

ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ АКВААМНОДИФОСФАТУ ЦИНКУ-КАДМІЮ

В.А. Копілевич, доктор хімічних наук

Д.А. Савченко, Р.С. Бойко, кандидати хімічних наук

Національний університет біоресурсів і природокористування України

М.С. Слободяник, член-кореспондент НАН України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Досліджено умови та закономірності формування кристалічних та аморфних подвійних дифосфатів цинку-кадмію в системі $Zn_2P_2O_7$ — $Cd_2P_2O_7$ — NH_3 — H_2O . Методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, РФА та термічного аналізу встановлено умови утворення нових сполук загальної формули $Zn_xCd_{2-x}(P_2O_7)_{1,0} \cdot n(NH_3) \cdot m(H_2O)$ і особливості їх термолізу.

Вступ. Прогрес у розвитку сучасної техніки і хімічної технології стимулює зростання ролі неорганічних фосфатних матеріалів, без яких ряд промислових і технічних процесів не були б ефективними. Зокрема, помітно розширюється область застосування конденсованих фосфатів перехідних металів завдяки їх цінним, а інколи й унікальним фізико-хімічним та технічним властивостям. У зв'язку з цим перспективним напрямом хімії неорганічних фосфатів є створення і вивчення властивостей нових фосфатних солей або сполук зі спеціально сформованою структурою та фізико-хімічними показниками.

Методика експерименту. Склад синтезованих сполук визначали методами аналітичної хімії. 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-Фойгхта, 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 у процесі термолізу нових речовин, уточнення параметрів елементарних комірок і розрахунку структурних параметрів досліджуваних зразків проводили методом повнопрофільного аналізу Рітвельда [1]. Спектри інфрачервоного поглинання зразків записували в області 4000–200 cm^{-1} за допомогою спектрофотометрів Spesord-75IR. Зразки для зйомок готували у вигляді таблеток на основі KBr ,

Таблиця 1. Склад подвійних дифосфатів аквоаміноцинку-кадмію

Зразок	Мольне співвідношення $Zn^{2+}:Cd^{2+}$ у вихідній суміші	Хімічний склад продукту, %мас.					Склад продуктів висолування
		ZnO	CdO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O	
1.	1,5:0,5	29,75	15,65	34,58	10,23	9,80	$Zn_{1,5}Cd_{0,5}P_2O_7 \cdot 2,5NH_3 \cdot 2,2H_2O$
2.	1,0:1,0	19,31	30,33	33,64	8,46	8,22	$Zn_{1,0}Cd_{1,0}P_2O_7 \cdot 2,1NH_3 \cdot 1,9H_2O$
3.	0,5:1,5	9,04	42,75	31,49	6,87	9,87	$Zn_{0,5}Cd_{1,5}P_2O_7 \cdot 1,8NH_3 \cdot 2,5H_2O$

де концентрація досліджуваної речовини складала 0,3–0,5% мас. [2].

Диференційно-термічний аналіз синтезованих продуктів здійснювали за до-

помогою дериватографа "Q – 1500 D" у режимі динамічного нагрівання (у повітряній атмосфері в платинових конічних тиглях з кришкою) [3].

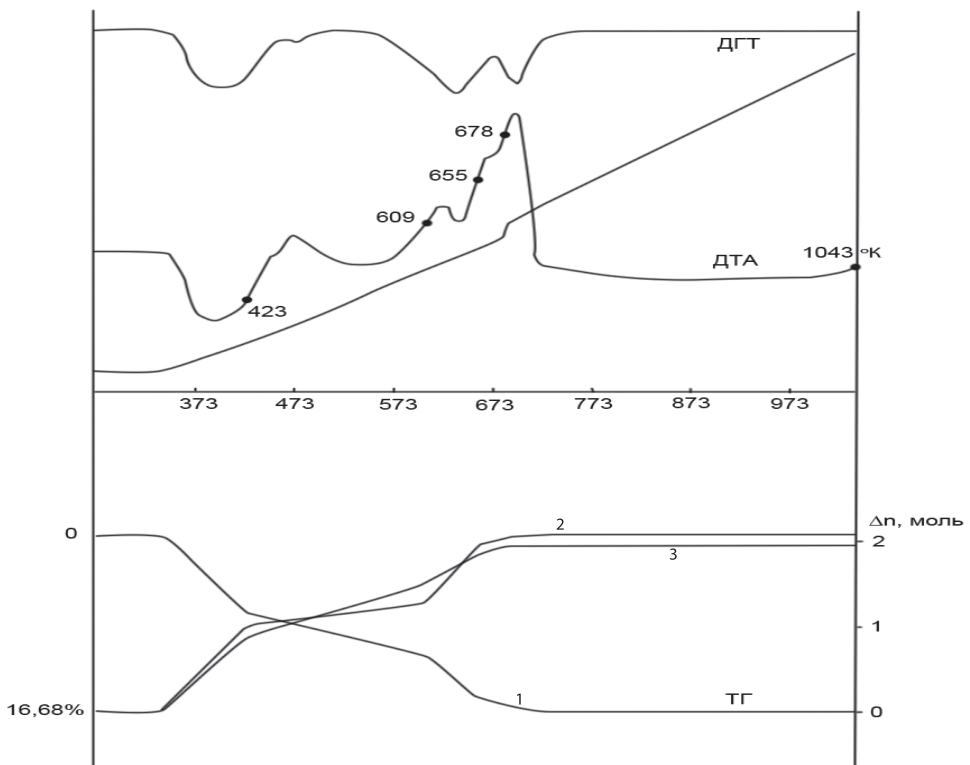


Рис. 1. Термогравіметричні криві нагрівання $Zn_{1,0}Cd_{1,0}P_2O_7 \cdot 2,1NH_3 \cdot 1,9H_2O$ зі швидкістю $2,5 K \cdot хв^{-1}$ (кружками на кривій ДТА позначено точки відбору проб для досліджень): 1 – зміна маси зразка по кривій ТГ; 2 – зменшення NH₃; 3 – зменшення H₂O

Таблиця 2. Зміна елементного і хімічного складу акваамінодифосфату цинку-кадмію в процесі нагріву

Т, К	Брутто-склад зразків	Розподіл P_2O_5 , відн. %		Видалено H_2O і NH_3 з вихідної сполуки, моль	
		PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$	NH_3	H_2O
Вихідний	$1,0ZnO \cdot 1,0CdO \cdot P_2O_5 \cdot 2,1NH_3 \cdot 1,9H_2O$	сліди	100	0	0
423	$1,0ZnO \cdot 1,0CdO \cdot P_2O_5 \cdot 1,1NH_3 \cdot 1,0H_2O$	13,54	86,46	1,0	0,9
609	$1,0ZnO \cdot 1,0CdO \cdot P_2O_5 \cdot 0,7NH_3 \cdot 0,4H_2O$	20,13	79,87	1,4	1,5
655	$1,0ZnO \cdot 1,0CdO \cdot P_2O_5 \cdot 0,2NH_3 \cdot 0,1H_2O$	35,22	64,78	1,9	1,8
678	$1,0ZnO \cdot 1,0CdO \cdot P_2O_5 \cdot 0,1NH_3$	16,61	83,39	2,0	1,9
1043	$1,0ZnO \cdot 1,0CdO \cdot P_2O_5$	5,47	94,53	2,1	1,9

Результати досліджень та їх обговорення. Для дослідження використовували акваамінодифосфат цинку-кадмію загальною складу: $Zn_xCd_{2-x}(P_2O_7)_{1,0} \cdot n(NH_3) \cdot m(H_2O)$, де $x = 0,5 \div 1,5$, $n = 1,8 \div 2,5$; $m = 1,9 \div 2,4$, синтезований за методикою [4].

Результати РФА показали, що синтезовані за даних умов акваамінофосфати – рентгеноаморфні, за виключенням

$Zn_{1,0}Cd_{1,0}P_2O_7 \cdot 2,1NH_3 \cdot 1,9H_2O$, і ця сполука характеризується такими параметрами кристалічної ґратки, ромбічної сингонії: $a = 0,7540(9)$, $b = 0,8192(4)$, $c = 1,6067(3)$ нм, $V = 0,9924$ нм³.

Проведено термічні дослідження подвійних акваамінодифосфатів цинку-кадмію. Термоліз $Zn_{1,5}Cd_{0,5}P_2O_7 \cdot 2,5NH_3 \cdot 2,2H_2O$ і $Zn_{0,5}Cd_{1,5}P_2O_7 \cdot 1,8NH_3 \cdot 2,5H_2O$

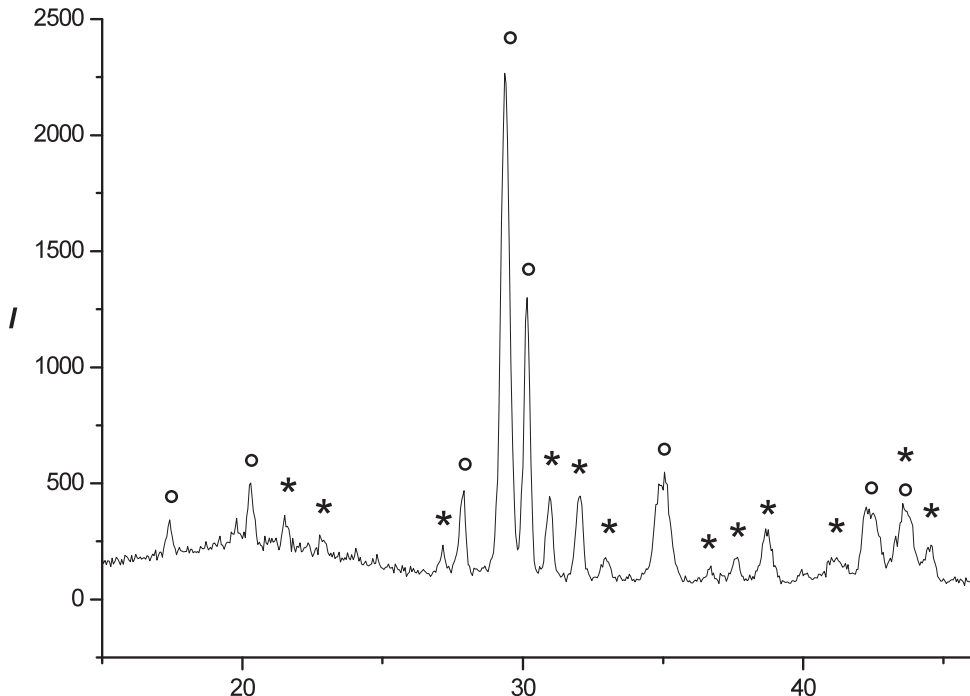


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми зразка, відібраного за температури 1043К:

* - максимуми $Zn_2P_2O_7$; ° - максимуми $Cd_2P_2O_7$

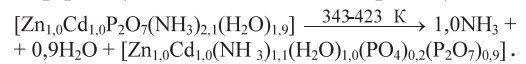
протікає аналогічно, лише змінюється інтенсивність термічних ефектів і дещо зміщуються їхні мінімуми та максимуми відносно температурної шкали. Проаналізувавши криві ДТА можна виділити три ендоефекти з мінімумами при 440...450, 600 і 715 К. Останній з них практично накладається на єдиний екзо-ефект з максимумом за 750 К.

Для більш детального термічного аналізу було відібрано зразок загальної формули $Zn_{1,0}Cd_{1,0}P_2O_7 \cdot 2,1NH_3 \cdot 1,9H_2O$. За даними термічного аналізу (рис. 1) термоліз відбувається в широкому температурному інтервалі (приблизно від 343 до 1043 К) і супроводжується, як показують криві ДТА і ДТГ, трьома ендотермічними ефектами з мінімумами при 378, 553 і 640 К. При 683 К спостерігається максимум єдиного екзотермічного ефекту.

Диференційна крива термогравімет-

ричного аналізу (ДТГ), аналогічно як крива ДТА, вказує на те, що процес термолізу відбувається в 4 етапи. Однак на ТГ кривій чітко розрізняються лише три стадії втрати маси зразка: 343...453 К, 473...573 К, 610...690 К.

Дані хроматографічного аналізу (табл. 2) зразка, відібраного за 423 К, свідчать про те, що втрата 1,0 моль аміаку та 0,9 моль води супроводжується початком деструкції дифосфатного аніона і зразок, аналогічно вихідній речовині, перебуває в рентгеноаморфному стані. Схема цього процесу така:



Подальше нагрівання до 655 К веде до більшої втрати води та аміаку і поглиблення деструкції дифосфатного аніона. У зразку, відібраному за температури 655 К, міститься 35,22% PO_4^{3-} і 64,78% $P_2O_7^{4-}$. Результати РФА показали, що за цієї тем-

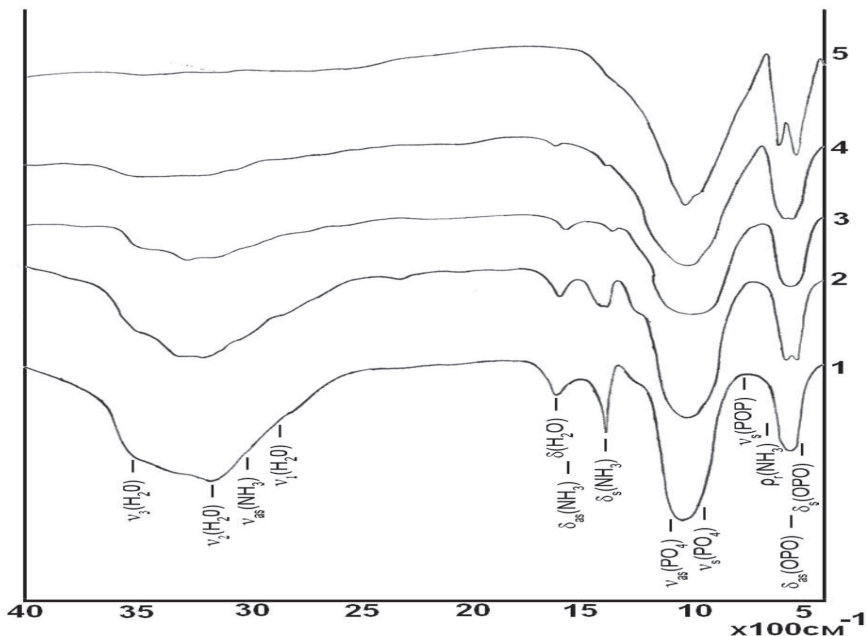
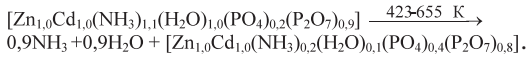


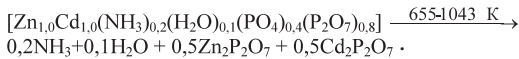
Рис. 3. ІЧ-спектри початкового $Zn_{1,0}Cd_{1,0}P_2O_7 \cdot 2,1NH_3 \cdot 1,9H_2O$ (1) і його продуктів випалу в динамічному режимі нагрівання до температур 423 (2), 609 (3), 655 (4) і 1043 К (5)



ператури починає утворюватись кристалічна фаза і даний процес накладається на закінчення останнього ендоефекту та початок першого екзофекту. Цей етап термолізу можна зобразити схемою:



Подальше підвищення температури призводить до поліконденсації монофосфатного йону в дифосфатний, що супроводжується повним видаленням аміаку та води і утворенням нового кристалічного двофазного зразка (рис. 2):



РФА-аналіз кінцевого продукту показав, що його кристалічна структура є механіч-

ною сумішшю кристалічних безводних дифосфатів цинку [5] і кадмію [6]. Слід відзначити, що всі сполуки цієї серії в кінці процесу термолізу є механічними кристалічними сумішами безводних дифосфатів.

Згідно даних ІЧ-спектроскопічного аналізу продуктів нагрівання (рис. 3) в області 1450 cm^{-1} спостерігається смуга поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням координованої молекули аміаку; смуга зникає лише з повним видаленням аміаку.

Отже, внаслідок термолізу кристалічного $\text{Zn}_{1,0}\text{Cd}_{1,0}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,1\text{NH}_3 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ утворюється суміш двох кристалічних фаз індивідуальних сполук $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ у співвідношенні 1:1.

Література

1. Щехтман В.Ш., Диланян Р.А. Введение в рентгеновскую кристаллографию. — Черногорловка: Изд-во ИПХ РАН, 2002. — 144 с.
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Изд-во Мир, 1991. — 411 с.
3. Шестак Я. Теория термического анализа. — М.: Мир, 1987. — 456 с.
4. Пат. № 84247 Україна Кристалічна подвійна сіль акваамінопірофосфату цинку-кадмію та спосіб її одержання / Копілевич В.А., Савченко Д.А., Войтенко Л.В. опубл. 25.09.2008, Бюл. №18.
6. Calvo C. The crystal structure and phase transitions of $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Canadian Journal of Chemistry. — 1965. — **43**. — P. 1147–1153.
5. Calvo C., Au P.K.L. Crystal Structure of $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ // Canadian Journal of Chemistry. — 1969. — **47**. — P. 3409–3416.

АННОТАЦІЯ

Копілевич В.А., Савченко Д.А., Слободяник Н.С., Бойко Р.С. Термічні превращення акваамінодифосфата цинку-кадмію // Биоресурсы и природопользование. — 2013. — 5, № 3–4. — С. 38–43.

Исследованы условия и закономерности формирования кристаллических и аморфных двойных дифосфатов цинка-кадмия в системе $\text{ZnP}_2\text{O}_7\text{-CdP}_2\text{O}_7\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$. Методами химического анализа, ИК-спектроскопии, РФА и термического анализа установлены условия образования новых соединений общей формулы $\text{Zn}_x\text{Cd}_{2-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0}n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ и особенности их термоліза.

SUMMARY

V. Kopilevych, D. Savchenko, N. Slobodyanuk, R. Boyko. Thermal transformations of aquaaminopyrophosphates of zinc-cadmium // Biological Resources and Nature Management. — 2013. — 5, № 3–4. — P. 38–43.

The conditions and laws of formation of crystalline and amorphous diphosphate of double zinc-cadmium in system $\text{ZnP}_2\text{O}_7\text{-CdP}_2\text{O}_7\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ are analysed. By chemical analysis, IR spectroscopy, XRD and thermal analysis the conditions for the formation of new compounds of general formula $\text{Zn}_x\text{Cd}_{2-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0}n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ and especially their thermolysis are established.