний аграрний університет, м. Київ
**Технічний центр НАН України, м. Київ*

УДК 546.47:543.226

ГЕТЕРОМЕТАЛЬНИЙ $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ТА ЙОГО ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Дифосфати купруму (II) і цинку та продукти їх випалу знаходять застосування в каталізі, як антикорозійні засоби та складові шихти для люмінофорів [1-4]. Значний науковий інтерес становлять гетерометальні фосфати перехідних металів, які містять координований до йонів металів аміак [5, 6]. Не менш цікаві такі сполуки для сільськогосподарської практики, де відчувається потреба в розширенні асортименту ефективних мікродобрив з високим ступенем засвоюваності, які можна використовувати на різних стадіях онтогенезу, поживних сумішей та стимуляторів росту рослин. Це значною мірою стосується фосфатних добрив, оскільки вони є колекторами мікроелементів та важких металів і в процесі одержання, і при внесенні в ґрунт [7, 8]. Тому очевидною є актуальність дослідження речовин, що об'єднують у одній молекулі двовалентні d-метали, фосфатні і поліфосфатні аніони, аміак та воду, бо вони є моделями біологічно активних сполук [9,10], поліфосфатних добрив пролонгованої дії [11], а також форм, які виникають у процесі ретроградації фосфатів у ґрунті [7,12].

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

Експериментальна частина

Гетерометальний акваамінодифосфат купруму(II)-цинку синтезували з водно-аміачних розчинів дифосфатів методом висолювання ацетоном [13, 14]. Вихідними реагентами служили дифосфат купруму (II) і дифосфат цинку, синтезовані згідно [15, 16], концентрований водний аміак (23÷25% мас).

Синтез проводився наступним чином: механічну суміш дифосфатів купруму(II) та цинку із заданим мольним співвідношенням $\text{CuO}:\text{ZnO}$ розчиняли в концентрованому водному аміаку. Одержаний розчин вливали в ацетон. При цьому спостерігалася утворення донної фази у вигляді маслянистої рідини інтенсивно-синього кольору. Маточний розчин відділяли, донну фазу витримували на повітрі при 15÷25°C до повного видалення летких компонентів (аміаку, води, ацетону) і досягнення постійної маси. В результаті синтезу одержували полідисперсний порошок синього кольору. Аніонний склад продукту представлений (в перерахунку на P_2O_5), % (відн.): $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - 92.3; PO_4^{3-} - 7.7. Молекулярна формула сполуки відповідала складу $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. За даними кількісної паперової хроматографії [17], вихідні гідратовані дифосфати купруму та цинку містили домішку у вигляді монофосфат-йону PO_4^{3-} у кількості 5% (відн.) загального вмісту P_2O_5 .

Для синтезованого $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$:

Знайдено (%): CuO – 20.20; ZnO – 20.50; P_2O_5 – 35.30; NH_3 – 12.72; H_2O – 11.28;

Розраховано (%): CuO – 19.94; ZnO – 20.40; P_2O_5 – 35.58; NH_3 – 12.80; H_2O – 11.28.

Вміст Zn^{2+} визначали трилометрично [18], (йон купруму маскували тіосульфатом), Cu^{2+} – йодометрично, P_2O_5 – ваговим методом [19], аміак – відгонкою на апараті Сереньєва [19], вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні протягом 2 год при 750°C. Аніонний склад продуктів синтезу аналізували методом кількісної паперової хроматографії [17].

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне CuK_α -випромінювання, монохроматор – монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2θ 4-80°. Крок сканування складав 0,05°, час експозиції в точці 3-9 с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи $\text{K}\alpha_1$ -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 [20, 21]. Для одержаних в процесі термолізу нових речовин, уточнення параметрів елементарних комірок і розрахунки структурних параметрів досліджуваних зразків проводили методом повнопрофільного аналізу Рітвельда [22] з використанням параметрів ізоструктурних речовин, описаних в літературі, за програмою PowderCe E II 2.4 [23].

ІЧ спектри зразків записували в області 4000-400 cm^{-1} на спектрофотометрі Specord 75IR. Зразки для зйомок готували у вигляді таблеток на основі КВг з концентрацією досліджуваної речовини 0.3-0.5% мас. Електронні спектри дифузійного відбиття записували в області 35000 – 10000 cm^{-1} на спектрофотометрі UV-VIS Specord M40. 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 синтезованих продуктів здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D. Термічний аналіз здійснювали у динамічному режимі нагрівання. Технічні деталі проведення термічного аналізу конкретизовані нижче.

Обговорення результатів

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, синтезована сполука молекулярної формули $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ має ромбічний тип кристалічної решітки з наступними параметрами елементарної комірки: $a=6.860(2)$ Е; $b=15.720(1)$ Е; $c=18.716(3)$ Е; $V=2018.2$ Е³ (табл. 1). Важливо відмітити, що дана речовина не ізоструктурна одержаним раніше матрицям - акваамінодифосфатам $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [24, 25].

Таблиця 1

Рентгенограма $\text{Cu}_{1,0}\text{Zn}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

№ піку	d,Е	h k l	I, %
1	9.245	0 0 2	6
2	8.001	0 1 2	100
3	6.190	0 0 3	7
4	4.893	0 2 3	11
5	4.608	1 0 3	12
6	4.003	0 3 3	7
7	3.353	2 1 0	30
8	3.283	1 0 5	6
9	3.095	2 2 1	34
10	3.016	0 4 4	14
11	2.876	2 3 0	7
12	2.599	1 5 3	9
13	2.569	2 4 1	20
14	2.340	0 0 8	15
15	2.314	0 1 8	6
16	2.219	2 2 6	14
17	1.901	2 6 4	6
18	1.834	3 1 6	6
19	1.644	4 1 3	6
20	1.569	2 3 10	5

Спектри електронного парамагнітного резонансу $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ містять суперпозиції ліній з параметрами $g_{\parallel} = 2.222$, $g_{\perp} = 2.045$, $g_{\text{ef.}} = 2.121$ і $g_{\text{ef.}} = 2.133$, $\Delta H = 27.17$ (mT), тоді як для ЕПР спектру близького за складом акваамінодифосфату купруму $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ спостерігається синглет з параметрами $g_{\text{ef.}} = 2.128$, $\Delta H=43$ (mT) [5]. Така різниця може вказувати на формування в структурі двох типів парамагнітних центрів – статистично розподілених пар Cu-Zn і Cu-Cu.

Статистичний аналіз результатів структурних досліджень показав, що кристалічні ґратки дифосфатів двовалентних металів для більшості випадків містять нееквівалентні кристалографічні позиції йонів M^{2+} [5, 26-29]. Звичайно домінують фрагменти з попарним входженням йонів металів, які знаходяться на відстані $3.08 \div 3.52$ Е. При цьому відстані $\text{M}^{2+}-\text{M}^{2+}$ є достатніми для прояву обмінних

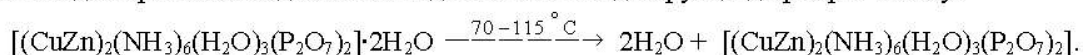
взаємодій. Таким чином, для $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ можна передбачати формування пар Cu-Cu, Cu-Zn і Zn-Zn з відстанями $M^{2+}-M^{2+}$ в межах $3.08 \div 3.52$ Е. Величина g_{ef} , як показує порівняння з параметрами комплексів Cu^{2+} з однорідним і різним донорним оточенням (в даному випадку донорами є атоми кисню і нітрогену), вказує на формування у вузлах ґраток різнолігандних координаційних сполук з йон-молекулярними та йон-йонними зв'язками $M^{2+} - \text{H}_2\text{O}$, $M^{2+} - \text{NH}_3$, $M^{2+} - \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [5].

В електронному спектрі $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ спостерігається смуга, яка є суперпозицією двох смуг поглинання із значеннями ν_{max} 15800 і 13500 cm^{-1} , характерними для іонів Cu^{2+} . Відомо, що для серії октаедричних і псевдооктаедричних комплексів заміщених аміакатів $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_{6-x}]^{2+}$ (де $x = 1-6$) існує лінійна залежність між енергією хоча б одного з перших двох дозволених спіном переходів і кількістю атомів нітрогену молекул аміаку, що координуються. Більш того, виявлений взаємозв'язок між енергією переходів, що обумовлюють смуги поглинання в спектрах і теплотами утворення відповідних комплексів порівняно з гексааква-йонами [30].

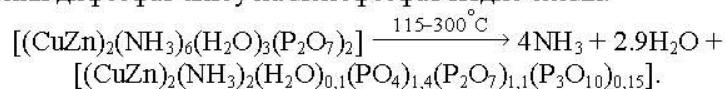
Співвідношення інтенсивностей цих смуг поглинання залежить від атомної частки катіонів металів, що ввійшли до складу кристалічної матриці в процесі ізоморфного заміщення при переході до CuZnP_2O_7 . Це свідчить про перерозподіл донорних молекул NH_3 і H_2O між координаційними сферами Cu^{2+} і Zn^{2+} , які мають різну спорідненість до вказаних молекул, так само, як і до фосфатних ацидологандів, (наприклад, загальна константа нестійкої для йону $[\text{CuNH}_3]^{2+}$ $K = 6,6 \cdot 10^{-7}$, а для $[\text{ZnNH}_3]^{2+}$ $K = 4,26 \cdot 10^{-3}$ [31]). Крім того, можливо, характер такого перерозподілу визначається і структурним чинником. Використання кількісних кореляцій [30] дає підставу вважати, що зміна характеристик спектрів свідчить про формування в процесі конкурентного перерозподілу лігандів хромофорів типу CuIN_3O і $\text{Cu}_3\text{N}_1\text{O}$.

Термічний аналіз $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ вивчено в інтервалі $20-815^\circ\text{C}$ з динамічним режимом підвищення температури при швидкості нагріву зразків 5 град \cdot хв $^{-1}$. В дослідженнях використовували платинові циліндричні тиглі з кришкою; наважка речовини складала $0.400-0.500$ г.

За даними термічного аналізу (рис. 1), процес термолізу синтезованої речовини розпочинається при 70°C і супроводжується, судячи з форми кривої ДТА, ендотермічними ефектами з мінімумами при 115 , 255 , 280 і 410°C . При 460°C спостерігається максимум екзотермічного ефекту, який накладається на ендотермічний, про що, зокрема, свідчить стрибок втрати маси зразку на кривих ДТГ і ТГ. На кривій ТГ спостерігається втрата маси зразка в інтервалі від 70 до 460°C . За даними хімічного аналізу продуктів нагрівання (рис. 1, криві 2, 3) встановлено, що в інтервалі $70-135^\circ\text{C}$ $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ втрачає $1,43$ моль H_2O і $0,30$ моль NH_3 . При цьому, за даними хроматографії (табл. 2), в зразку, відібраному при 135°C , міститься 14% відн. P_2O_5 у вигляді PO_4^{3-} і 86% у вигляді $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Такі результати свідчать про те, що на першій стадії переважно видаляється вода без істотної деструкції дифосфат-аніону:

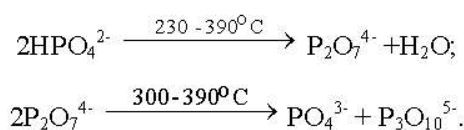


Дані кількісної хроматографії (табл. 2) свідчать про те, що при термолізі речовини аж до $280-300^\circ\text{C}$ відбувається перетворення дифосфат-аніону на монофосфат згідно схеми:

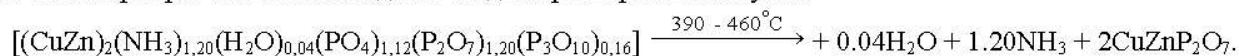


За даними рентгенофазового аналізу (рис. 2), вже при 135°C починається процес аморфізації речовини, що свідчить про активну роль води в кристалічній структурі сполуки. Рентгеноаморфний стан речовини зберігається аж до 390°C .

Підвищення температури від 230 до 390°C призводить до зменшення концентрації монофосфат-йонів і зростання вмісту дифосфат- і триполіфосфат-йонів, що супроводжується видаленням ще 1.2 моль аміаку і лише 0.1 моль води. Такий розподіл P_2O_5 за олігоформами з врахуванням відомих уявлень про процеси термічних перетворень гідратованих фосфатів можна вважати наслідком процесів конденсації фосфатів та їх диспропорціювання:



При 460°C з рентгеноаморфних продуктів термолізу (рис. 2) кристалізується нова фаза, структура якої при подальшому нагріванні не змінюється аж до 815°C. Супроводжується цей процес кристалізації значним екзотермічним ефектом і спрощенням аніонного складу зразків за рахунок зменшення вмісту три- і монофосфат-йонів. Схема даної стадії перетворення наступна:



Таблиця 2

Зміна складу амінодифосфату купруму(II)-цинку в процесі термолізу

T, °C	Склад за даними хімічного аналізу	Розподіл P ₂ O ₅ , % відн.			Кількість моль H ₂ O і NH ₃ , видалених з вихідної речовини	
		PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	NH ₃	H ₂ O
20	CuO·ZnO·P ₂ O ₅ ·3.00NH ₃ ·2.50H ₂ O	7.7	92.3	-	0	0
135	CuO·ZnO·P ₂ O ₅ ·2.70NH ₃ ·1.07H ₂ O	14.0	86.0	-	0.30	1.43
230	CuO·ZnO·P ₂ O ₅ ·1.79NH ₃ ·0.12H ₂ O	44.9	55.1	-	1.21	2.38
300	CuO·ZnO·P ₂ O ₅ ·1.00NH ₃ ·0.06H ₂ O	36.1	52.8	11.1	2.00	2.44
390	CuO·ZnO·P ₂ O ₅ ·0.59NH ₃ ·0.02H ₂ O	28.0	60.0	12.0	2.41	2.48
465	CuO·ZnO·P ₂ O ₅	9.8	81.2	-	3.00	2.50
605	CuO·ZnO·P ₂ O ₅	8.8	91.2	-	3.00	2.50
815	CuO·ZnO·P ₂ O ₅	7.8	92.2	-	3.00	2.50

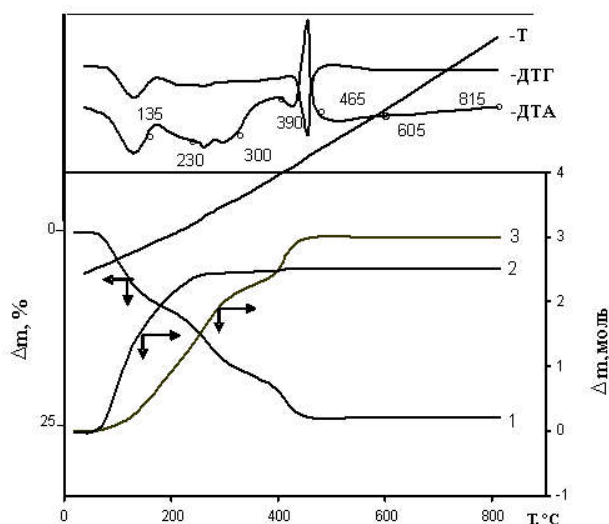


Рис. 1. Термогравиметричні криві нагрівання $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ і відповідні їм величини втрати маси ТГ (1), H_2O (2) і NH_3 (3) (кружками на кривій ДТА позначені точки одержання зразків для досліджень)

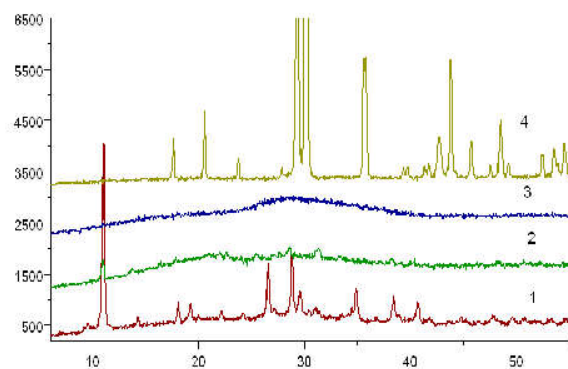


Рис. 2. Дифрактограми $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (1) і продуктів випалу при 135 (2), 230-390 (3) і 815°C (4)

Згідно до даних рентгенографії (рис. 2), кінцевим продуктом термолізу є безводний дифосфат купруму(II)-цинку, який утворюється при 460°C. Методом повнопрофільного аналізу встановлено, що його просторова група $C 2/m$, він має моноклінний тип кристалічної решітки з параметрами елементарної комірки: $a=6.734(1)$ Е, $b=8.203(4)$ Е, $c=4.547(2)$ Е, $\beta=107.50^\circ$, $V=239.53$ Е³ і це відповідає даним, описаним в літературі [26].

Порядок видалення води і аміаку з речовини пояснюється різною силою зв'язків молекул H_2O і NH_3 з йонами d-металів і формуванням водневих зв'язків в ланцюжку катіон-ліганд-фосфат-аніон з усередненням електронної густини. Це підтверджується даними ІЧ спектроскопічного дослідження продуктів термолізу $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, які фіксують наявність деформаційних асиметричних і

симетричних коливань молекул аміаку при 1595 і 1410 cm^{-1} відповідно у складі продуктів випалу аж до 390°C, коли коливань молекул води вже не спостерігається (табл. 3) [5, 6, 25, 32].

Таблиця 3

ІЧ спектри $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ і продуктів його випалу

Продукти випалу при T, °C							Віднесення частот
20	135	230	300	390	465	815	
3450 пл. 3320 с.	3400 пл. 3300 с. 3260 сл.	3315-3100 с.ш.п. 3050 пл.	3315-3100 с.ш.п. 3050 пл.	3300-3100 с.ш. 3050 пл.			$\nu(\text{H}_2\text{O}), \nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3220 сл. 3175 с. 3140 сл.	3210 сл. 3190 сл. 3160 сл. 3100 пл.						
3060 пл. 2900 пл. 1600 ср. 1420 ср.	3000 пл. 2860 пл. 1600 ср. 1430 ср.	2850 пл. 1400 ср.	2950 пл. 1595 сл. 1410 ср.	1410 ср.			$\nu(\text{H}_2\text{O}), \delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1245 пл. 1165 пл. 1145 пл. 1125 с. 1080 с. 1030 пл.	1240 пл. 1170 пл. 1150 сл. 1110 с. 1070 с. 1000 пл.	1230 пл. 1085 с. 1025 пл. 1000 пл.	1180 пл. 1100 пл. 1080 с. 1020 пл. 1000 пл. 980 пл.	1180-1060 с.ш. 1010 пл. 1000 пл. 990 пл.	1160 сл. 1150 сл. 1140 сл. 1080 с. 1030 сл.	1180 пл. 1150 сл. 1110 сл. 1080 с. 1030 сл.	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3) [\text{P}_2\text{O}_7]$
890 с. 685 ср.	910 с. 690 ср.	900 с. 700 сл.	890 с. 700 сл.	920 с. 720 ср.	900 с. 730 ср.	930 с. 710 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3) (\text{PO})$ $\nu_{\text{as}}(\text{PO}) [\text{P}_2\text{O}_7]$
520 ср. 480 пл. 435 пл.	535 с. 490 пл. 435 пл.	540 с.	580 пл. 540 с.	520 с.	540 с. 500 пл.	520 с. 500 с.	$\delta_{\text{as}}(\text{OPO})$ $\delta_{\text{s}}(\text{OPO})$ $\nu(\text{Zn-N}), \nu(\text{Zn-O})$

с – сильна, ср – середня, сл – слабка, ш – широка інтенсивна смуга поглинання, пл – плече.

РЕЗЮМЕ

Досліджено фізико-хімічних властивості гетерометального акваамінодифосфату купруму(II)-цинку $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ та вивчені термічні перетворення у динамічному режимі нагрівання. На основі результатів комплексу аналізів (хімічного, ІЧ спектроскопічного, паперової хроматографії і рентгенофазового) продуктів нагрівання запропоновано схеми термічних перетворень акваамінодифосфату купруму(II)-цинку

РЕЗЮМЕ

Исследованы физико-химические свойства гетерометального аквааминодифосфата меди(II)-цинка $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и изучены термические превращения в динамическом режиме нагревания. На основе результатов комплекса анализов (химического, ИК спектроскопического, бумажной хроматографии и рентгенофазового) продуктов нагревания предложены схемы термических превращений гидратированного аммиачного дифосфата меди(II)-цинка.

SUMMARY

It was established physical and chemical properties of mixed-metal Copper(II)-Zinc aquaaminophosphate $\text{CuZnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ and its thermal transformation in dynamic conditions of heating. Basing into complexing data of chemical analysis, IR spectroscopy, paper chromatography and X-ray analysis results of heated products, it was proposed schemes of thermal transformations of Copper(II)-Zinc hydrated aminodiphosphate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Glaum R. Neue Untersuchungen an wasserfeien Phosphaten der Übergangsmetalle. Gießen: Justus - Liebig - Universität, 1999. - P. 217.
2. Калинин А.А., Кабанова Г.В., Кириллов И.П. Исследование связи каталитической активности фосфатных катализаторов с условиями их приготовления // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1965.-Т. 8, № 1. - С. 88-93.
3. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. К.: Наукова думка, 1987. - 216 с.
4. Констант З. А., Диндуне А. П. Фосфаты двухвалентных металлов. - Рига: Зинатне, 1987. - 371 с.
5. Копилевич В.А., Жилияк И.Д., Войтенко Л.В., Трачевский В.В. Гетерометалльные акваминодифосфаты // Журн. общ. химии. - 2006.- Т. 76. - Вып. 9. - С. 1445 - 1451.
6. Войтенко Л.В., Жилияк И.Д., Копилевич В.А. Двойные гидратированные аммиачные дифосфаты кобальта (II) - меди (II) и никеля (II) - меди (II) // Журн. прикл. химии. - 2005.- Т. 78. - Вып. 3. - С. 369 - 372.
7. Бабейова Н.О., Главати О.Л., Главати Л.О. Влияние органических и неорганических веществ на движение тяжелых металлов в почве // Экологические и ресурсосбережение. - 2000. - № 6. - С. 38 - 49.
8. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. - М.: Академия, 2003. - 400 с.
9. Korpilovich V.A., Kokhan S.S., Voitenko L.V. The effect of fertilization in the long-term field experiment on the quality of silage maize in the Northern Forest-Steppe of Ukraine Fertilization for Sustainable plant production and soil fertility // 11th World Fertilizer Congress of CIEC. Proceedings. - Belgium: Ghent. - 1997, Vol. II. - P. 296.
10. Войтенко Л. В. Гідратовані аміачні фосфати кобальту (II), міді (II), цинку: Дис... канд. хім. наук.: 02.00.01 / Інститут заг. та неорг. хімії ім. В. І. Вернадського. - К., 1994. - 200 с.
11. Федюшкин Б.Ф. Минеральные удобрения с микроэлементами: Технология и применения. - Л.: Химия, 1989. - 272 с.
12. Кудярова А.Ю. Педогеохимия орто- и полифосфатов в условиях применения удобрений. - М.: Наука, 1993. - 240 с.
13. Жилияк И.Д., Копилевич В.А., Войтенко Л.В. Гідратовані аміачні дифосфати міді(II)-цинку // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. - 2004. - Вып. 11-12. - С.12-15.
14. Патент № 8384 України, С01В 25/42. Твердий гідратований подвійний аміачний пірофосфат міді (II) - цинку / В. А. Копілевич, І. Д. Жилияк, Л. В. Войтенко (Україна); № - 20040705991; Заявл. 20.07.2004; Опубл. 15.08.2005. Бюл. № 8.
15. Кохановский В. В., Земцова З. Н. Взаимодействие водных растворов пирофосфатов калия и азотнокислой меди // Весті АН Беларускай ССР. - 1981.- № 5. - С. 5-9.
16. Кохановский В. В. Исследование малорастворимых соединений в системе $K_4P_7O_7 - Zn(NO_3)_2 - H_2O$ // Журн. неорганической химии. - 1995. - Т. 40, №1. - С. 173-176.
17. Продан Е. А., Продан Л. И, Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение. - Минск: Наука и техника, 1969. - 536 с.
18. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. Сер. Аналитическая химия элементов. - М.: Наука, 1975. - 198 с.
19. 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.
20. M.V. Karpets, Yu.V. Milman, O.M. Barabash, N.P. Korzhova, O.N. Senkov, D.B. Miracle, T.N. Legkaya, I.V. Voskoboynik. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti // Intermetallics. - 2003. - Vol. 11. - P. 241-249.
21. Щехтман В.Ш., Диланян Р.А. Введение в рентгеновскую кристаллографию. - Черногорловка (Моск. обл.): Изд-во ИПХ РАН, 2002. - 144 с.
22. Altomare A., Caliendo R., Cuocci C., Giacobozzo C., Moliterni A., Grazia G. A systematic procedure for the decomposition of a powder diffraction pattern // J. Appl. Crystallogr. - 2003. - Vol. 36, № 3.- P. 906-913.
23. http://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe
24. Копилевич В.А., Войтенко Л.В., Жилияк И.Д. Синтез и термические превращения гидратированного аммиачного дифосфата меди(II) // Журн. неорганической химии. - 2005.- Т. 50, № 11. - С. 1769 - 1775.
25. Копилевич В.А., Войтенко Л.В., Жилияк И.Д. Гидратированный аммиачный дифосфат цинка, выделенный из водно-аммиачных растворов, и его термические свойства // Журн. прикл. химии. - 2005.- Т. 78. - Вып. 7. - С. 1060 - 1064.
26. El Maadi A., Boukhari A., Holt E. M., Flandrois S. Synthesis and characterization of $(Zn,M)_2P_2O_7$ (M=Mn,Cu) // Journal of Alloys Compd. - 1994. - Vol. 205. - P. 243 - 247.
27. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т.1. 651 с.

28. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. М.: Наука, 1988. - 181 с.
29. Митрофанов В.Я., Никифоров А.Е., Черепанов В.Ч. Спектроскопия обменно-связанных комплексов в ионных кристаллах. -М.: Наука, 1985. - 144 с.
30. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х. ч. Ч. 2. Перев. с англ. - М.: Мир, 1987. - 445 с.
31. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд. АН СССР, 1959. - 206 с.
32. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В. В. Печковского. - М.: Наука, 1990. - 244 с.

Поступило до редакції 01.02.2008 р.

Л.М. Абарбарчук, В.А. Копілевич, В.В. Абарбарчук
Національний аграрний університет, м. Київ

УДК 546.185.42.05

РОЗРОБКА СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ ГІДРОКСОФОСФАТУ СТРОНЦІЮ

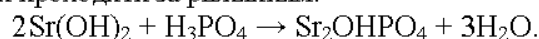
Інтерес до фосфатів стронцію викликаний можливістю їх практичного використання для виробництва люмінофорів [1,2], спеціального оптичного скла [3,4], кераміки з заданими властивостями [5], каталізаторів, інгібіторів [6], колекторів в хімічному аналізі [7] тощо.

В літературі згадується два шляхи синтезу $\text{Sr}_2\text{OH}(\text{PO}_4)_2$ і гідроксилатиту стронцію $[\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$: 1) повільним гідролізом середнього фосфату [8-10]; 2) взаємодією стехіометричних кількостей розчинів нітрату стронцію, гідрофосфату та гідроксиду калію [11]. Однак, ці сполуки слід розглядати не як індивідуальний гідроксофосфат стронцію, а як його комплекс з середнім фосфатом: $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Sr}_2\text{OHPO}_4$.

Жодних відомостей про існування ще одного типу гідроксофосфату стронцію складу Sr_2OHPO_4 не знайдено, хоча існує оксифосфат $\text{Sr}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, який повинен бути кінцевим продуктом зневоднення саме Sr_2OHPO_4 .

Синтез гідроксофосфату стронцію виконаний з врахуванням закономірностей процесу одержання середнього фосфату, розглянутого раніше [12]. Тому як вихідний реагент використовували лише гідроксид стронцію, бо, як вже було з'ясовано раніше, використання в реакції нейтралізації карбонату є недоцільним внаслідок зафосфачування поверхні його зерен.

При цьому синтез повинен проходити за рівнянням:



Перші дві серії дослідів виконані у відкритому реакторі за атмосферного тиску. Синтез проводили, дотримуючись наступної послідовності операцій. В термостатований реактор з невеликою кількістю води при постійному перемішуванні по чергово вводили розчин H_3PO_4 та порошкоподібний гідроксид стронцію. При цьому було встановлено, що після введення всієї кількості реагентів при 20°C стабілізація рН реакційної суміші та повне припинення розкладу гідроксиду настає після 3-4 год. інтенсивного перемішування реагентів. Після охолодження осад відділяли від маточного розчину, промивали дистильованою водою та висушували при 50°C .

Результати першої серії експериментів наведено в табл. 1 та 2, де показано вплив температури, тривалості нейтралізації та концентрації H_3PO_4 на бруто-склад продуктів синтезу.

Встановлено (табл. 1), що температура в межах від 20 до 90°C та зміна тривалості процесу нейтралізації від 1 до 10 год. майже не впливають на бруто-склад продуктів синтезу, які за мольним співвідношенням $\text{SrO}:\text{P}_2\text{O}_5$ повинні належати до гідроксофосфату стронцію. Але рентгенофазовий аналіз показав, що одержана сполука є сумішшю гідрофосфату стронцію та гідроксиду стронцію:

