

УДК 546.05:546.185'546.47'546.48'546.171.1

СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДВІЙНИХ ТА ЗМІШАНИХ АКВААМІНОФОСФАТІВ ЦИНКУ-КАДМІЮ

Фосфати цинку і кадмію знаходять широке застосування в каталізі, як антикорозійні засоби та люмінофори [1-3]. Значний науковий інтерес має синтез гідратованих монофосфатів d-елементів, що містять координований до йону металу аміак [4-8].

Мета даної роботи полягала в одержанні у твердому стані нових фосфатів змішаного складу за катіонною та катіонно-аніонною компонентами, які не описані в літературі, котрі можуть знайти своє практичне використання в народному господарстві.

Експериментальна частина

Подвійні аквааміномонофосфати цинку-кадмію та змішані аквааміноортопірофосфати цинку-кадмію синтезували методом висолювання із водно-аміачних розчинів ацетоном [4]. Як вихідні реагенти використовували механічну суміш монофосфатів цинку та кадмію або монофосфату цинку та дифосфату кадмію, синтезованих згідно до методик [7], [9] та [10], в заданому мольному співвідношенні.

Синтез об'єктів дослідження проводили наступним чином. Механічну суміш фосфатів із заданим мольним співвідношенням Zn:Cd повністю розчиняли в концентрованому водному розчині аміаку. Потім водно-аміачний розчин вливали в ацетон і отримували донну фазу у вигляді прозорої в'язкої маси. Маточний розчин зливали, донну фазу висушували при 18-25°C до постійної маси. Умови синтезу та склад одержаних продуктів наведені в табл. 1 і табл. 2.

Вміст Zn^{2+} та Cd^{2+} визначали методом інверсійної хронопотенціометрії [11], P_2O_5 – гравіметрично у вигляді хінолінмолібдатого комплексу [12], аміак – відгонкою на апараті Серен'єва [13], вміст води та аміаку – за різницею втрати маси при прожарюванні у муфельній печі при 700°C на протязі 1 год.

Важливим моментом при дослідженні речовин з різними комбінаціями моно- і дифосфатних компонентів є встановлення розподілу аніонних форм у кожній з синтезованих сполук. Для цього використано метод кількісної паперової хроматографії (при 4-6°C із застосуванням кислотного розчинника на основі ацетону та трихлороцтової кислоти) для розділення лінійних форм поліфосфатних аніонів [14].

ІЧ сектри одержували з використанням спектрофотометра Specord 75-IR. Зразки для зйомки готували у вигляді таблеток, спресованих з KBr, де концентрація досліджуваної речовини складала 0.2-0.3 мас. %.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне CuK_{α} -випромінювання. Як монохроматор використовувався 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 [15].

Обговорення результатів

На основі даних, наведених в табл. 1 та табл. 2, можна зробити висновок, що збільшення мольної частки кадмію в синтезованих сполуках майже в усіх випадках корелює із зменшенням кількості координованих внутрішнь-осферних молекул аміаку в складі отриманих координаційних сполук.

В ІЧ спектрах (табл. 3) продуктів синтезу в області 3490-2800 cm^{-1} спостерігається інтенсивна широка смуга поглинання, віднесена до валентних коливань води та координованих молекул аміаку. В області 1670-1550 cm^{-1} фіксуються максимуми, що можуть відповідати деформаційним коливанням як води, так і аміаку. В області 1455-1385 cm^{-1} розташовані смуги поглинання аміаку, який утворює стійкий водневий зв'язок з переносом протону між координованим до йону металу азотом і фосфатними аніонами, що супроводжується усередненням електронної густини по всьому ланцюгу атомів [6,7]. В області 1260-1215 cm^{-1} спостерігається смуга поглинання, віднесена до симетричних деформаційних коливань молекул NH_3 [7,8].

Таблиця 1

Склад твердих подвійних аквааміноортофосфатів цинку-кадмію

Мольне співвідношення CdO:ZnO	Вміст компонентів, мас %					Брутто-склад продуктів синтезу
	ZnO	CdO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O	
0.6 : 2.4	8.38	52.92	24.41	3.88	10.44	Zn _{0.6} Cd _{2.4} (PO ₄) ₂ ·1.3NH ₃ ·3.4H ₂ O (рентгеноаморфний)
1.0 : 1.5	17.46	41.31	25.37	5.76	10.15	Zn _{1.2} Cd _{1.8} (PO ₄) ₂ ·1.9NH ₃ ·3.2H ₂ O (рентгеноаморфний)
1.5 : 1.5	22.72	35.79	26.38	4.52	10.68	Zn _{1.5} Cd _{1.5} (PO ₄) ₂ ·1.4NH ₃ ·3.2H ₂ O (рентгеноаморфний)
1.5 : 1.0	27.28	28.68	26.43	8.54	9.05	Zn _{1.8} Cd _{1.2} (PO ₄) ₂ ·2.7NH ₃ ·3.2H ₂ O (рентгеноаморфний)
2.4 : 0.6	38.47	15.25	27.93	10.19	8.19	Zn _{2.4} Cd _{0.6} (PO ₄) ₂ ·3.1NH ₃ ·2.3H ₂ O (рентгеноаморфний)

Таблиця 2

Склад твердих змішаних подвійних аквааміноортогідрофосфатів цинку-кадмію

Мольне співвідношення ZnO:CdO у вихідній суміші	Компонентний склад, мас %					Брутто-склад продуктів синтезу	
	ZnO	CdO	P ₂ O ₅		NH ₃		H ₂ O
			Розподіл P ₂ O ₅ , відн. %				
			PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻			
1.0 : 1.0	19.56	31.68	29.19		6.79	13.07	Zn _{1.20} Cd _{1.20} (PO ₄) _{0.80} (P ₂ O ₇) _{0.60} ·2.4NH ₃ ·3.8H ₂ O (кристалічний)
			40.18	59.82			
1.0 : 1.5	14.57	36.61	28.91		6.50	13.39	Zn _{0.90} Cd _{1.35} (PO ₄) _{0.60} (P ₂ O ₇) _{0.70} ·2.0NH ₃ ·3.5H ₂ O (кристалічний)
			39.25	60.75			
1.0 : 4.0	7.04	46.03	29.93		4.98	12.58	Zn _{0.43} Cd _{1.70} (PO ₄) _{0.30} (P ₂ O ₇) _{0.85} ·1.1NH ₃ ·3.7H ₂ O (кристалічний)
			14.80	85.20			
1.5 : 1.0	24.50	26.43	29.17		6.09	13.77	Zn _{1.50} Cd _{1.00} (PO ₄) _{1.00} (P ₂ O ₇) _{0.50} ·2.4NH ₃ ·3.3H ₂ O (кристалічний)
			49.60	50.40			
4.0 : 1.0	34.32	15.89	29.21		7.94	13.63	Zn _{2.16} Cd _{0.54} (PO ₄) _{1.40} (P ₂ O ₇) _{0.30} ·2.7NH ₃ ·3.4H ₂ O (рентгеноаморфний)
			70.34	29.66			

В ІЧ спектрах всіх сполук в області 1100-980 см⁻¹ міститься ряд сильних смуг поглинання, які відносяться до асиметричних коливань групи PO₄³⁻, а в області 940-895 см⁻¹ – до симетричних валентних коливань PO₄³⁻ [7]. Слабкі смуги спостерігаються в області 750-670 см⁻¹, що відповідають лібраційним коливанням координованого аміаку. Нижче 610 см⁻¹ фіксуються смуги поглинання, віднесені до деформаційних асиметричних і симетричних коливань PO₄³⁻, а також і коливань валентних зв'язків Me-N і Me-O [16].

Результати рентгенофазового аналізу показали, що подвійні аквааміноортофосфати цинку-кадмію виявилися рентгеноаморфними (рис. 1).

Було встановлено, що тверді змішані подвійні аквааміноортогідрофосфати цинку-кадмію можуть бути як рентгеноаморфними, так і кристалічними (рис. 2). Рентгеноаморфним виявився зразок брутто-складу Zn_{2.16}Cd_{0.54}(PO₄)_{1.4}(P₂O₇)_{0.3}·2.7NH₃·3.4H₂O (мольне співвідношення ZnO:CdO=4.0:1.0), причому при відсутності чітко виражених максимумів відбиття на рентгенограмі присутні ознаки у вигляді широкого гало наявності певних „зародків” кристалічності, які далі проявляються у вигляді піків у відповідній області на спектрах кристалічних зразків брутто-складу Zn_{2.5}Cd_{2.5}(PO₄)_{1.67}(P₂O₇)_{1.25}·4.9NH₃·7.8H₂O, Zn_{2.0}Cd_{3.0}(PO₄)_{1.33}(P₂O₇)_{1.5}·4.5NH₃·7.9H₂O, Zn_{3.0}Cd_{2.0}(PO₄)_{2.0}(P₂O₇)_{1.0}·4.7NH₃·6.6H₂O. Вказані три сполуки ізоструктурні між собою та характеризуються індивідуальним типом кристалічної структури, для якого розраховані параметри елементарної комірки, що задовільно індиціюються у моноклінній сингонії. Кристалічний зразок складу Zn_{1.0}Cd_{4.0}(PO₄)_{0.67}(P₂O₇)_{2.0}·2.5NH₃·8.6H₂O має принципово іншу структуру, що відноситься до ромбічної сингонії. Кристалохімічні характеристики вказаних сполук наведено у табл. 4.

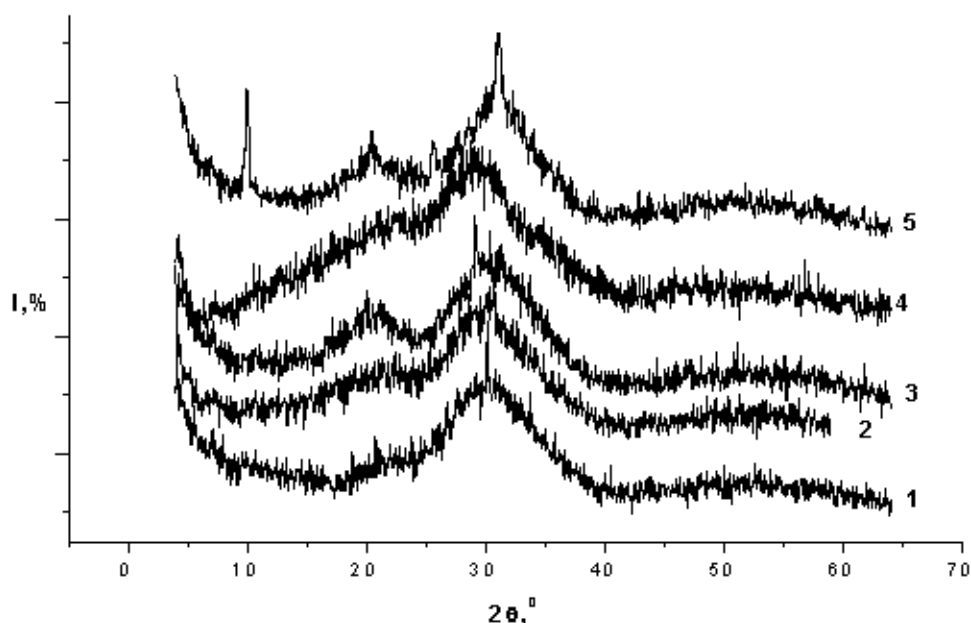


Рис.1. Рентгенограми подвійних аквааміноортофосфатів цинку-кадмію брутто-складу $Zn_{0.6}Cd_{2.4}(PO_4)_2 \cdot 1.3NH_3 \cdot 3.4H_2O$ (1); $Zn_{1.2}Cd_{1.8}(PO_4)_2 \cdot 1.9NH_3 \cdot 3.2H_2O$ (2); $Zn_{1.5}Cd_{1.5}(PO_4)_2 \cdot 1.4NH_3 \cdot 3.2H_2O$ (3); $Zn_{1.8}Cd_{1.2}(PO_4)_2 \cdot 2.7NH_3 \cdot 3.2H_2O$ (4); $Zn_{2.16}Cd_{0.54}(PO_4)_{1.4}(P_2O_7)_{0.3} \cdot 2.7NH_3 \cdot 3.4H_2O$ (5)

Таблиця 3

Дані ІЧ спектрів вихідних речовин та синтезованих продуктів (ν , cm^{-1})

$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4.0H_2O$ O	$Cd_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$	$Cd_2P_2O_7 \cdot 5.0H_2O$ O	$Zn_{1.5}Cd_{1.5}(PO_4)_2 \cdot 1.4NH_3 \cdot 3.2H_2O$	$Zn_{1.2}Cd_{1.2}(PO_4)_{0.8}(P_2O_7)_{0.6} \cdot 2.4NH_3 \cdot 3.8H_2O$	Віднесення
3480-3140 с.ш.	3450 с. 3160 ш. 3030 ш.	3600-3000 с.ш.п.	3400 сл. 3335 сл. 3140 с.	3400 пл. 3325 с. 3190 с.	$\nu(H_2O)$, $\nu_{as}(NH_3)$
1675 пл. 1630 сл. 1625 ср. 1600 ср.	1680 пл. 1585 с.	1640ср. 1570 сл.	1615 ср. 1550 ср.	1610 ср. 1570 ср.	$\nu(H_2O)$, $\delta_{as}(NH_3)$
-	-	-	1455 пл. 1440 сл. 1385 сл. 1215 ср.	1450 пл. 1395 пл. 1315 ср. 1260 пл.	$\delta_s(NH_3)$
1090 с. 1005 сл. 995 с.	1075 с. 1010 ср. 995 с.	1110 с. 1070 с. 1030 сл.	1100 пл. 1005 с.	1110 пл. 1050 пл. 1025 с.	$\nu_{as}(PO_4)$, (P_2O_7)
940 с.	980 пл. 945 ср. 890 ср. 750 с.	895 с.	925 сл.	935 пл.	$\nu_s(PO_3)$, (PO)
610 с. 555 пл.	670 сл. 570 с. 550 сл.	665 с. 540 с.	670 пл. 610 пл. 580 ср.	700 пл. 600 пл. 570 ср.	$\nu_{as}(POP)[PO_4], [P_2O_7]$ $\delta_{as}(OPO)$ $\delta_s(OPO)$
475 пл.	490 сл.	480 пл.	485 пл.	490 пл. 480 пл. 470 ср.	$\nu(Me-N)$, $\nu(Me-O)$

с. - сильна; *ср.* - середня; *сл.* - слабка; *ш.* - широка смуги поглинання; *пл.* - плече.

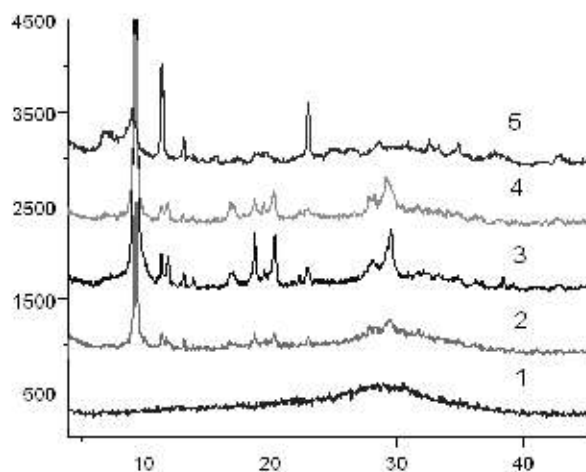


Рис. 2. Рентгенограми подвійних аквааміноортопірофосфатів цинку-кадмію брутто-складу $Zn_{2.16}Cd_{0.54}(PO_4)_{1.4}(P_2O_7)_{0.3} \cdot 2.7NH_3 \cdot 3.4H_2O$ (1); $Zn_{1.5}Cd_{1.0}(PO_4)_{1.0}(P_2O_7)_{0.5} \cdot 2.4NH_3 \cdot 3.3H_2O$ (2); $Zn_{1.2}Cd_{1.2}(PO_4)_{0.8}(P_2O_7)_{0.6} \cdot 2.4NH_3 \cdot 3.8H_2O$ (3); $Zn_{0.9}Cd_{1.35}(PO_4)_{0.6}(P_2O_7)_{0.7} \cdot 2.0NH_3 \cdot 3.5H_2O$ (4); $Zn_{0.43}Cd_{1.7}(PO_4)_{0.3}P_2O_7)_{0.85} \cdot 1.1NH_3 \cdot 3.7H_2O$ (5).

Таблиця 4

Кристалохімічні характеристики аквааміноортопірофосфатів цинку-кадмію

Сполука брутто-складу	Параметри елементарної комірки				Об'єм комірки, \AA^3	Сингонія
	a, \AA	b, \AA	c, \AA	γ , град		
$Zn_{2.0}Cd_{3.0}(PO_4)_{1.33}(P_2O_7)_{1.5} \cdot 4.5NH_3 \cdot 7.9H_2O$	9.480	12.859	6.727	93.00	818.25	Моноклінна
$Zn_{1.0}Cd_{4.0}(PO_4)_{0.67}(P_2O_7)_{2.0} \cdot 2.5NH_3 \cdot 8.6H_2O$	8.819	12.528	15.951	90.00	1762.32	Ромбічна

Отже, вперше виділені з водно-аміачних розчинів у твердому стані сполуки змішаного складу за катіонною чи катіонно-аніонною компонентами - аквааміноортофосфати та аквааміноортопірофосфати цинку-кадмію. Синтезовані сполуки вивчені методами хімічного і рентгенофазового аналізу, інтерпретовано їх ІЧ спектри.

РЕЗЮМЕ

Вперше виділені з водно-аміачних розчинів у твердому стані сполуки змішаного складу за катіонною чи катіонно-аніонною компонентами - аквааміноортофосфати та аквааміноортопірофосфати цинку-кадмію. Синтезовані сполуки досліджені хімічними методами, ІЧ спектроскопією та рентгенофазовим аналізом.

РЕЗЮМЕ

Впервые выделены из водно-аммиачных растворов в твердом состоянии соединения смешанного состава по катионной или катионно-анионной компоненте – акваамминоортофосфаты и акваамминоортопирофосфаты цинка-кадмия. Синтезированные соединения изучены химическими методами, ИК спектроскопией и рентгенофазовым анализом.

SUMMARY

In the first time the compounds of mixed cation or cation-anionic composition – Zinc-Cadmium Aquammineorthophosphates and Aquammineorthopyrophosphates - were isolated in solid state. Prepared substances were examined by chemical, IR spectroscopy and X-ray analyses.

ЛІТЕРАТУРА

- Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. К.: Наук. думка, 1987. - 216 с.
- Констант Э.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. – Рига: Зинатне, 1987. - 317 с.
- Неорганические фосфатные материалы / Под ред. Т. Каназава. – Киев: Наук. думка. 1998. - 298 с.
- Войтенко Л.В., Щегров Л.Н., Копилевич В.А. Получения твердых фосфатов аквааминмеди (II) и аквааминцинка // Укр. хим. журн. - 1992. - Т. 58, № 3. - С. 223-226.
- А. с. СССР № 16401007 А1, С 01 В 25/26. Амминофосфат меди и способ его получения. Опубл. 07.04.91. Бюл. №13.
- Войтенко Л.В., Копилевич В.А. Щегров Л.Н., Об аммиачных фосфатах меди (II), цинка и кобальта (II) // Журн. неорг. химии. - 1992. - Т. 37. - Вып. 9. - С. 2055-2060.

7. Войтенко Л.В. Автореф. дис... канд. хім. наук. К., 1994. - 22 с.
8. Копілевич В.А. Дис... докт. хім. наук. К., 1994. - 605 с.
9. Абарбарчук Л.М. Автореф. дис... канд. хім. наук. К., 2005. - 22 с.
10. Жилик І.Д. Автореф. дис... канд. хім. наук. К., 2006. - 24 с.
11. Карнаухов О. І., Полумбрик О. М., Безніс А. Т., Суровцев І. В. Інверсійно-хронопотенціометричне визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища - К.: УДУХТ, 1997.- 90 с.
12. 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.
13. Городній М.М., Копілевич В.А., Сердюк А.Г., Каленський В.П. Агрохімічний аналіз. Київ: Вища шк., 1995. - 319 с.
14. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. - Минск: Наука и техника, 1969. - 536 с.
15. 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. - V. 11. - P. 241-249.
16. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты Под. ред. Печковского В.В. - М.: Наука, 1990. - 244 с.

Поступило до редакції 18.02.2007 р.