

Д. А. Савченко, В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко

Подвійний монодифосфат аквоамінокадмієво-нікелю (II) та його термічні перетворення

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Вивчено властивості подвійного монодифосфату аквоамінокадмієво-нікелю (II). Досліджено продукти нагрівання, що отримані в динамічному режимі нагріву, зразка $\text{Cd}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4,4\text{NH}_3 \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$ за допомогою хімічних методів, ІЧ спектроскопії, рентгенофазового аналізу та паперової хроматографії.

Фосфати двовалентних металів широко застосовуються як матеріали сучасної техніки [1]. Відомо, що фосфати кадмію CdHPO_4 , $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ та фосфати нікелю NiLiPO_4 , $\text{Ni}_2\text{Ba}(\text{PO}_4)_2$, NiKPO_4 використовують для отримання люмінофорів, спеціального скла, магнетоелектриків, антиферромагнетиків [1–6], їх ефективність часто зумовлена складом та термічною стабільністю сполук. Особливий інтерес при цьому представляють гетерометальні (I. Brown, F. Hummel, 1964) і змішаноаніонні фосфати кристалічної та аморфної будов, для яких можна передбачати більш широкий спектр корисних властивостей.

Одним з найбільш доступних способів отримання гетерометальних фосфатів є виділення їх із аміачного розчину у вигляді твердих аквоамінофосфатних комплексних солей [5]. Подвійний монодифосфат аквоамінокадмієво-нікелю (II) складу $\text{Cd}_{5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z \times n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ синтезували, згідно з методикою [5], за якою сполуки $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [2] та $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [6] (змішані відповідно до заданого мольного співвідношення $\text{CdO} : \text{NiO}$) розчиняли у 23–25% водному розчині аміаку, який брали з розрахунку 110–120% стехіометрично необхідної кількості для утворення іонів $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Далі до аміачного розчину суміші фосфатів додавали ацетон, його об'єм був у 3–5 разів більшим за об'єм аміачного розчину. Утворену маслянисту донну фазу блакитного кольору відділяли від маточного розчину та витримували на повітрі при 288–298 К до повного твердіння та постійної маси.

Вміст кадмію визначали трилометрично з індикатором еріохромом чорним Т (Р. Пршибил, 1960), нікелю — ваговим методом з диметилглюксимом (В. Пешкова, В. Савостина, 1966), P_2O_5 — гравіметрично [7], аміаку — методом відгонки [7], води — за різницею між втратою маси при прожарюванні продукту протягом двох годин при 1025 К та вмістом аміаку. Термічні перетворення речовин вивчали методом термогравіметрії з використанням дериватографа Q-1500D. Зразок нагрівали на повітрі в платиновому конічному тиглі з кришкою до моменту припинення втрати маси в інтервалі 293–1073 К; наважка сполуки становила 0,500 г. Кінцеві й всі проміжні продукти отримано при швидкості нагрівання зразків $5 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$. Аніонний склад продуктів синтезу та продуктів термолізу встановили методом кількісної паперової хроматографії [8]. ІЧ-спектри записували спектрофотометром Specord 75-IR. Зразки для зйомки готували у вигляді таблеток, спресованих з КВг, де масова концентрація досліджуваної речовини дорівнювала 0,2–0,3%. Рентгенофазовий аналіз

виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання. Монохроматором слугував монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Параметри комірки кристалічної решітки розраховували за методикою статті [9]. За результатами рентгенофазового аналізу, всі синтезовані за таких умов сполуки виявилися рентгеноаморфними.

Хімічний склад отриманих зразків подвійного монодифосфату аквоамінокадмієво-нікелю (II) наведено в табл. 1. На спектрах усіх синтезованих фосфатів у діапазоні $2620 \dots 3650 \text{ cm}^{-1}$ маємо сильну широку смугу, що відноситься до валентних коливань молекул води й аміаку. При $1595 \dots 1605 \text{ cm}^{-1}$ спостерігаються валентні коливання H_2O й деформаційні NH_3 , які накладаються одне на одній. Для координованих молекул аміаку характерно утворення водневих зв'язків з іншими молекулами або іонами, що супроводжується значним зниженням частоти їх валентних коливань та є причиною розширення смуг цих коливань. Тому деформаційні симетричні коливання NH_3 знаходяться в межах $1460 \dots 1220 \text{ cm}^{-1}$ і за цією смугою однозначно ідентифіковано присутність молекул аміаку в сполуці. В усіх ІЧ-спектрах маємо смуги, що відносяться до симетричних й асиметричних коливань $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ й $\text{O}-\text{P}-\text{O}$, однозначно про наявність дифосфатної групи свідчить смуга з частотою $725 \dots 705 \text{ cm}^{-1}$.

Для детального вивчення закономірностей термолізу нами відібрано зразок брутто-формули $\text{Cd}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4,4\text{NH}_3 \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$. За даними термічного аналізу, процес термолізу синтезованої речовини розпочинається при 330 К і супроводжується (див. криву ДТА, рис. 1) ендотермічними ефектами з мінімумами при 405, 553, 673 і 728 К. При 768 К спостерігається максимум першого екзотермічного ефекту, який накладається на ендотермічний, про що, зокрема, свідчить стрибок втрати маси зразка на кривих ДТГ і ТГ. Крім цього спостерігаються ще два екзотермічних ефекти з максимумами при 903 і 1013 К відповідно.

Згідно з даними кількісної паперової хроматографії (табл. 2), при зміні елементного та хімічного складів $\text{Cd}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4,4\text{NH}_3 \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$ в режимі нагрівання процес деструкції іонів $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ починається приблизно від 368 К і з підвищенням температури значно поглиблюється; при 453 К інтенсивність гідролізу — максимальна, що виявляється досить інтенсивними ендоефектами, показаними на кривих ДТА й ДТГ на рис. 1.

Таблиця 1

Мольне співвідношення $\text{CdO} : \text{NiO}$ у вихідній суміші	Компонентний склад, за масою					Склад продуктів синтезу та їх відповідність вихідній суміші речовин
	CdO	NiO	$\frac{\text{P}_2\text{O}_5^*}{\text{PO}_4^{3-} \text{P}_2\text{O}_7^{4-}}$	NH_3	H_2O	
1,0 : 1,0	30,83	18,23	$\frac{28,39}{42,18 57,82}$	7,19	15,42	$\text{Cd}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4,4\text{NH}_3 \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$
1,5 : 1,0	37,42	14,41	$\frac{27,40}{51,34 49,66}$	5,50	15,29	$\text{Cd}_{3,0}\text{Ni}_{2,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 3,4\text{NH}_3 \cdot 8,8\text{H}_2\text{O}$
1,0 : 1,5	25,33	22,42	$\frac{30,43}{31,61 68,39}$	9,44	12,64	$\text{Cd}_{2,0}\text{Ni}_{3,0}(\text{PO}_4)_{1,33}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 5,6\text{NH}_3 \cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$
4,0 : 1,0	48,56	7,00	$\frac{25,56}{70,48 29,52}$	4,78	14,33	$\text{Cd}_{4,0}\text{Ni}_{1,0}(\text{PO}_4)_{2,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,5} \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$

*Над рискою P_2O_5 ; під рискою — розподіл P_2O_5 , % (відн.) для PO_4^{3-} й $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

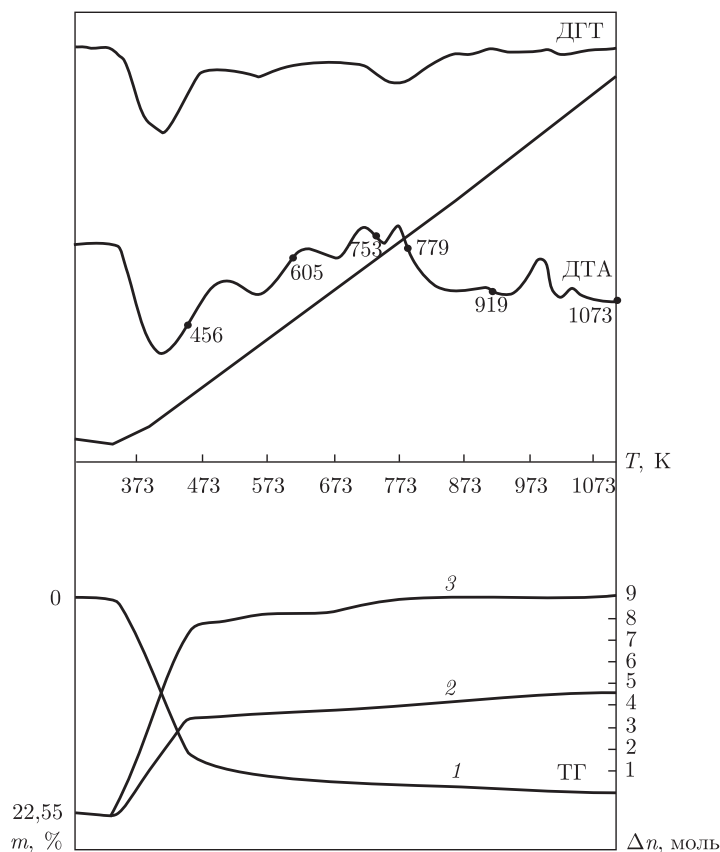
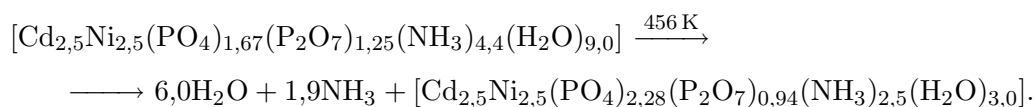


Рис. 1. Термогравіметричні криві нагрівання $\text{Cd}_{2,5}\text{Ni}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4,4\text{NH}_3 \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$ (точки відбору проб для досліджень — крива ДТА): 1 — зміна маси (m) зразка (крива ТГ); 2 — втрата NH_3 , моль; 3 — втрата H_2O , моль

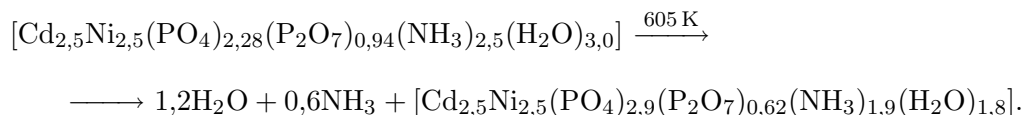
На першому етапі термолізу сполука втрачає близько 70% води і 40% аміаку. Даний етап термолізу можна навести таким чином:



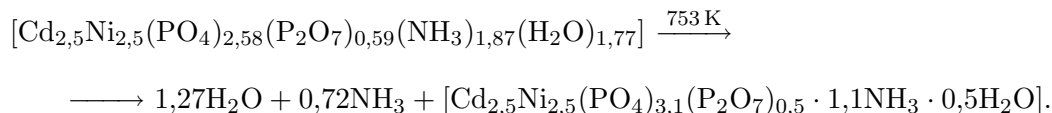
Таблиця 2

Температура отримання зразка, К	Брутто-формула зразків	Розподіл P_2O_5 , % (відн.)		Видалено H_2O й NH_3 з вихідної сполуки, моль	
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	NH_3	H_2O
Вихідний	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,4\text{NH}_3 \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$	42,18	57,82	0	0
456	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,5\text{NH}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$	56,54	43,46	1,9	6,0
605	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,9\text{NH}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$	68,18	31,82	2,5	7,2
753	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,1\text{NH}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	77,64	22,36	3,3	8,5
779	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{NH}_3 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$	72,45	27,55	3,9	8,8
919	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,4\text{NH}_3$	63,74	36,26	4,0	9,0
1112	$2,5\text{CdO} \cdot 2,5\text{NiO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	47,38	52,62	4,4	9,0

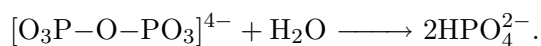
При зростанні температури до 605 К зразок втрачає ще 0,6 моль NH₃ та 1,2 моль H₂O, а відносний вміст P₂O₅ у моноформі підвищується до 68,18%:



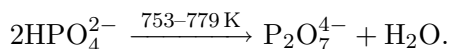
У зразку, відібраному при 753 К, втрати аміаку й води збільшилися ще на 0,8 й 1,3 моль відповідно, а відносний вміст P₂O₅ у формі PO₄³⁻ підвищився до 76,25% і досягнув максимальної величини:



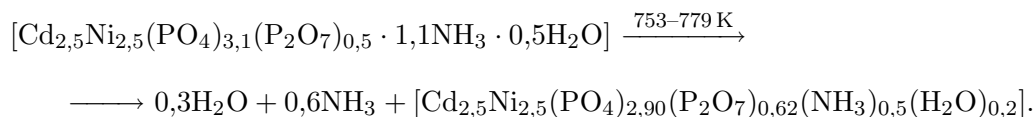
Встановлено, що при 779 К відносний вміст P₂O₅ у складі PO₄³⁻ знижується до 72,45%, це вказує на початок деструкції дифосфатного іона. Механізм деструкції дифосфатного аніона та подальшого утворення монофосфатного схематично можна зобразити таким чином:



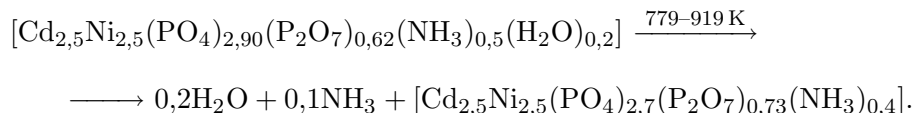
При подальшому підвищенні температури до 779 К на кривій ДТА (див. рис. 1) фіксується екзотермічний ефект, який викликаний початком конденсації монофосфат-іонів до дифосфатних, що супроводжується підвищенням відносного вмісту P₂O₇⁴⁻:



Етап термолізу наведемо схемою:



В інтервалі температур від 779 до 919 К сполука втрачає всю воду і залишається лише незначна кількість аміаку. При цьому вміст моно- та диформи становить приблизно 65 та 35% відповідно:



Подальше нагрівання зразка до 1112 К призводить до видалення залишку аміаку.

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу продуктів термолізу, при 753 К починає утворюватись кристалічна фаза, формування якої завершується при температурі понад 1100 К. При цьому всі кінцеві продукти (моноклінна сингонія) термолізу зразків (див. табл. 1) подвійного монодифосфату аквоамінокадмієво-нікелю (II) є кристалічними та ізоструктурними між собою. Кристалографічні характеристики продуктів термолізу демонструє табл. 3.

Таблиця 3

Сполука	Параметри елементарної решітки				Об'єм решітки, нм ³
	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	γ , град	
Cd _{2,5} Ni _{2,5} (PO ₄) _{1,67} (P ₂ O ₇) _{1,25}	0,8342	1,4263	0,8771	110,50	0,9759
Cd _{3,0} Ni _{2,0} (PO ₄) _{2,00} (P ₂ O ₇) _{1,00}	0,8331	1,4235	0,8816	110,55	0,9790
Cd _{2,0} Ni _{3,0} (PO ₄) _{1,33} (P ₂ O ₇) _{1,50}	0,8340	1,4209	0,8757	110,42	0,9725
Cd _{4,0} Ni _{1,0} (PO ₄) _{2,67} (P ₂ O ₇) _{0,50}	0,5771	0,5953	1,9084	110,78	0,6129

Таким чином, на підставі виконаних досліджень нами встановлено, що кінцеві продукти термолізу аморфних монодифосфатів аквамінокадмієво-нікелю (II) відносяться до твердих розчинів з обмеженим діапазоном співвідношення між кадмієм і нікелем (II) та відповідно між монофосфатним і дифосфатним аніонами.

1. *Неорганические фосфатные материалы* / Под. ред. Т. Каназава. – Киев: Наук. думка, 1998. – 298 с.
2. *Абарбарчук Л. М.* Синтез і термічні перетворення фосфатів стронцію та кадмію: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Київ. Нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. – Київ, 2004. – 18 с.
3. *Лютин В. И., Туттов А. Г., Илюхин В. В., Белов Н. В.* Кристаллическая структура антиферромагнитного К-, Ni-фосфата KNiPO₄ // Докл. АН. – 1973. – **208**, № 2. – С. 346–349.
4. *Hogarth C. A., Vasha M. J.* Electrical conduction in cobalt-phosphate glasses // J. Phys. D. – 1983. – **16**, № М5. – Р. 869–878.
5. *Жиляк І. Д.* Аквамінодифосфати Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ та Cd²⁺: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Київ. Нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. – Київ, 2006. – 18 с.
6. *Декларац. пат. № 6383.* – Україна, МПК С01В 25/26. Кристалічний гідратований аміачний пірофосфат нікелю / В. А. Копілевич, І. Д. Жиляк, Л. В. Войтенко. – № 20040705483. – Заяв. 07.07.2004. – Опубл. 15.08.2005. – Бюл. № 5.
7. *ГОСТ 20851.1-75 (СТ СЭВ 2531-80, СТ СЭВ 2532-80, СТ СЭВ 3369-81); ГОСТ 20851.2-75 – 20851.4-75.* Удобрения минеральные. Методы анализа. – Введ. 01.01.76. – Москва: Изд-во стандартов, 1983. – 75 с.
8. *Щегров Л. Н.* Фосфаты двухвалентных металлов. – Киев: Наук. думка, 1987. – 216 с.
9. *Karpets M. V., Milman Yu. V., Varabash O. M. et al.* The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al₃Ti // Intermetallics. – 2003. – No 11. – P. 241–249.

Національний аграрний університет, Київ

Надійшло до редакції 01.07.2008

D. A. Savchenko, V. A. Kopilevich, L. V. Voitenko

Double aqua ammine Cd-Ni(II) orthodiphosphate and its thermal transformations

The properties of double aqua ammine cadmium-nickel(II) ortho-diphosphate with a specified ratio of cations and anions are studied. The products obtained during heating under dynamical conditions of the sample of Cd_{2,5}Ni_{2,5}(PO₄)_{1,67}(P₂O₇)_{1,25} · 4.4NH₃ · 9.0H₂O are analyzed by chemical analysis, IR spectroscopy, X-ray phase analysis, and paper chromatography.