



УДК 546.185'74'47:543.226

ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗУ ТА ТЕРМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПОДВІЙНОГО АКВААМІНОФОСФАТУ НІКЕЛЮ(II)-КАДМІЮ

В.А. Копілевич, доктор хімічних наук

Д.А. Савченко, Н.М. Прокопчук, Л.В. Войтенко, І.Д. Жилияк*, кандидати хімічних наук

Національний університет біоресурсів і природокористування України

*Уманський національний університет садівництва

Досліджено умови та закономірності формування кристалічних подвійних акваамінофосфатів нікелю(II)-кадмію в системі $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{—Cd}_3(\text{PO}_4)_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$. Методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, РФА та термічного аналізу встановлено умови утворення нових сполук загальної формули $\text{Ni}_x\text{Cd}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ та особливості їх термолізу.

Вступ. Дослідження фосфатів дво-валентних металів, які використовуються у промисловості в якості люмінофорів, фосфатного цементу, оптичного фосфатного скла, вогнетривких сполук, мінеральних добрив, фосфатної кераміки, пігментів, каталізаторів та антикорозійних матеріалів, свідчать про те, що вони займають важливе місце серед сучасних технічних матеріалів, а подальші пошуки у цьому напрямі є перспективними [1–5]. Зокрема, речовини, що у своєму складі, крім фосфатних груп і йонів перехідних металів, містять координований до них аміак, можуть знайти своє застосування як основа для одержання гетерометальних і змішаноаніонних фосфатів регульованого складу [6].

Важливе значення мають не лише індивідуальні сполуки, а й тверді розчини, оскільки, змінюючи співвідношення між

катіонами чи аніонами, або між катіонами і аніонами одночасно, можна регулювати певні корисні властивості (забарвлення пігментів, інтенсивність люмінесценції тощо). Вивчення таких систем має не тільки практичне значення, а й теоретичне – вони можуть характеризуватися специфічним типом структури, стану речовини тощо [7].

Дослідження термічних перетворень таких хімічних сполук має значення для визначення діапазону стабільності та властивостей речовин, що можуть використовуватись в якості високотемпературних матеріалів, а також для встановлення температурних режимів утворення нових зневоднених речовин, які іншим способом отримати неможливо. Крім того, термічний аналіз може дати опосередковану інформацію про будову сполуки та силу зв'язку молекул води і



аміаку з іншими структурними компонентами речовини.

Експериментальна частина. Монофосфат акваамінонікелю(II)-кадмію загальної формули $Ni_xCd_{3-x}(PO_4)_2 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, де $x=2,0-1,0$; $n=1,5 \div 4,8$; $m=5,3 \div 6,2$ одержували із водно-аміачного розчину методом висолювання органічним розчинником [8].

Препаративна методика одержання монофосфату акваамінонікелю(II)-кадмію полягає в наступному: подвійні гідратовані аміачні монофосфати нікелю(II)-кадмію отримують методом їх висолювання із водно-аміачних розчинів ацетоном. Як вихідні реагенти використовували механічну суміш монофосфатів нікелю(II) та кадмію і концентрований (23–25 %) водний розчин аміаку. Суміш монофосфатів нікелю(II) та кадмію із заданим мольним співвідношенням $Ni^{2+}:Cd^{2+}(1,5:1,5; 2,0:1,0; 1,0:2,0)$ розчиняли у водному розчині аміаку, а далі висолювали ацетоном продукт у вигляді донної фази темно-синього кольору. Маточний розчин зливали, а донну фазу висувували за кімнатної температури (291–298 К) до постійної маси.

Вміст катіонів визначали методом зворотного титрування [9, 10]; нікель в подвійних фосфатах – ваговим методом з диметилгліоксимом [11]; вміст P_2O_5 у зразках – ваговим хінолінмолібденовим методом [12]. Для визначення вмісту NH_3 у зразках використовували метод зворотного титрування з попередньою відгонкою аміаку на приладі Серенева [12]. Вміст H_2O у твердих продуктах синтезу визначали за втратою маси зразків внаслідок їх прожарювання протягом 1–2 год. при 873–1073 К [13].

При визначенні фізико-хімічних характеристик фосфатів використовували наступні методи фізико-хімічного аналізу: інфрачервону спектроскопію, термографію, якісну і кількісну паперову

хроматографію, рентгенофазовий аналіз (РФА).

РФА проводили за допомогою дифрактометра ДРОН–УМ1, використовуючи монохроматичне $CuK\alpha$ -випромінювання (монохроматор – монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку). Дифрактограми знімали в інтервалі кутів 2Θ 4–80° (крок сканування 0,05°, час експозиції в точці 3–9 с). Дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойхта, виділяючи $K\alpha_1$ -компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної решітки твердих дифосфатів, індиціювання рентгенограм та фазовий аналіз здійснювали за програмами для РС АТ/ХТ; індиціювання дифрактограм і уточнення періодів елементарної комірки проводили методом найменших квадратів з використанням комплексу програм CSD. Для одержаних в процесі термолізу нових речовин, уточнення параметрів елементарних комірок і розрахунки структурних параметрів досліджуваних зразків проводили методом повнопрофільного аналізу Рітвельда [14].

Спектри інфрачервоного поглинання зразків записували в області 4000–200 cm^{-1} за допомогою спектрофотометрів Spexord–75IR. Зразки для зйомок готували у вигляді таблеток на основі KBr, де концентрація досліджуваної речовини складала 0,3–0,5 % мас. [15].

Диференційно-термічний аналіз синтезованих продуктів здійснювали за допомогою дериватографа “Q – 1500 D” у режимі динамічного нагрівання (у повітряній атмосфері у платинових конічних тиглях з кришкою) [16].

Визначення аніонного складу поліфосфатів проводили методом якісної та кількісної висхідної паперової хроматографії [17].

Результати та їх обговорення. Подвійна сіль монофосфату акваамінонікелю(II)-



кадмію, одержана за описаною вище методикою, є полідисперсною речовиною блискитного кольору загальної формули $Ni_xCd_{3-x}(PO_4)_2 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, де $x=2,0 \div 1,0$; $n=1,5 \div 4,8$; $m=5,3 \div 6,2$. Умови синтезу та склад одержаних продуктів наведено в табл. 1.

Координування молекул NH_3 до d-металів у синтезованих сполуках підтвер-

джено даними ІЧ-спектроскопії, які наведено у табл. 2. Встановлено коливання молекул NH_3 двох типів: 1) в інтервалі $1230-1275 \text{ см}^{-1}$ – деформаційне коливання NH_3 координованого d-металами; 2) в інтервалі $1390-1480 \text{ см}^{-1}$ – деформаційне коливання NH_3 координованого d-металом та додатковим водневим зв'язком з аніоном PO_4^{3-} або молекулою H_2O .

Таблиця 1. Хімічний склад монофосфатів аквааміонікелю(II)-кадмію

Мольне співвідношення $Ni^{2+}:Cd^{2+}$ у вихідній суміші	Хімічний склад продукту, % мас.					Склад продуктів висолування
	NiO	CdO	P_2O_5	NH_3	H_2O	
2,0:1,0	24,10	21,12	23,13	13,38	18,26	$Ni_{2,0}Cd_{1,0}(PO_4)_2$ $4,8NH_3 \cdot 6,2H_2O$
1,5:1,5	19,47	33,06	24,56	6,41	16,45	$Ni_{1,5}Cd_{1,5}(PO_4)_2$ $2,2NH_3 \cdot 5,3H_2O$
1,0:2,0	12,27	42,56	23,40	4,32	17,58	$Ni_{1,0}Cd_{2,0}(PO_4)_2$ $1,5NH_3 \cdot 5,9H_2O$

Таблиця 2. Частоти (см^{-1}) максимумів смуг поглинання в ІЧ-спектрах монофосфатів аквааміонікелю(II)-кадмію

$Ni_{1,5}Cd_{1,5}(PO_4)_2 \cdot 2,2NH_3 \cdot 5,3H_2O$	$Ni_{2,0}Cd_{1,0}(PO_4)_2 \cdot 4,8NH_3 \cdot 6,2H_2O$	$Ni_{1,0}Cd_{2,0}(PO_4)_2 \cdot 1,5NH_3 \cdot 5,9H_2O$	Віднесення смуг поглинання
3450–3150 с.ш.	3470–3100 с.ш.	3460–3130с.ш.	$\nu(H_2O)$, $\nu_{as}(NH_3)$
1650 пл. 1630 ср. 1605 ср. 1580 пл.	1640 ср. 1630 ср. 1610 пл. 1575 ср.	1620ср. 1560 пл.	$\nu(H_2O)$, $\nu_{as}(NH_3)$
1465 сл. 1410 пл. 1390 пл.	1460 сл. 1425 сл. 1390 пл.	1480 пл. 1455 сл. 1400 пл.	$\delta_s(NH_3)$
1265 пл. 1230 ср.	1275 пл. 1235 ср.	1240 ср.	$\delta_s(NH_3)$
775 пл. 725 сл. 710 пл.	770 пл. 722 сл. 715 пл.	740сл. 705 пл.	$\rho_r(NH_3)$
615 пл. 570 ср. 543 сл.	620 сл. 575 ср. 540 сл.	610 пл. 572 ср. 530 пл.	$\nu_s(PO_4)$ $\nu(Me-N)$ $\nu(Me-O)$

Примітка: с. - сильна; ср. – середня; сл. – слабка; ш. - широка інтенсивна смуга поглинання; пл. – плече.



Таблиця 3. Кристалографічні характеристики монофосфатів акваамінонікелю(II)-кадмію

Речовина	Параметри кристалічної гратки, нм			V, нм ³	Сингонія
	a	b	c		
Ni _{2,0} Cd _{1,0} (PO ₄) ₂ · 4,8NH ₃ · 6,2H ₂ O	0,6937(2)	0,6130(1)	1,1207(2)	0,4766	ромбічна
Ni _{1,5} Cd _{1,5} (PO ₄) ₂ · 2,2NH ₃ · 5,3H ₂ O	1,7190(8)	0,5832(6)	0,5061(4)	0,5073	ромбічна
Ni _{1,0} Cd _{2,0} (PO ₄) ₂ · 1,5NH ₃ · 5,9H ₂ O	1,7104(7)	0,5866(4)	0,5089(4)	0,5106	ромбічна

На ІЧ-спектрах усіх синтезованих сполук в області 1040–980 см⁻¹ відзначено ряд сильних смуг поглинання, які відносяться до асиметричних коливань групи PO₄³⁻, а в області 940–930 см⁻¹ – до симетричних валентних коливань PO₄³⁻ [18, 19].

Результати РФА показали, що синтезовані монофосфати акваамінонікелю(II)-кадмію мають кристалічну структуру, спектри якої задовільно індиціюються у ромбічній сингонії (табл. 3).

На рис. 1 зображено типові криві ДТА процесу термолізу двох сполук цієї серії. Мінімум першого ендоефекту припадає на температуру 480 К. При 625 К спостерігається другий ендоефект. На кривій 1 при 700 К спостерігається ще один ендоефект, що відсутній на кривій 2. Перший екзоэффект спостерігається при 705–725 К. Крім цього екзоэффекту

на кривій ДТА можна виділити ще два екзоэффекти з максимумами при 910 і 1000 К відповідно.

Для більш детального термічного аналізу було взято кристалічну сполуку загальної формули Ni_{1,5}Cd_{1,5}(PO₄)₂ · 2,2NH₃ · 5,3H₂O. Термоліз сполуки відбувається в інтервалі температур від 291 до 1083 К (рис. 2) і згідно з кривою ДТА супроводжується низкою ендоефектів з мінімумами при температурі 396, 483, 553 і 573 К, а також рядом екзоэффектів. Перший екзоэффект з нечітким максимумом при 743 К, другий – з чітким піком при 943 К і третій, що має слабо виражений пік при 1033 К, що супроводжуються стрибками втрати маси на кривій ТГ.

На кривій ТГ (рис. 2) втрата маси спостерігається у інтервалі 335–1033 К. Згідно даних хімічного аналізу (табл. 4)

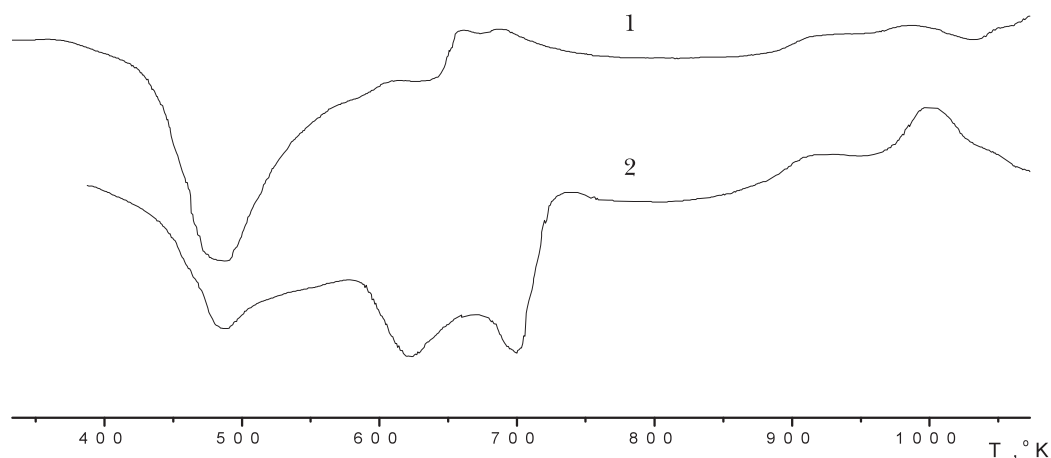


Рис. 1. Криві ДТА Ni_{1,0}Cd_{2,0}(PO₄)₂ · 1,5NH₃ · 5,9H₂O (1); Ni_{2,0}Cd_{1,0}(PO₄)₂ · 4,8NH₃ · 6,2H₂O (2)

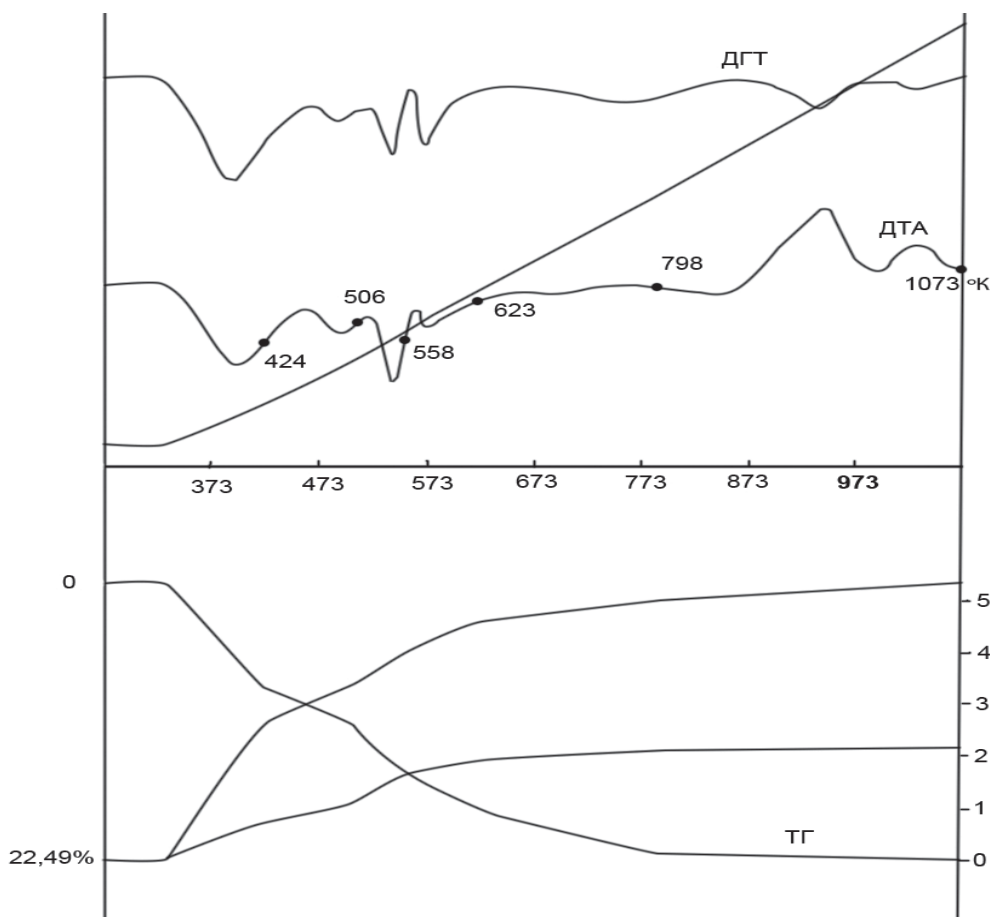
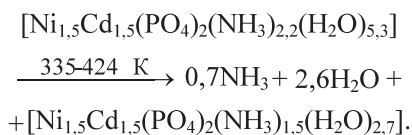


Рис. 1. Кристалічні фази в системі $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3\text{-NaPO}_3$ за $\text{Fe}_2\text{O}_3=10\%$ мол.

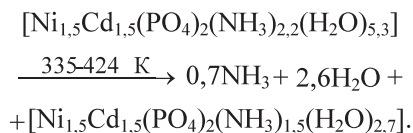
зразок, відібраний при 424 К втратив 0,7 моль аміаку і 2,6 моль води, без зміни кристалічної структури і складу фосфатного аніону, що відповідає схемі:



Хроматографічний аналіз зразка, відібраного при 506 К, свідчить (табл. 4) про початок процесу поліконденсації монофосфатного йону, на що вказує наявність на хроматограмах слідів дифос-

фатної групи. РФА аналіз, вказує, що в цей період розпочинається аморфізація кристалічної структури.

Підвищення температури призвело до втрати сполукою $> 50\%$ NH_3 та близько 65% H_2O , а тому описані процеси можна відобразити схемою:



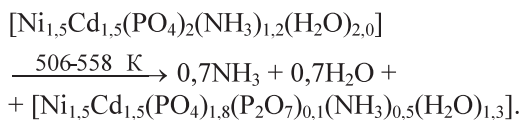
Подальше нагрівання до температури наступного ендоефекту 558 К призводить до втрати ще 0,7 моль аміаку та



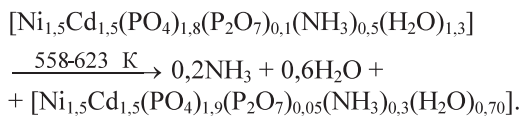
Таблиця 4. Зміна елементного і хімічного складу монофосфату акваамінонікелю(II)-кадмію в процесі нагрівання

Т, К	Брутто-склад зразків	Розподіл P ₂ O ₅ , відн. %		Видалено H ₂ O і NH ₃ з вих. сполуки, моль	
		PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	NH ₃	H ₂ O
Вихідний	1,5NiO·1,5CdO·P ₂ O ₅ ·2,2NH ₃ ·5,3H ₂ O	100	–	0	0
424	1,5NiO·1,5CdO·P ₂ O ₅ ·1,5NH ₃ ·2,7H ₂ O	100	–	0,7	2,6
506	1,5NiO·1,5CdO·P ₂ O ₅ ·1,2NH ₃ ·2,0H ₂ O	100	сліди	1,0	3,3
558	1,5NiO·1,5CO·P ₂ O ₅ ·0,5NH ₃ ·1,3H ₂ O	92,57	7,43	1,7	4,0
623	1,5NiO·1,5CdO·P ₂ O ₅ ·0,3NH ₃ ·0,7H ₂ O	96,39	3,61	1,9	4,6
798	1,5NiO·1,5CdO·P ₂ O ₅ ·0,1NH ₃ ·0,4H ₂ O	100	–	2,1	4,9
1083	1,5NiO·1,5CdO·P ₂ O ₅	100	–	2,2	5,3

0,7 моль води. При цьому близько 0,2 моль PO₄³⁻ перетворюється на 0,1 моль P₂O₇⁴⁻ і відбувається повна аморфізація продукту. Схема цього етапу термолізу наступна:

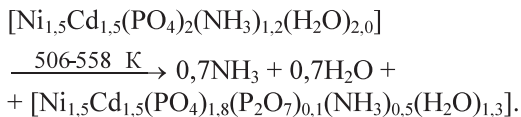


У зразку відібраному при 623 К спостерігається процес деструкції дифосфатного йону, що веде до зменшення вмісту P₂O₇⁴⁻ (табл. 4), проте речовина ще перебуває в аморфному стані. При цьому втрати води і аміаку становлять 0,6 і 0,2 моль відповідно, що відображається схемою:



У продукті нагрівання до 798 К за даними РФА спостерігається стадія зародження кристалічної фази, завершення

якої супроводжується екзоэффектами при 943 і 1033 К. При цьому весь P₂O₅ знаходиться у монофосфатній формі, а сполука втрачає повністю аміак та воду:



Кінцеві продукти термолізу досліджених сполук даної серії виявилися кристалічними речовинами ізоструктурними між собою з моноклінним типом ґратки. Кристалографічні характеристики цих речовин наведено в табл. 5.

Висновок

У результаті дослідження встановлено закономірності та умови утворення кристалічних монофосфатів акваамінонікелю(II)-кадмію в системі Ni₃(PO₄)₂–Cd₃(PO₄)₂–NH₃–H₂O із різним мольним співвідношенням NiO:CdO, термоліз яких призводить до утворення безводних ізоструктурних продуктів, що є твердими розчинами заміщення.

Таблиця 5. Кристалографічні характеристики кінцевих продуктів термолізу монофосфатів акваамінонікелю(II)-кадмію

Формула сполуки	Параметри комірки				V, нм ³	
	a, нм	b, нм	c, нм	β, °		
Ni _{2,0} Cd _{1,0} (PO ₄) ₂	0,5830(2)	0,4700(0)	1,0107(1)	91,20	0,2769(4)	моноклінна
Ni _{1,5} Cd _{1,5} (PO ₄) ₂	0,5823(3)	0,4678(1)	1,0105(3)	91,04	0,2752(5)	моноклінна



Література

1. Копілевич В. А. Фосфати дивалентних металів як перспективні матеріали техніки та виробництва. I. Практичне використання структури та фізичних властивостей фосфатів (стан питання) // Аграрна наука і освіта. – 2007. – 8, № 5–6. – С. 38–47.
2. Корбридж Д. Фосфор: Основи хімії, біохімії, технології. – М.: Мир, 1982. – 650 с.
3. Копілевич В. А. Фосфати дивалентних металів як перспективні матеріали техніки та виробництва (стан питання). II. Практичне використання поверхневих властивостей і хімічного складу фосфатів // Аграрна наука і освіта. – 2008. – 9, № 1–2. – С. 25–29.
4. Копілевич В. А. Фосфати дивалентних металів як перспективні матеріали техніки та виробництва. III. Практичне використання хімічної стабільності і довговічності фосфатних матеріалів та їх хімічної активності (стан питання) // Аграрна наука і освіта. – 2008. – 9, № 3–4. – С. 20–27.
5. Жданов Ю. Ф. Хімія і технологія поліфосфатів. – М.: Хімія, 1979. – 240 с.
6. Копілевич В. А. Синтез та термічні перетворення індивідуальних і азотомісних фосфатів марганцю(II), кобальту(II), міді(II), цинку: Автореф. дис. ... докт. хім. наук: – К.: Ін-т сорбції та проблем екології НАН України, 1994. – 42 с.
7. Jose Quiben, Egon Matijeve. Preparation and properties of uniform colloidal particles of mixed composition 7. Cadmium and nickel phosphates // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1994. – V. 82, Issue 3. – P. 237–246.
8. Пат. № 88107 Україна, МПК С01В 25/37, 25/45. Кристалічна подвійна сіль ортофосфату акваамінікелю(II)-кадмію та спосіб її одержання / В.А. Копілевич, Д.А. Савченко, Л.В. Войтенко. Опубл. 10.09.2009, Бюл. №17.
9. Пилипенко А. Т., Пятницький І. В. Аналітична хімія. в 2-х книгах. Кн. 2. – М.: Хімія, 1990. – С. 481–846.
10. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналітична хімія кадмія. – М. Наука, 1973. – 93 с.
11. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналітична хімія нікеля. - М.: Изд-во Наука, 1966. – 204 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. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. – К.: Наук. думка, 1987. – 216 с.
14. Щехтман В.Ш., Диланян Р.А. Введение в рентгеновскую кристаллографию. – Черногорловка: Изд-во ИПХ РАН, 2002. – 144 с.
15. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. – М.: Мир, 1964. – 300 с.
16. Шестак Я. Теория термического анализа. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
17. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
18. Атлас ИК-спектров ортофосфатов / Под ред. В.В. Печковского. – М.: Наука, 1981. – 218 с.
19. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Изд-во Мир, 1991. – 411 с.

АННОТАЦІЯ

Копілевич В.А., Савченко Д.А., Прокопчук Н.М., Войтенко Л.В., Жилияк І.Д. Исследование синтеза и термических превращений двойного моноакваамминофосфата никеля(II)-кадмия // Биоресурсы и природопользование. – 2013. – 5, № 1–2. – С. 19–30.

Исследованы условия и закономерности формирования кристаллических двойных моноакваамминофосфатов никеля(II)-кадмия в системе $Ni_3(PO_4)_2-Cd_3(PO_4)_2-NH_3-H_2O$. С использованием методов химического анализа, ИК-спектроскопии, РФА и термического анализа определены условия образования новых соединений общей формулы $Ni_xCd_{3-x}(PO_4)_2 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$ и особенности их термолита.

SUMMARY

V. Kopilevych, D. Savchenko, N. Prokopchuk, L. Voitenko, I. Zhyliak. Synthesis and Thermal Transformation Study of Double Nickel (II)-Cadmium Monoaquaamminephosphate // Biological Resources and Nature Management. – 2013. – 5, № 1–2. – P. 19–30.

It was established the formation conditions of the crystal double Nickel(II)-Cadmium monoaquaamminephosphates in the system $Ni_3(PO_4)_2-Cd_3(PO_4)_2-NH_3-H_2O$. Using chemical analysis, IR spectroscopy, X-ray powder diffraction and thermal analysis, the synthesis conditions and thermal transformations of the new compounds of general formula $Ni_xCd_{3-x}(PO_4)_2 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$ have been determined.