

## НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

*І. Д. Жил'як, В. А. Копілевич\*, Л. В. Войтенко\*, Д. А. Савченко\**  
*Уманський державний аграрний університет*

*\* Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ*

УДК 546.47:543.226

### ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $Cd_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 4,5H_2O$ В ДИНАМІЧНОМУ ТА КВАЗІІЗОТЕРМІЧНОМУ РЕЖИМАХ НАГРІВАННЯ

Серед відомих фосфатів перехідних металів особливе місце займають фосфати кадмію, які мають унікальні фізико-хімічні та технічні властивості і є перспективними речовинами галузі матеріалознавства – неорганічних фосфатних матеріалів [1-2]. Дослідження термічних властивостей та хімізму процесу термолізу гідратованих та нітрогеновмісних фосфатів кадмію дає можливість одержувати сполуки з прогнозованими властивостями складових частин лазерного скла і люмінофорів [3-5].

Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічних властивостей та послідовності термічних перетворень акваамінодифосфату кадмію в умовах динамічного та квазіізотермічного режимів нагрівання.

#### Експериментальна частина

Акваамінодифосфат кадмію одержували методом висолювання з водно-аміачного розчину гідратованого дифосфату кадмію етанолом [6, 7]. Як вихідний реагент використовували  $Cd_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$ , синтезований згідно [8], концентрований водний аміак (23÷25% мас.). Синтез проводили наступним чином. Дифосфат кадмію розчиняли в концентрованому водному аміаку. Одержаний розчин вливали в етанол. При цьому утворювався осад білого кольору. Осад відділяли від маточного розчину і висушували на повітрі при 15÷25°C до досягнення постійної маси. В результаті синтезу одержували полідисперсний порошок білого кольору. Аніонний склад продукту становив, %  $P_2O_5$  – (відн.):  $P_2O_7^{4-}$  - 94.6;  $PO_4^{3-}$  - 5.4. Молекулярна формула сполуки  $Cd_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 4,5H_2O$ . За даними кількісної паперової хроматографії [9], вихідний гідратований дифосфат кадмію містив домішку 3% (відн.) загального вмісту  $P_2O_5$  у вигляді монофосфат-йону  $PO_4^{3-}$ .

Для синтезованого  $Cd_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 4,5H_2O$ :

знайдено (%):  $CdO$  – 48.31;  $P_2O_5$  – 26.76;  $NH_3$  – 9.30;  $H_2O$  – 15.50;

розраховано (%):  $CdO$  – 48.37;  $P_2O_5$  – 26.74;  $NH_3$  – 9.62;  $H_2O$  – 15.27.

Вміст  $Cd^{2+}$  визначали трилонометрично [10],  $P_2O_5$  – ваговим методом [11], аміак – відгонкою на апараті Сереньєва [11], вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні протягом 2 год. при 750°C. Аніонний склад продуктів синтезу аналізували методом кількісної паперової хроматографії [9].

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне  $CuK_{\alpha}$ -випромінювання. Як монохроматор використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів  $2\Theta$  4-80°. Крок сканування складав 0.05°, час експозиції в точці 3-9 с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи  $Ka_1$  – компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної ґратки твердих дифосфатів, індиціювання рентгенограм та фазовий аналіз здійснювали за програмами для РС АТ/ХТ, розробленими на основі методик [12, 13].

ІЧ спектри зразків записували в області 4000–400  $cm^{-1}$  за допомогою спектрофотометра Specord-75IR. Зразки для зйомок готували у вигляді таблеток на основі KBr, де концентрація досліджуваної речовини складала 0.3–0.5% мас.

Комплексний термічний аналіз синтезованих продуктів здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500 D. Термічний аналіз здійснювали у динамічному режимі нагрівання. Наважки речовин та режими проведення термічного аналізу будуть конкретизовані нижче при розгляді відповідних експериментів.

### Обговорення результатів

За даними рентгенофазового аналізу акваамінодифосфат кадмію  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  має моноклінний тип кристалічної ґратки з наступними параметрами елементарної комірки:  $a = 13.758(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.013(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.901(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.66$ ,  $V = 1582.8 \text{ \AA}^3$  [6]. На рис. 1 наведені дифрактограми вихідного і синтезованого на його основі акваамінодифосфату кадмію. Дана речовина не ізоструктурна одержаним раніше акваамінодифосфатам  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  [14, 15].

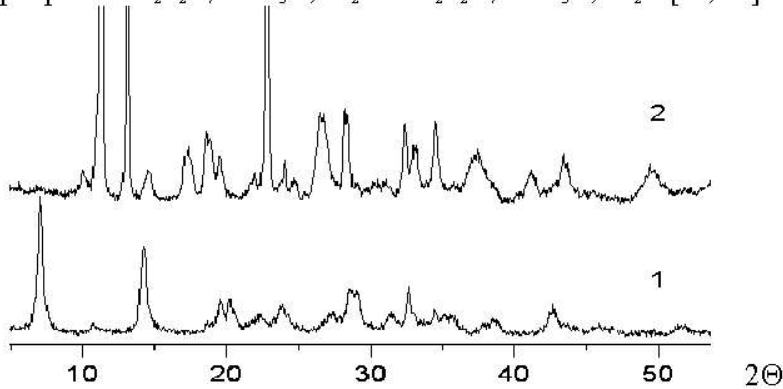


Рис. 1. Дифрактограми:  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1);  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (2).

В термічних дослідженнях зразки  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  нагрівали на повітрі до закінчення втрати маси інтервалі 20-600°C. Кінцеві і проміжні продукти одержані при швидкості нагріву зразків  $2.5 \text{ град}\cdot\text{хв}^{-1}$ . В умовах квазіізотермічного режиму зразки масою 0.400 г поміщали в платиновий тигель і здійснювали його регульований нагрів.

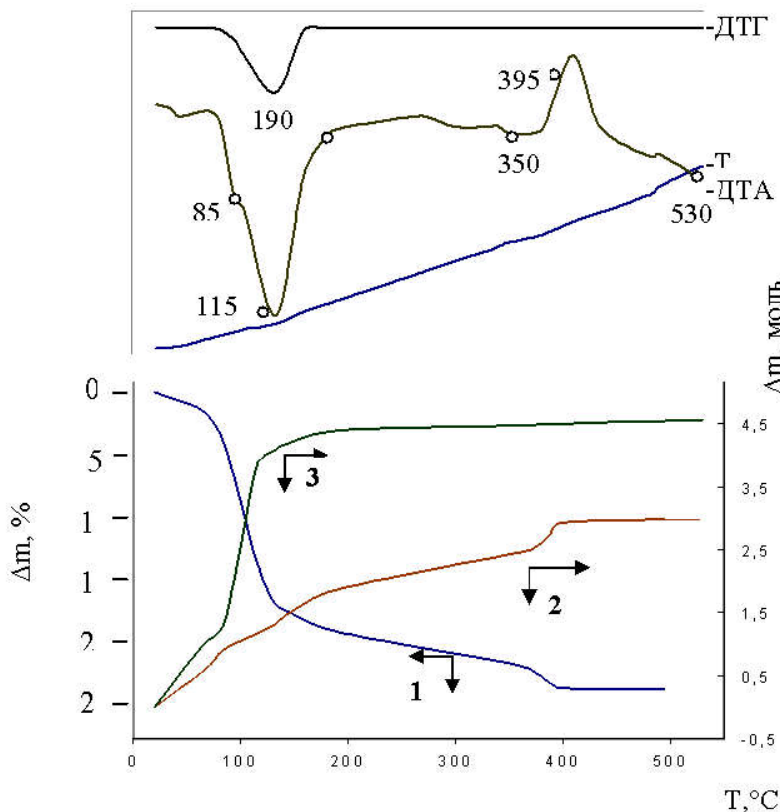


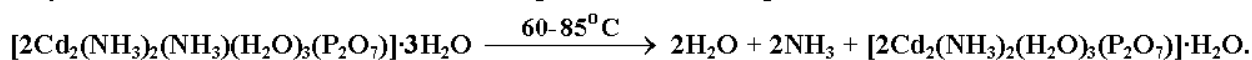
Рис. 2. Термогравіметричні криві нагрівання  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ : ТГ (1) та криві втрати  $\text{NH}_3$  (2) і  $\text{H}_2\text{O}$  (3) (кружками на кривій ДТА позначені точки одержання зразків для досліджень)

За даними термічного аналізу (рис. 2), процес термолізу (динамічний режим)  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  відбувається в широкому температурному діапазоні приблизно від 60 до 550°C і супроводжується за характером кривої ДТА, ендотермічними ефектами з мінімумами при 85 і 115°C. При 400°C спостерігається максимум екзотермічного ефекту.

Процес втрати маси складається з двох етапів: 1 – від 60 до 190°C, 2 – від 350 до 400°C. Згідно даних хімічного аналізу продуктів нагрівання  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2, криві 2, 3) встановлено, що на першій стадії розкладу в інтервалі від 60 до 85°C відбувається одночасно втрата аміаку і води. При цьому, судячи за даними хроматографії (табл. 1), в зразку, відібраному при 85°C, частка йону  $\text{PO}_4^{3-}$  зростає до 15.9% від зальної кількості  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а йону  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  зменшується до 84.1%.

Завершення втрати маси спостерігається при 400°C, про що свідчить відсутність змін на кривій ТГ вище цієї температури.

Результати хімічного аналізу продуктів свідчать про те, що на початковій стадії термолізу видаляється одночасно приблизно 1 моль аміаку і води на 1 моль вихідної речовини без суттєвої зміни вмісту  $P_2O_7^{4-}$  в аніонних компонентах. Цей процес можна відобразити схемою:



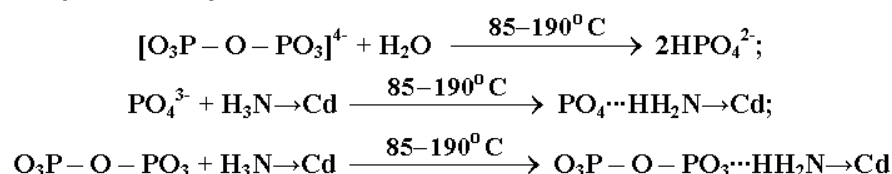
В інтервалі від 85 до 190°C відбувається деструкція дифосфатного аніону до монофосфату, в тому числі і за рахунок процесу внутрішньомолекулярного гідролізу зв'язку P–O–P. Ця стадія супроводжується видаленням майже всієї води (близько 3.4 моль) і 1 моля аміаку.

Таблиця 1

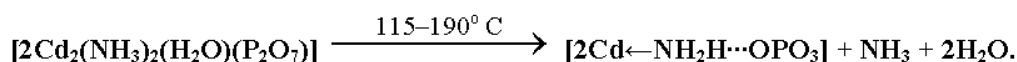
### Зміни складу амінодифосфату кадмію в процесі нагрівання

Температура одержання зразку, °C	Брутто-склад продуктів термолізу за даними хімічного аналізу	Відносний розподіл за олігоформами, % $P_2O_5$ (відн.)		Кількість моль $H_2O$ і $NH_3$ , видалених з вихідної речовини	
		$PO_4^{3-}$	$P_2O_7^{4-}$	$NH_3$	$H_2O$
Вихідний	$2,0CdOP_2O_5 \cdot 3,0NH_3 \cdot 4,56H_2O$	5.4	94.6	0	0
85	$2,0CdOP_2O_5 \cdot 2,08NH_3 \cdot 3,65H_2O$	15.9	84.1	0.92	0.91
115	$2,0CdOP_2O_5 \cdot 1,91NH_3 \cdot 1,16H_2O$	47.4	52.6	1.09	3.40
190	$2,0CdOP_2O_5 \cdot 1,13NH_3 \cdot 0,20H_2O$	66.3	33.7	1.87	4.36
350	$2,0CdOP_2O_5 \cdot 0,57NH_3 \cdot 0,05H_2O$	38.6	61.4	2.43	4.51
395	$2,0CdOP_2O_5 \cdot 0,28NH_3 \cdot 0,002H_2O$	31.5	68.5	2.72	4.56
530	$2,0CdOP_2O_5$	16.5	83.5	3.00	4.56

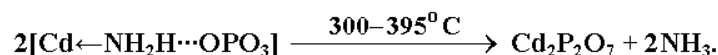
Враховуючи можливість формування додаткових водневих зв'язків між складовими молекули комплексної сполуки та перерозподілу електронної густини з її усередненням по всьому ланцюгу взаємодіючих атомів можна припустити наявність одночасно двох направлених процесів термолізу на цьому етапі, які описуються наступними схемами:



При цьому спочатку спостерігається інтенсивний процес деструкції дифосфат-йону під дією води. Ця частина процесу термолізу описується такою схемою:

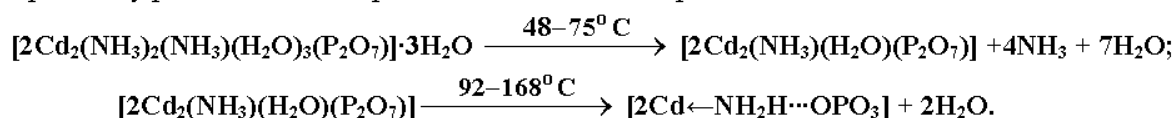


Наступне підвищення температури до 300-395°C призводить до переважання реакції поліконденсації монофосфат-аніону. Збільшення частки дифосфат-йонів в складі продуктів нагрівання, відібраних при 350-395°C, коли практично повністю видалена вода, свідчить на користь утворення груп  $PO_4 \cdots H$  за рахунок водневих зв'язків між монофосфат-йонами і воднем аміаку. Екзотермічний ефект з максимумом при 400°C співпадає з моментом повного видалення  $NH_3$  і утворенням  $Cd_2P_2O_7$ . Цю стадію термолізу можна відобразити наступною схемою:



Термічні перетворення  $Cd_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 4,5H_2O$  вивчені також, в квазіізотермічному режимі нагрівання при парціальному тиску газоподібних компонентів над нагрітим зразком ~0.8 атм. Процес термолізу в даному режимі відбувається в більш вузькому діапазоні температурних інтервалів від 48°C до 228°C (рис. 3) і завершується повним видаленням аміаку і води з утворенням безводного дифосфату кадмію  $Cd_2P_2O_7$  (табл. 2).

Дані хімічного аналізу продуктів випалу гідратованого аміачного дифосфату кадмію в квазіізотермічному режимі свідчить про те, що вже до 168°C практично повністю видаляється вода:



Таблиця 2

## Зміни складу амінодифосфату кадмію в процесі нагрівання в квазіізотермічному режимі

Температура одержання зразку, °С	Брутто-складу продуктів термолізу за даними хімічного аналізу	Відносний розподіл за олігоформами, % $P_2O_5$ (відн.)		Кількість моль $H_2O$ і $NH_3$ , видалених з вихідної речовини	
		$PO_4^{3-}$	$P_2O_7^{4-}$	$NH_3$	$H_2O$
Вихідний	$2,0CdOP_2O_5 \cdot 3,0NH_3 \cdot 4,56H_2O$	5.4	94.6	0	0
48	$2,0CdOP_2O_5 \cdot 1,46NH_3 \cdot 2,76H_2O$	18.6	81.4	1.54	1.80
92	$2,0CdOP_2O_5 \cdot 1,35NH_3 \cdot 0,81H_2O$	33.5	66.5	1.65	3.75
168	$2,0CdOP_2O_5 \cdot 0,87NH_3 \cdot 0,05H_2O$	35.7	64.3	2.13	4.51
228	$2,0CdOP_2O_5$	16.2	83.8	3.00	4.56

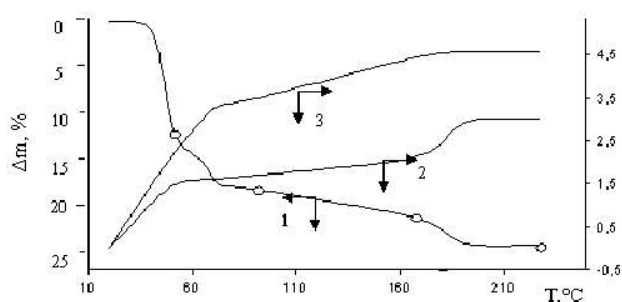


Рис. 3. Термогравіметричний аналіз  $Cd_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 4,5H_2O$  в квазіізотермічному режимі нагрівання в лабіринтному тиглі (1) і зміни складу зразка за  $NH_3$  (2) і  $H_2O$  (3); кружками на кривій (1) позначені точки відбору зразків для досліджень.

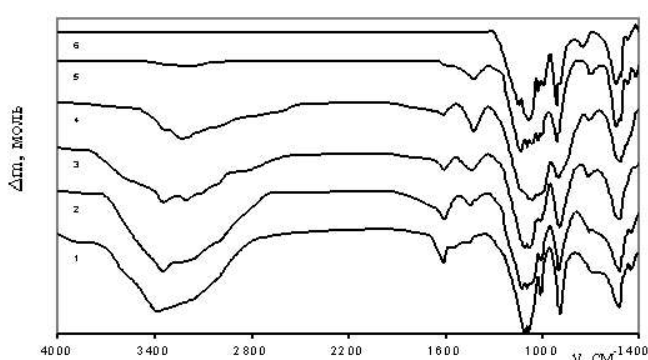


Рис. 4. ІЧ спектри початкового  $Cd_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 4,5H_2O$  (1) і його продуктів випалу в динамічному режимі нагрівання до температур: 85°C (2), 115°C (3), 190°C (4), 395°C (5) і 530°C (6).

Згідно даних ІЧ спектроскопічного аналізу продуктів нагрівання  $Cd_2P_2O_7 \cdot 3,0NH_3 \cdot 4,5H_2O$  відбувається зміщення смуг поглинання в області  $3400-3100\text{ см}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням ОН- і NH-груп (рис. 4), а також поява смуги середньої інтенсивності в області  $1420\text{ см}^{-1}$  при температурі  $92^\circ\text{C}$ , яка зникає лише при  $530^\circ\text{C}$ . Ця смуга, відноситься до деформаційних коливань аміаку. Спостерігається також зміщення смуг в області  $1100-1000\text{ см}^{-1}$  при температурі від  $85$ ,  $115$  і  $190^\circ\text{C}$ , максимуми яких відповідають коливанням групи  $PO_4^{3-}$ , що утворюється внаслідок гідролізу і термодеструкції дифосфатного аніону. В області температур від  $300$  до  $400^\circ\text{C}$  відбувається зворотній процес утворення зв'язку  $P-O-P$ , що підтверджується зміщенням максимумів поглинання від  $1000$  до  $1100\text{ см}^{-1}$ . Спектр одержаного продукту при  $530^\circ\text{C}$ , відповідає безводному дифосфату кадмію  $Cd_2P_2O_7$  [6, 16].

На основі рентгенометричних даних (рис. 5) встановлено, що кристалічна структура початкового аміачного дифосфату кадмію суттєво зазнає змін при нагріванні як динамічному, так і в квазіізотермічному режимах. Початкова структура речовини помітно змінюється при нагріванні в динамічному режимі до  $115^\circ\text{C}$  (залишається дві з 3-х молекул аміаку і одна з 4.5 молекула води), а також в квазіізотермічному режимі нагрівання до  $168^\circ\text{C}$  (залишається одна із 3-х молекула аміаку і практично повністю видаляється вода). Зміни структури проявляються у вигляді аморфізації продуктів випалу, яка поглиблюється з підвищенням температури навіть після практично повного видалення води, що свідчить про активну роль аміаку в структурі угруповань  $Cd-NH_3-P_2O_7$  і  $Cd-NH_3-PO_4$ , де аміак виявляє протонодонорні властивості, аналогічно воді.

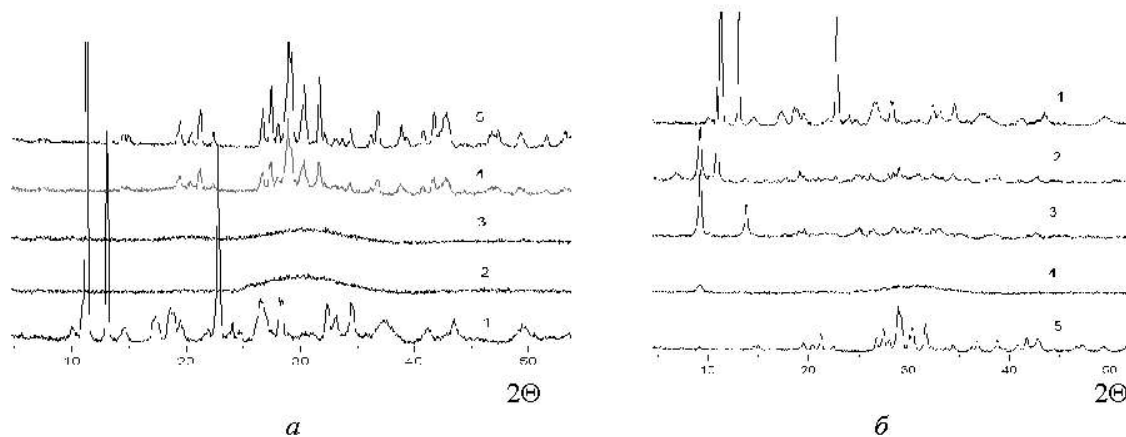


Рис. 5. Дифрактограми початкового  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  (1) і продуктів випалу в динамічному режимі нагрівання (а) до температур: 115 (2), 190 (3), 395 (4) і 530°C (5) та в квазіізотермічному режимі нагрівання (б) до температур: 48 (2), 92 (3), 168 (4) і 228°C (5).

Кінцевим продуктом термолізу (згідно даних рентгенографії) є безводний кристалічний дифосфат кадмію [17], який утворюється при 530°C в динамічному режимі нагрівання і при 228°C в квазіізотермічному режимі.

Порядок видалення води і аміаку з речовини пояснюється різною силою зв'язків молекул  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NH}_3$  з йонами *d*-металів і формуванням водневих зв'язків в ланцюзі катіон-ліганд-фосфат-аніон з усередненням електронної густини.

## РЕЗЮМЕ

Досліджено фізико-хімічні властивості акваамінодифосфату кадмію  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  та вивчені термічні перетворення у динамічному та квазіізотермічному режимах нагрівання. На основі результатів комплексу аналізів (хімічного, ІЧ спектроскопічного, паперової хроматографії і рентгенофазового) продуктів нагрівання запропоновано схеми термічних перетворень акваамінодифосфату кадмію.

## РЕЗЮМЕ

Исследованы физико-химические свойства аквааминодифосфата кадмия  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  и изучены термические превращения в динамическом и квазиизотермическом режимах нагревания. На основе результатов комплекса анализов (химического, ИК спектроскопического, бумажной хроматографии и рентгенофазового) продуктов нагревания предложены схемы термических превращений гидратированного аммиачного дифосфата кадмия.

## SUMMARY

Compounds with composition  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  were isolated. The composition was studied by the methods of chemical, paper chromatography, X-ray analyses and IR spectroscopy. The order of thermal transformations was established using method of thermal analysis. The general schemes of thermolysis are compiled.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Констант З. А. Фосфаты двухвалентных металлов / З. А. Констант, А. П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.
2. Glaum R. Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle / R. Glaum. – Gießen: Justus-Liebig Universität, 1999. – P. 217.
3. Hogarth C. A. The electrical properties of cadmium-zinc-phosphate glasses at higher electric fields / C. A. Hogarth, L. A. Ghauri // International Journal of Electronics. – 1982. – Vol. 52, № 3. – P. 201–207.
4. Hogarth C. A. The preparation of cadmium phosphate-and cadmium zinc phosphate glasses and their electrical and optical properties / C. A. Hogarth, L. A. Ghauri // Journal of Materials Science. – 1979. – Vol. 14, № 7. – P. 1641–1646.
5. Абарбарчук Л. М. Синтез та термічні перетворення фосфатів стронцію та кадмію : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. / Абарбарчук Л. М. – К., 2005. – 179 с.

6. Kopilevich V. A. Preparation and Thermal Transformations of a Hydrous Cadmium Diphosphate Ammine Complex / V. A. Kopilevich, I. D. Zhilyak, L. V. Voitenko // *Inorganic Materials*. – 2005. – Vol. 41, № 12. – P. 1313–1317.
7. Патент на винахід № 76207 С2, України, С01В 25/37. Кристалічний гідратований аміачний дифосфат кадмію та спосіб його одержання / В. А. Копілевич, І. Д. Жилияк, Л. В. Войтенко (Україна); заявл. 13.04.04; опубл. 17.07.06, Бюл. № 7.
8. Селиванова Г. А. Условия осаждения и некоторые свойства пирофосфата кадмия / Г. А. Селиванова, Н. Т. Кудрявцев // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 1972. – Т. 15, № 9. – С. 1303–1307.
9. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
10. Комплексные соединения в аналитической химии (Теория и практика применения) / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – М.: Мир, 1975. – 499 с.
11. 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.
12. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al<sub>3</sub>Ti / M. V. Karpets, Yu. V. Milman, O. M. Varabash [et al.] // *Intermetallics*. – 2003. – Vol. 11. – P. 241–249.
13. Щехтман В. Ш. Введение в рентгеновскую кристаллографию / В. Ш. Щехтман, Р. А. Диланян. – Черногорловка: Изд-во ИПХ РАН, 2002. – 144 с.
14. Копілевич В. А. Синтез і термічні превращення гідратованого аміачного дифосфату міді(ІІ) / В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, І. Д. Жилияк // *Журнал неорганічної хімії*. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1769–1775.
15. Копілевич В. А. Гідратований аміачний дифосфат цинка, виділений з водно-аміачних розчинів, і його термічні властивості / В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, І. Д. Жилияк // *Журнал прикладної хімії*. – 2005. – Т. 78, Вип. 7. – С. 1060–1064.
16. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под ред. В. В. Печковского. – М.: Наука, 1990. – 244 с.
17. Calvo C. Crystal Structure of Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / C. Calvo, P. K. L. Au // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1969. – Vol. 47, № 18. – P. 3409–3416.

*Поступило до редакції 01.02.2009 р.*

**М. П. Бондаренко**  
**Донбаський державний технічний університет**  
**м. Алчевськ, Луганської області.**

**УДК 661.8...753**

## **ДОСЛІДИ В СИНТЕЗІ СТЕАРАТІВ**

Мила жирних кислот на основі Са, Mg, Al та Zn знаходять широке застосування як пластифікатори та термостабілізатори пластмас, важливі компоненти в парфумерній та фармацевтичній промисловості, або ж як вихідні речовини у виробництві миючих засобів. Крім того, значна гідрофобність стеаратів використовується в композиції їх з леткими вуглеводними для розпилю та надання водонепроникності дереву, паперу, тканині, шкірі та навіть цегляній кладці. Класичний спосіб синтезу таких сполук полягає в лужному омиленні жирних кислот, а далі реакцією обмінного розкладу в присутності водних розчинів лугів відповідних металів, або їх солей одержують відповідні стеарати [1,2].

Проте, технологічні схеми синтезу цих продуктів характеризуються рядом труднощів, а саме нестійкістю та відсутністю сталості в перебігу йонообмінних реакцій, несподіваним скипанням в липку нерозчинну в воді масу, коливанням показників якості та кількості одержаного продукту.

Метою даної роботи було вивчення особливостей процесу одержання стеаратів, з'ясування факторів впливу на перебіг небажаних конкуруючих процесів та розробка ефективної технології синтезу цільових продуктів.