

20. Городній М.М., Копілевич В.А., Сердюк А.Г., Каленський В.П. Агрохімічний аналіз. Київ: Вища шк., 1995. - 319 с.
21. M.V. Karpets, Y.V. Milman, O.M. Barabash and oth. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al₃Ti // Intermetallics. - 2003. - N11. - P. 241 - 249.
22. Roscioli J.R., McCunn L.R., Johnson M.A. Quantum structure of the intermolecular proton bond // Science. - 2007. - V.316. - N5822. - P.249 -254.
23. Riou A., Cudennecy Y., Gerault Y. Cobalt (II) orthophosphate octahydrate // Acta Crystallographica. - 1989. - N45. - P. 1412-1413.

Поступило до редакції 07.12.2007 р.

В.Я. Коваль, Г.І. Каричковська, М.Ю. Хомчак
Уманський державний аграрний університет

УДК 546.32

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НАГРІВАННЯ ДО 300°C НА МОЛЕКУЛЯРНУ МАСУ СОЛІ ГРЕМА

В хімії фосфору поліфосфати займають особливе місце так, як вони все ширше знаходять застосування у промислових технологіях, сільському господарстві, будівництві, транспорті.

При нагріванні кислих фосфатів відбувається процес конденсації з утворенням води і конденсованих фосфатів. Поліфосфати з різним ступенем конденсації утворюються в залежності від того, який кислий фосфат піддається нагріванню, при якій температурі і протягом якого часу. Так, при конденсації дигідрофосфатів лужних металів утворюються низькомолекулярні, розчинні у воді поліфосфати та високомолекулярні, що містять у своєму складі від кількох сот атомів фосфору до кількох мільйонів. Такі поліфосфати, як правило, нерозчинні у воді, а їх властивості недостатньо вивчені [1].

При одержанні конденсованих фосфатів дуже важливо знати їх молекулярну масу. При нагріванні NaH₂PO₄ до температури порядку 700° С і вище та різкому охолодженні утворюється склоподібний, аморфний поліфосфат (NaPO₃)_n – сіль Грема. Властивості солі Грема вивчені недостатньо. Проте, відомо, що у водних розчинах вона гідролізує [1]. Гідроліз проходить з утворенням циклотрифосфату натрію, якщо гідроліз проходить на кінці ланцюга, або утворюються поліфосфати з меншою молекулярною масою, якщо гідроліз проходить у середині ланцюга.

При різкому охолодженні сіль Грема утворює склоподібну масу, яка є сумішшю поліфосфатів з різною молекулярною масою. При повільному охолодженні солі Грема утворюється циклотрифосфат Na₃P₃O₉, який добре розчинний у воді. При нагріванні (NaPO₃)_n протягом певного проміжку часу проходять хімічні перетворення, які призводять до зниження молекулярної маси. Зміна молекулярної маси свідчить про перетворення високомолекулярних поліфосфатів у розчинні в низькомолекулярні.

Метою дослідження є вивчення впливу складу вихідних речовин, з яких одержано сіль Грема і способу одержання на процес її перетворення при 300°C. Для досліджень використовували зразки солі Грема, які одержували із сумішей різного складу та різними шляхами [2]:

- нагріванням чистого мононатрійфосфату при 700°C протягом 30 хв. з подальшим швидким охолодженням до кімнатної температури;
- із суміші, що складається із 95% NaH₂PO₄ і 5% Na₂HPO₄ при нагріванні протягом 30 хв. при 700°C з подальшим швидким охолодженням до кімнатної температури;
- нагріванням суміші, 99% NaH₂PO₄ і 1% H₃PO₄ протягом 30 хв. при 700°C і подальшим швидким охолодженням до кімнатної температури.

Для одержання зразків розраховану кількість NaH₂PO₄, H₃PO₄ і Na₂HPO₄ розчиняли у воді, потім воду з розчину випаровували і одержану сіль висушували при 100–110°C. Після цього зразки поміщали у піч при 700°C, розплавляли і витримували при цій температурі протягом 30 хв. З розплаву одержували „сльозинки” швидким охолодженням і запаювали у скляні пробірки під глибоким вакуумом.

Одержані зразки солі Грема поміщали у піч, нагрівали до 300°C і витримували протягом певного проміжку часу. Температура печі підтримувалась з точністю ±5°C. Після нагрівання зразки охолоджували, проводили аналіз на вміст нерозчинної солі і сумарного вмісту поліфосфатів.

Для визначення вмісту розчинних і нерозчинних поліфосфатів зразок подрібнювали у фарфоровій ступці. Наважку розчиняли у воді, де розчинні поліфосфати розчинялися, а нерозчинні відфільтровували

через скляний фільтр і використовували для визначення молекулярної маси потенціометричний і віскозіметричний методи. Фільтрат аналізували хроматографічним методом.

Фільтр з нерозчинною сіллю висушували при 180–200°C і зважували.

Для визначення молекулярної маси зразків солі Грема, (одержаних нагріванням NaH_2PO_4 при температурі 700°C) готували 1%-ний розчин цієї солі у 0,415 н розчині NaCl і титрували 0,1н розчином KOH при рН 4,5-9,0. Виходячи з кількості лугу, яка пішла на повне титрування слабкокислих груп солі Грема вираховували середній ступінь полімеризації, за формулою:

$$P_n = \frac{2 \cdot 1000 - \left(\frac{V}{10a} \cdot \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{O}) \right)}{\frac{M(\text{MePO}_3)n}{V}} \cdot 10 \cdot a$$

P_n – середнє число атомів фосфору у поліфосфатному ланцюгу;

V – кількість мл 0,1н лугу, що пішло на титрування кінцевих гідроксильних груп;

a – наважка солі Грема, г;

$M(\text{H}_2\text{O})$ – молекулярна маса води;

$M(\text{MePO}_3)$ – молекулярна маса мономерної ланки.

Визначивши ступінь полімеризації, обчислювали молекулярну масу мономерних ланок. Результати потенціометричного титрування (табл. 1) показують, що молекулярна маса досліджуваної солі зі збільшенням тривалості нагрівання при 300°C знижується.

Таблиця 1

Результати потенціометричного титрування продуктів термічного перетворення солі Грема, одержаної нагріванням NaH_2PO_4 при 700°C і витриманої при 300°C

Час нагрівання, год.	Об'єм 0,1 н розчину KOH , що пішов на титрування, мл	Молекулярна маса
0	0,795	3100
1	0,785	2700
2	0,770	1200
3	0,585	900
5	0,465	370
7	0,450	300
10	0,420	28

Для визначення молекулярної маси за показниками в'язкості розчинів використовували віскозіметричний метод.

Таблиця 2

Залежність питомої в'язкості солі Грема, одержаної нагріванням NaH_2PO_4 при 700°C і витриманої при 300°C від часу нагрівання

Час нагрівання, год.	Час витікання розчину, сек.	$\eta = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} \cdot 10^{-2}$
0	237,8	0,0545
1	237,2	0,05180
2	236,3	0,0478
3	232,8	0,0323
5	232,6	0,0314
7	231,8	0,0279
10	230,8	0,0235

Таблиця 3

Залежність питомої в'язкості розчину солі Грема, одержаної нагріванням суміші 99% NaH_2PO_4 і 1% H_3PO_4 при 700°C і витриманої при 300°C від часу нагрівання

Час нагрівання, год	Час витікання розчину, сек.	$\eta = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} \cdot 10^{-2}$
0	236,5	0,0487
5	236,2	0,0474
10	236,0	0,0465
20	234,0	0,0376
40	229,0	0,0195

Таблиця 4

Залежність питомої в'язкості солі Грема, одержаної нагріванням суміші 95% NaH_2PO_4 і 5% Na_2HPO_4 при 700°C і витриманої при 300°C від часу нагрівання

Час нагрівання, год	Час витікання розчину, сек.	$\eta = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} \cdot 10^{-2}$
0	236,2	0,0474
2	234,2	0,0385
5	234,0	0,0376
10	234,0	0,0376
15	233,6	0,0354
20	229,8	0,0190

Для цього вимірювали час витікання розчинів солі Грема у 0,415 н. водному розчині NaCl вискозіметром Освальда об'ємом 5 мл при постійній температурі $25,00^\circ\text{C} \pm 0,01^\circ\text{C}$. Час витікання розчину вимірювали п'ять разів і визначали середнє значення (табл. 2). Для порівняння визначали час витікання 0,415 н розчину NaCl , який становив 225,5 сек. З даних табл. 2 видно, що в'язкість розчину солі Грема, одержаної нагріванням чистого NaH_2PO_4 при 700°C помітно зменшується зі збільшенням часу нагрівання її в ізотермічних умовах при 300°C . Зменшення питомої в'язкості свідчить про зниження молекулярної маси солі Грема при її нагріванні до 300°C , що підтверджує припущення про розриви ланцюгів поліфосфатів із великою молекулярною масою і утворення поліфосфатів із меншою молекулярною масою. Це підтверджується також ваговим і хроматографічним аналізом.

Результати проведених досліджень вказують на те, що через 3 і більше годин нагрівання з'являються деякі поліфосфати, яких не було виявлено на початку нагрівання зразків солі Грема. З даних табл. 3 і 4 видно, що питома в'язкість солі Грема, одержаної сплавленням суміші 99% NaH_2PO_4 і 1% H_3PO_4 та 95% NaH_2PO_4 і 5% H_3PO_4 із збільшенням тривалості нагрівання при 300°C з часом зменшується, що також вказує на зниження молекулярної маси. Швидкість перетворення зразків солі Грема (одержаних, нагріванням чистого NaH_2PO_4 , із суміші 99% NaH_2PO_4 і 1% H_3PO_4 та 95% NaH_2PO_4 і 5% Na_2HPO_4 при 700°C), витриманих при 300°C залежить від складу зразка солі і тривалості його нагрівання. Очевидно, що швидкість перетворення залежить від числа зв'язків розгалужень, або так званих поперечних зв'язків між довгими ланцюгами поліфосфатів.

РЕЗЮМЕ

Досліджено зміни молекулярної маси в залежності від тривалості нагрівання при 300°C солі Грема, одержаної різними шляхами. Через 3 і більше годин нагрівання з'являються поліфосфати із нижчою молекулярною масою, яких не було виявлено на початку нагрівання зразків солі Грема. Швидкість перетворення солі Грема залежить від числа зв'язків у розгалуженнях між ланцюгами поліфосфатів.

РЕЗЮМЕ

Исследовано изменение молекулярного веса в зависимости от продолжительности нагревания при 300°C образцов соли Гремма, полученных различными путями. Через 3 и больше часа нагревания появляются полифосфаты с меньшим молекулярным весом, которые не отмечены в начале нагревания. Скорость превращения соли Гремма зависит от числа связей в разветвлениях между ветвями полифосфатов.

SUMMARY

The change of the molecular weight of various ways obtaining samples to Gremm's salt depending on length of the heating at the temperature 300°C was studied. Through three hours of the heating appear polyphosphates with smaller molecular weight, which are not determined at the beginning of the heating. The speed of conversion of Gremm's salt depends on numbers of the bonds in branching or so named transverse bonds between two branches of polyphosphates.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения. Под ред. А.И. Шерешевского. Пер. с англ. - М: Изд-во иностранной литературы, 1962. - 687с.
2. Коваль В.Я., Г.І. Каричковська. Вплив добавок на термічне перетворення скловидної солі Грема // Зб. наук. праць УДАУ. - 2007. - С. 86–91.

Поступило до редакції 12.12.2007 р.

Д.А. Савченко, В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко
Національний аграрний університет, м. Київ

УДК 546.185'546.47/49'546.05

ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ФОСФАТУ АКВААМІНОКАДМІЮ

Фосфати двовалентних металів знаходять все більше застосування у сучасній техніці [1]. Так, відомо, що фосфати кадмію $CdHPO_4$, $Cd_3(PO_4)_2$, $Cd_2P_2O_7$, $Cd(PO_3)_2$ використовуються для одержання люмінофорів, спеціального скла, каталізаторів органічного синтезу [2-8] і їх ефективність часто зумовлена складом і термічною стабільністю сполук.

Метою нашої роботи було вивчення закономірностей термічних перетворень нової сполуки фосфату акваамінокадмію.

Для досліджень використовували фосфат акваамінокадмію, синтезований згідно методики [9]. В експериментах встановлювали вміст аміаку відгонкою під вакуумом на апараті Сереньєва, P_2O_5 – ваговим хінолін-молібденовим методом [10], кадмію – методом комплексонометрії [11], якісний і кількісний аніонний склад всіх проміжних і кінцевого продуктів нагрівання визначали методом паперової хроматографії [12]. ІЧ спектри знімали на спектрофотометрі Spесord 75-IR, для чого зразок готували у вигляді спресованої з КВг таблетки, у якій концентрація досліджуваної речовини складала 0,2 – 0,3 мас. %. Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 (CuK_{α} - випромінювання), де монохроматором був монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів $2\theta = 4-80^\circ$. Крок сканування складав $0,05^\circ$, час експозиції в точці – 3-9 с. Виміряні дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи $K_{\alpha 1}$ -компоненту. Розрахунки параметрів елементарної комірки кристалічної ґратки проводили згідно методики [13]. Термічний аналіз фосфату акваамінокадмію виконували на дериватографі Q-1500D, де зразок масою 0,500 г нагрівали у платинових конічних тиглях з кришкою зі швидкістю $2,5 \text{ град}\cdot\text{хв}^{-1}$ в інтервалі температур 16–800°C до припинення втрати маси.

В ІЧ спектрах (рис. 1) вихідного $Cd_3(PO_4)_2 \cdot 1,0NH_3 \cdot 3,85H_2O$ (сполука 1) і продуктів його термолізу (сполуки 2, 3, 4, 5) в області $3400-2530 \text{ см}^{-1}$ спостерігається інтенсивна широка смуга поглинання, яка відповідає валентним коливанням води і координованих молекул аміаку. В міру підвищення температури, а також втрати води і аміаку інтенсивність цієї смуги знижується; в ІЧ спектрі продукту випалення при 652°C (6) вона слабо виражена, а в кінцевому продукті термолізу – монофосфаті кадмію, - відсутня зовсім. Деформаційні коливання води і аміаку знаходяться в інтервалі $1610-1580 \text{ см}^{-1}$. В області $1465-1370 \text{ см}^{-1}$ фіксується смуга поглинання, відповідна деформаційним коливанням координованих металом молекул аміаку, які утворюють стійкий водневий зв'язок з перенесенням протону до аніону [14]. Слід відмітити, що в області частот $1245-1225 \text{ см}^{-1}$ знаходяться максимуми, які відповідають тільки симетричним деформаційним коливанням аміаку [15]. Асиметричні і симетричні валентні коливання групи PO_4^{3-} спостерігаються в області $1075-870 \text{ см}^{-1}$. Зокрема, слід відзначити, що для зразків 2 і 3, в області $1120-900 \text{ см}^{-1}$ спостерігаються асиметричні і симетричні валентні коливання групи $P_2O_7^{4-}$, наявність якої підтверджено даними аналізу методом паперової хроматографії (табл. 1). Смуги поглинання при $645-550 \text{ см}^{-1}$ відносяться до коливань груп Р-О-Р, О-Р-О. Нижче 545 см^{-1} розміщено смуги поглинання, які чітко виражені в зразках 1 і 4, та відносяться до деформаційних коливань фосфатного тетраедру і коливань валентних зв'язків Cd – N і Cd – O [16,17].