

УДК 542.057: 546.17/18

ПОДВІЙНІ ГІДРАТОВАНІ АМІАЧНІ ДИФОСФАТИ КУПРУМУ(II) - КАДМІЮ

Фосфати купруму і кадмію знаходять застосування в каталізі, у якості антикорозійних засобів, як складові шихти для люмінофорів [1-5]. Значний науковий інтерес становлять гідратовані фосфати перехідних металів, які містять координований до іону металу аміак [6-16].

Метою дослідження є одержання гідратованих аміачних дифосфатів купруму-кадмію та вивчення їх фізико-хімічних властивостей.

Експериментальна частина

Подвійні гідратовані аміачні дифосфати купруму(II)-кадмію одержували методом висолювання їх з водно-аміачних розчинів ацетоном [16]. Як вихідні реагенти використовували механічну суміш дифосфату купруму і дифосфату кадмію, синтезованих згідно [17,18], в заданому мольному співвідношенні, концентрований водний аміак (23÷25% мас.). Синтез проводили в такій послідовності. Механічну суміш дифосфатів купруму та кадмію із заданим мольним співвідношенням $Cu: Cd$ розчиняли в концентрованому водному аміаку. Одержаний розчин змішували з ацетоном і одержували донну фазу – маслянисту рідину інтенсивно синього кольору. Маточний розчин відділяли, донну фазу витримували на повітрі при 15÷25°C до повного затвердіння і досягнення постійної маси. Умови синтезу і склад одержаних речовин наведені в табл. 1.

Вміст Cd^{2+} визначали трилометрично [19], (купрум маскували тіосульфатом), купрум – йодометрично, P_2O_5 – ваговим методом [20], аміак – відгонкою на апараті Сереньєва [21], вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні протягом двох годин при 750°C. Аніонний склад продуктів синтезу аналізували методом кількісної паперової хроматографії [3].

ІЧ спектри записували на спектрофотометрі Specord 75-IR. Зразки для аналізу готували у вигляді таблеток, спресованих із КВг, де концентрація досліджуваної речовини складала 0,2-0,3 мас. %.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне $Cu K_{\alpha}$ -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. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи $K_{\alpha 1}$ -компонент. Розрахунки параметрів комірки кристалічної решітки проводили за методикою [22].

Обговорення результатів

В ІЧ спектрах (табл. 2) індивідуальних аміачних дифосфатів купруму, кадмію та подвійних аміачних дифосфатів купруму-кадмію в області 3400-3000 cm^{-1} спостерігається сильна широка смуга поглинання, віднесена до валентних коливань води та координованих молекул аміаку. В області 1600-1550 cm^{-1} є максимуми, що можуть відповідати деформаційним коливанням і води, і аміаку. В області 1465-1395 cm^{-1} містяться смуги поглинання молекули аміаку, який утворює стійкий водневий зв'язок з переносом протона між координованим до іону металу аміаком і аніоном $P_2O_7^{4-}$, що супроводжується усередненням електронної густини по всьому ланцюгу атомів, які утворюють водневий зв'язок [10,12]. В області 1285-1220 cm^{-1} є смуга поглинання, віднесена до симетричних деформаційних коливань молекули аміаку [13,14].

Асиметричні і симетричні валентні коливання групи $P_2O_7^{4-}$ спостерігаються в областях 1110-870 cm^{-1} у вигляді сильних смуг поглинання. Слабкі смуги спостерігаються в області 720-540 cm^{-1} і відповідають коливанням груп PO_2 , PO [23]. В межах 510-465 cm^{-1} спостерігаються валентні коливання зв'язків $Me-N$ і $Me-O$ [15,23].

Таким чином, на основі аналізу ІЧ спектрів можна стверджувати, що в складі аміачних дифосфатів купруму, кадмію та подвійних купруму-кадмію одночасно присутні два види молекул аміаку, а, точніше, молекули, які взаємодіють з іоном металу лише за донорно-акцепторним механізмом зв'язку, і молекули, які ще беруть участь в утворенні додаткового водневого зв'язку з переносом заряду.

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу (рис. 1, табл. 3-5), спостерігалось утворення двох індивідуальних типів кристалічних структур подвійних гідратованих аміачних дифосфатів купруму-кадмію.

Таблиця 1

Умови одержання твердих гідратованих подвійних аміачних дифосфатів купруму-кадмію

№ п/п	Мольне співвідношення Cu : Cd у вихідній суміші	Хімічний склад продукту, % мас.					Аніонний склад, % P ₂ O ₅ (відн.)		Кількість фаз у складі твердого продукту за даними рентгено- фазового аналізу	Склад продуктів висолвання (без урахування домішки моноформи PO ₄ ³⁻ *, що міститься у вихідних Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O та Cd ₂ P ₂ O ₇ ·4H ₂ O)
		CuO	CdO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O	PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻		
1	0,2 : 1,8	3,0	47,5	29,0	7,1	14,1	6,2	93,8	2	Cu _{0,2} Cd _{1,8} P ₂ O ₇ ·2NH ₃ ·4H ₂ O
2	0,6 : 1,4	10,3	36,6	29,5	7,2	16,4	6,0	94,0	1	Cu _{0,6} Cd _{1,4} P ₂ O ₇ ·2NH ₃ ·4H ₂ O
3	1,1 : 0,9	18,9	24,4	30,0	9,5	17,1	7,0	93,0	2	Cu _{1,1} Cd _{0,9} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·4H ₂ O
4	1,5 : 0,5	27,4	13,8	32,1	11,1	15,6	7,2	92,8	1	Cu _{1,5} Cd _{0,5} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·4H ₂ O
5	1,8 : 0,2	35,2	6,3	34,9	12,1	11,5	8,0	92,0	2	Cu _{1,8} Cd _{0,2} P ₂ O ₇ ·3NH ₃ ·2,5H ₂ O

* / вихідні дифосфати купруму та кадмію містять 5,0 % P₂O₅ (відн.) домішки моноформи PO₄³⁻

Таблиця 2

Частоти (см⁻¹) максимумів смуг поглинання в ІЧ спектрах аміачних дифосфатів купруму, кадмію та подвійних купруму - кадмію

$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{1,4}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Віднесення смуг положення
3400-3100 с.ш.	3400-3200 с.ш.	3350-3050 с.ш.	3320-3100 с.ш.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_3)$
1600 ср.	1610 с. 1550 пл.	1610 ср.	1600 ср.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\delta_{\text{ас}}(\text{NH}_3)$
1440 ср.	1450 пл.	1440 сл. 1395ср.	1465 пл. 1440 ср. 1395 пл.	} $\delta_s(\text{NH}_3)$
1260 пл.	1240 пл.	1285 пл. 1220 пл.	1245 пл.	
1115 с. 1070 с. 1020 сл. 980 пл.	1120 с. 1090 с. 1030 сл.	1110 пл. 1085 сл. 1060 с. 1000 сл.	1110 с. 1060 с. 1000 пл.	} $\nu_{\text{ас}}(\text{PO}_3)$ [P ₂ O ₇]
880 с.	890 с.	870 с.	870 с.	
720 сл. 660 пл.	720 пл.	700 сл. 680 ср.	720 сл. 670 ср.	} $\delta_{\text{ас}}(\text{OPO})$
540 пл. 510 ср. 465пл. 420 пл.	540 ср. 460 пл.	530 ср. 510 пл. 465 пл. 425 пл.	530 ср. 460 пл.	

с. - сильна, ср. - середня, ш. - широка інтенсивна смуга поглинання, пл. - плече.

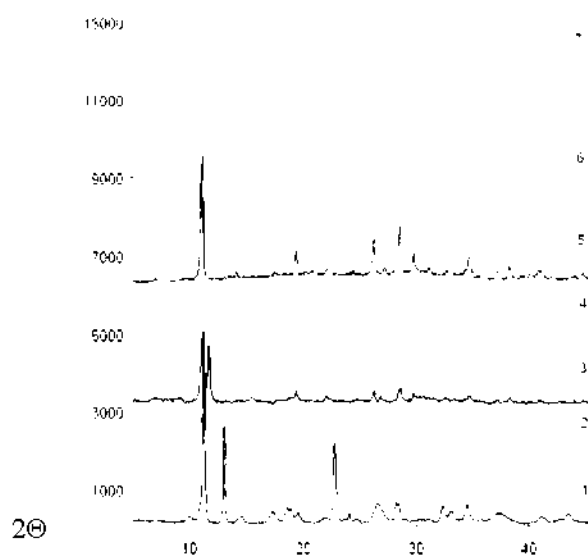


Рис.1. Дифрактограми: $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Cu}_{0,2}\text{Cd}_{1,8}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Cu}_{0,60}\text{Cd}_{1,40}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Cu}_{1,1}\text{Cd}_{0,9}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{Cu}_{1,8}\text{Cd}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (6) і $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (7).

Таблиця 3

Кристалохімічні характеристики індивідуальних та подвійних аміачних дифосфатів купруму та кадмію

Сполука	Параметри елементарної комірки				Об'єм комірки, Å^3	Сингонія
	a, Å	b, Å	c, Å	γ , град		
$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	8,90	13,76	13,01	96,66	1582,8	моноклінна
$\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{1,4}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12,85	30,09	8,25	92,19	3189,6	моноклінна
$\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,77	9,13	18,75	90,00	1502,0	ромбічна
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	6,68	17,14	25,07	90,00	2848,9	ромбічна

Таблиця 4

Рентгенограма гідратованого твердого подвійного аміачного дифосфату купруму-кадмію складу $\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

№ піку	$d_{\text{експ.}}, \text{Å}$	h k l	$d_{\text{розрахов.}}, \text{Å}$	I, %
1	2	3	4	5
1	7,932	1 0 10	7,946	100
2	6,245	0 0 3	6,252	5
3	5,066	1 0 3	5,091	5
4	4,578	0 2 0	4,563	14
5	4,027	1 2 0	4,048	5
6	3,644	2 1 2	3,643	5
7	3,396	1 2 3	3,398	20
8	3,277	0 2 4	3,270	6
9	3,128	2 2 1	3,118	27
10	2,998	2 2 2	2,997	13
11	2,871	1 3 0	2,874	6
12	2,585	0 2 6	2,579	11
13	2,415	2 3 2	2,415	5
14	2,352	0 3 5	2,363	7
15	2,203	2 3 4	2,206	5
16	2,022	2 4 0	2,024	5
17	1,591	4 2 7	1,591	6

Таблиця 5

Рентгенограма гідратованого твердого подвійного аміачного дифосфату купруму-кадмію складу $\text{Cu}_{0,60}\text{Cd}_{1,40}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

№ піку	$d_{\text{експ.}}, \text{Å}$	h k l	$d_{\text{розрахов.}}, \text{Å}$	I, %
1	2	3	4	5
1	12,814	1 0 0	12,846	12
2	9,631	1 2 0	9,590	12
3	7,963	0 1 1	7,955	100
4	7,522	0 4 0	7,519	90
5	6,701	1 1 1	6,732	7
6	5,680	1 3 1	5,652	13
7	5,011	0 6 0	5,012	7
8	4,724	1 -6 0	4,731	20
9	4,274	3 0 0	4,282	7
10	4,031	2 -6 0	4,027	12
11	3,595	3 -3 1	3,594	8
12	3,393	2 -2 2	3,397	21
13	3,319	3 -6 0	3,319	13
14	3,125	0 6 2	3,126	27
15	2,998	4 -4 0	2,995	17
16	2,750	2 9 1	2,752	9
17	2,682	1 -1 3	2,679	8
18	2,584	3 -6 2	2,585	13
19	2,350	2 -5 3	2,343	9

Аналізуючи зміни параметрів кристалічних решіток, можна зробити висновок, що різному співвідношенню Cu: Cd в подвійних аміачних дифосфатах відповідають різні типи індивідуальних кристалічних структур, які, в свою чергу, відрізняються від аміачних дифосфатів, які містять по одному іону (Cu^{2+} чи Cd^{2+}).

Таким чином, вперше в твердому вигляді виділені подвійні аміачні дифосфати купруму (II)-кадмію. Встановлено, що при різному співвідношенні Cu: Cd в синтезованих речовинах, представлених однією фазою, відповідають різні кристалічні структури. Методом ІЧ спектроскопії ідентифікована наявність двох типів координованих молекул аміаку.

РЕЗЮМЕ

Вперше виділені із водно-аміачних розчинів у твердому стані індивідуальні подвійні гідратовані аміачні дифосфати купруму (II)-кадмію складу $\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{1,4}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Встановлено їх індивідуальний склад методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії і рентгенофазового аналізу.

РЕЗЮМЕ

Впервые выделены из водно-аммиачных растворов в твердом состоянии индивидуальные двойные гидратированные аммиачные дифосфаты меди (II)-кадмия состава $\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{1,4}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Установлен их индивидуальный состав методами химического анализа, ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа.

SUMMARY

In the first time the individual double hydrated amminodiphosphates of Copper (II)-Cadmium $\text{Cu}_{1,5}\text{Cd}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{1,4}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were isolated from water-ammonium solutions. It was established their individual composition by methods of chemical analysis, IR spectroscopy, X-ray analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. 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.
2. Горбачева Н.А. Особенности свечения фосфора $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - Mn, Pb // Журнал эксперим. и теор. физики. - 1951.- Т. 21, № 2. - С. 305-309.

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. Неорганические фосфатные материалы/ Под ред. Т. Каназава. - Киев: Наукова думка. 1998. - 298 с.
6. Войтенко Л. В., Щегров Л. Н., Копилевич В. А. Получения твердых фосфатов акваамминмеди (II) и акваамминцинка // Укр. хим. журн. - 1992. - Т. 58. - № 3. - С. 223-226.
7. Пат. № 13102 Україна, С01 В 25/26. Кристалічний фосфат аквааммінцинку як стимулятор росту кукурудзи і люпину білого та спосіб його одержання / В. А. Копілевич, Л. М. Щегров, Л. В. Войтенко, А. Ф. Гафарова, Н. Х. Бекметова, В. В. Фоменко (Україна). - № 94321983; Заявл. 02.06.93; Опубл. 28.02.97. Бюл. №1.
8. Пат. № 2032615 Российская Федерация, С01 В 25/45. Кристаллический фосфат акваамминкобальта (II) и способ его получения / В. А. Копилевич, Л. В. Войтенко, Л. Н. Щегров (Украина). - № 4937668/26; Заявл. 22.05.95; Опубл. 10.04.95. Бюл. № 10.
9. А. с. СССР № 1640107 А1, С 01 В 25/26. Амминофосфат меди и способ его получения. Опубл. 07.04.91. Бюл. № 13.
10. Войтенко Л. В., Копилевич В. А., Щегров Л. Н. Об аммиачных фосфатах меди (II), цинка и кобальта (II) // Журн. неорган. химии. - 1992. - Т. 37. - Вып. 9. - С. 2055-2060.
11. Kopilevich 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.
12. Войтенко Л. В. Автореф. дис... канд. хім. наук. К., 1994. 22 с.
13. Копілевич В. А. Дис... докт. хім. наук. К., 1994. 605 с.
14. Войтенко Л.В., Жилияк И.Д., Копилевич В. А. Гидратированные аммиачные дифосфаты кобальта (II) и никеля (II) выделенные из водных растворов. // Журн. прикл. химии. - 2004. - Т. 77. - Вып. 9. - С. 1421-1424.
15. Жилияк И.Д., Копілевич В.А., Войтенко Л.В. До питання синтезу гідратованого аміачного дифосфату цинку $Zn_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$. // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. - 2004. - Вып. 8. - С. 47-51.
16. Патент № 62782 А, України, С01В 25/26. Кристалічний гідратований аміачний дифосфат міді та спосіб його одержання / В. А. Копілевич, І. Д. Жилияк, Л. В. Войтенко (Україна); № - 2003054863; Заявл. 28.05.2003; Опубл. 15.12.2003. Бюл. № 12.
17. Кохановский В. В., Земцова З. Н. Взаимодействие водных растворов пирофосфатов калия и азотнокислой меди. // Весті АН Беларускай ССР. - № 5. - 1981. - С. 5-9.
18. Селиванова Г. А., Кудрявцев Н. Т. Условия осаждения и некоторые свойства пирофосфата кадмия // Изв. вузов. Химия и химич. технология. - 1972. - Т. 15, № 9. - С. 1303-1307.
19. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. - М. и Л., 1960. - 280 с.
20. ГОСТ 20851-75. Удобрения минеральные.: Методы анализа. - М.: Изд-во стандартов, 1986.
21. Современные методы химического анализа почв и растений. методические указания // К: НИИ сахарной свеклы, 1984. - 258 с.
22. 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, 11, - P. 241-249.
23. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты. Под. ред. Печковского В. В. - М.: Наука, 1990. - 244 с.

Поступило до Редакції 22.12.2004 р.