

## 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 ( $CuK_{\alpha}$  - 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  $652^\circ\text{C}$  (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 P-O-P, O-P-O. Нижче  $545 \text{ см}^{-1}$  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].

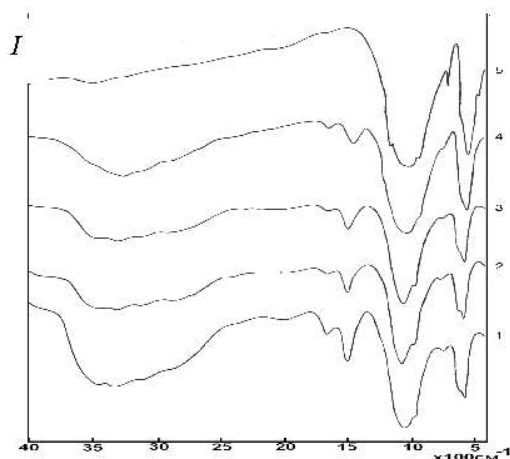


Рис. 1. ІЧ спектри вихідного  $Cd_3(PO_4)_2 \cdot 1,0NH_3 \cdot 3,85H_2O$  (1) та продуктів його термолізу до 145 (2), 208 (3), 258 (4) і 763 °C (5).

Таким чином, аналіз ІЧ спектрів дозволяє зробити припущення, що у складі синтезованого фосфату акваамінокадмію (сполука 1)  $[Cd_{3,0}(NH_3)_{1,0}(H_2O)_{3,85}(PO_4)_2]$  фіксуються смуги поглинання, характерні для координованої молекули аміаку, що підтверджується методами хімічного аналізу, зокрема, встановленим мольним співвідношенням  $Cd:P_2O_5 = 3:1$ .

Результати рентгенофазового аналізу показали, що вихідний монофосфат кадмію  $Cd_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$  є кристалічним. Встановлено, що синтезований на його основі  $[Cd_{3,0}(NH_3)_{1,0}(H_2O)_{3,85}(PO_4)_2]$  (рис. 2) характеризується індивідуальним типом кристалічної структури, для якої розраховані параметри елементарної комірки, що задовільно індіціюється у ромбічній сингонії:  $a = 17,1900$ ,  $b = 5,8104$ ,  $c = 5,0763$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 507,02(5)$  Å<sup>3</sup>.

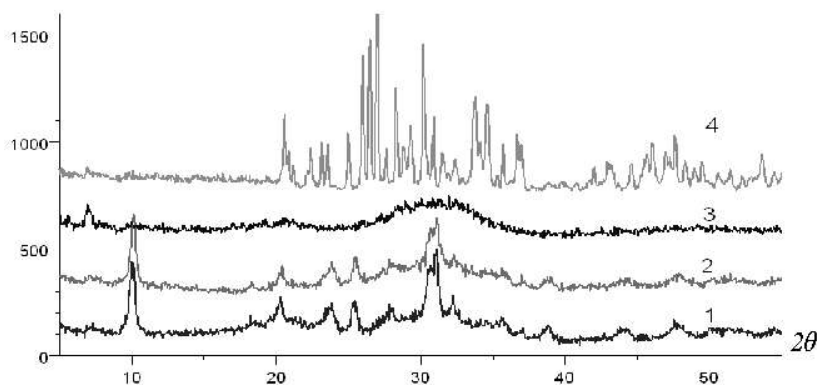
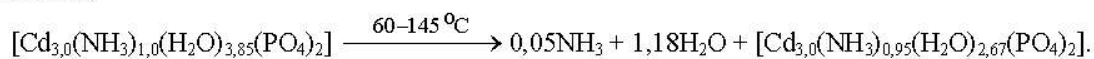


Рис. 2. Дифрактограми  $[Cd_{3,0}(NH_3)_{1,0}(H_2O)_{3,85}(PO_4)_2]$  (1) і продуктів його термолізу складу  $3,0CdO \cdot P_2O_5 \cdot 0,87NH_3 \cdot 1,93H_2O$  (2),  $3,0CdO \cdot P_2O_5 \cdot 0,34NH_3 \cdot 0,93H_2O$  (3),  $3,0CdO \cdot P_2O_5$  (4)

Згідно даних термічного аналізу (рис. 3) процес термолізу сполуки 1 здійснюється в інтервалі температур приблизно від 60 до 540 °C і супроводжується, згідно кривої ДТА, чотирма ендотермічними ефектами з мінімумами при 127, 183, 208 і 232 °C. При 265, 540 і 607 °C зафіксовані максимуми екзотермічних ефектів, супроводжується стрибками втрати маси зразка на кривих ДТГ і ТГ. На термогравіметричній кривій (ТГ) спостерігається втрата маси зразка в аналогічному інтервалі 60-552 °C.

За даними хімічного аналізу продуктів нагріву сполуки 1 (рис. 3, криві 2, 3) встановлено, що в інтервалі від 60 до 145 °C з вихідного фосфату акваамінокадмію видаляється 1,18 моль  $H_2O$  і 0,05 моль  $NH_3$ . При цьому, за даними хроматографії (табл. 1), в зразку, відібраному при 145 °C, вміст  $P_2O_5$  у вигляді  $PO_4^{3-}$  складає 100 %.



Таблиця 1

**Зміна складу фосфату акваамінокадмію в процесі термолізу**

Т, °C	Склад за даними хімічного аналізу	Розподілення $P_2O_5$ , відн. %		Видалено $H_2O$ і $NH_3$ з вихідної сполуки, моль	
		$PO_4^{3-}$	$P_2O_7^{4-}$	$NH_3$	$H_2O$
Вихідний	$Cd_{3,0}(PO_4)_2 \cdot 1,0NH_3 \cdot 3,85H_2O$	100	-	0	0
145	$Cd_{3,0}(PO_4)_2 \cdot 0,95NH_3 \cdot 2,67H_2O$	100	-	0,05	1,18
208	$Cd_{3,0}(PO_4)_2 \cdot 0,87NH_3 \cdot 1,93H_2O$	86,27	13,73	0,13	1,92
258	$Cd_{3,0}(PO_4)_2 \cdot 0,34NH_3 \cdot 0,93H_2O$	73,11	26,89	0,66	2,92
763	$Cd_3(PO_4)_2$	100	-	1,0	3,85

ІЧ-спектри вихідного  $Cd_{3,0}(PO_4)_2 \cdot 1,0NH_3 \cdot 3,85H_2O$  та продуктів його термолізу

$3,0CdO \cdot P_2O_5 \cdot 1,0N$ $H_3 \cdot 3,85H_2O$	Смуги віднесення				Смуги віднесення
	145°C	208°C	258°C	763°C	
3600-2530 с.ш.	3600-2600 с.ш.	3580- 2590 с.ш.	3600-2650 ср.	—	$\nu(H_2O)$ , $\nu_{as}(NH_3)$
1610 ср. 1580 пл. 1465 пл. 1450 ср.	1600 ср.	1605 ср.	1590 сл.	—	$\nu(H_2O)$ , $\delta_{as}(NH_3)$
	1460 ср.	1450 ср.	1465 ср.	—	$\delta_s(NH_3)$
1075 пл. 1010 с. 995 пл.	1065 с. 1015 с. 990 пл.	1070 с. 1010 с. 995 пл.	1070 с. 1010 с. 990 пл.	1075 пл. 1070 с. 1015 с. 995 пл.	$\nu_{as}(PO_4)$
910 пл. 870 пл.	—	—	—	—	$\nu_s(PO_4)$

с. - сильна; ср. – середня; сл. – слабка; ш. - широка інтенсивність смуги поглинання; пл. – плече.

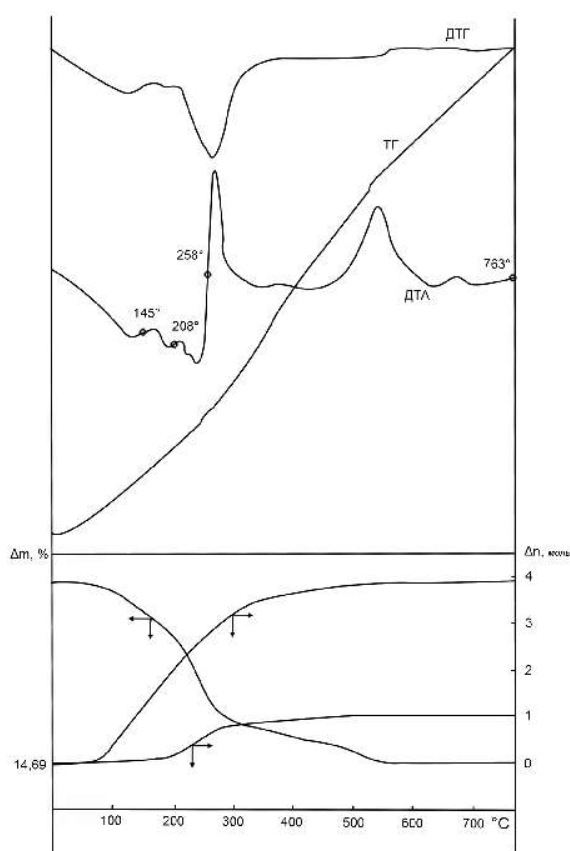
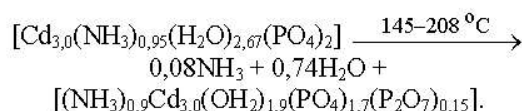
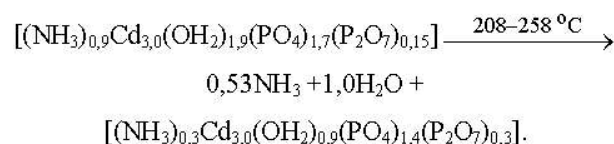


Рис. 3. Термогравіметричні криві  $Cd_3(PO_4)_2 \cdot 1,0NH_3 \cdot 3,85H_2O$ :  $\Delta m$  – втрата маси (%),  $\Delta n$  – зміна кількості речовини (моль),  $T$  – температура (°C),  $\circ$  – точки відбору проб для дослідження, 1 – зміна маси речовини при нагрівання із швидкістю  $5 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$ ; 2 – втрата  $NH_3$  і 3 – втрата  $H_2O$ .

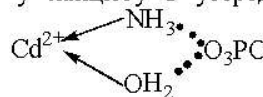
В інтервалі температур 145-208°C зразок (1) втрачає ще незначну частину аміаку і половину координованої води. Дані кількісної паперової хроматографії (табл. 1) вказують на те, що при термолізі відбувається часткове перетворення монофосфатного аніону на дифосфатний відповідно схемі:



При подальшому підвищенні температури до 258°C зразок (1) втрачає вже половину аміаку (0,53 моль) і ще 1 моль води, що супроводжується подальшою поліконденсацією монофосфатного аніону за схемою:



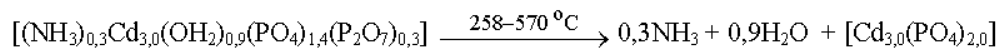
Продукти термолізу в інтервалі температур 208-258 °C помітно аморфізуються, що свідчить про активний вплив води і аміаку на фосфат-йони в структурі сполуки. Порядок видалення води і аміаку із фосфату акваамінокадмію зумовлений різною силою зв'язків молекул  $H_2O$  і  $NH_3$  з йонами  $Cd^{2+}$  та  $PO_4^{3-}$  з формуванням додаткових водневих зв'язків у ланцюгу з усередненням електронної



густини

Це підтверджується даними ІЧ-спектроскопічного дослідження продуктів термолізу сполуки, що фіксують наявність деформаційних асиметричних і симетричних коливань молекул аміаку до 540°C.

Нагрівання зразку до 560°C супроводжується втратою решти води, деструкцією дифосфат-йону і кристалізацією кінцевого продукту монофосфату кадмію за схемою:



Кінцевий продукт термолізу, одержаний при 763°C є кристалічним, структура якого відповідає  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  і задовільно індиціюється в моноклінній сингонії з наступними параметрами кристалічної решітки:  $a = 8,662$ ;  $b = 10,333$ ;  $c = 8,307 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 114,48^\circ$ ;  $V = 676,68 \text{ \AA}^3$  [18].

## РЕЗЮМЕ

Вивчено термічні перетворення фосфату акваамінокадмію координаційної будови та складено схеми його термолізу, які включають стадії втрати води, аміаку, конденсації ортофосфат-йонів та утворення кінцевого ортофосфату кадмію індивідуального складу.

## РЕЗЮМЕ

Изучены термические превращения фосфата акваамминкадмия координационного строения и составлены схемы его термоллиза, которые включают стадии потери воды, аммиака, конденсации ортофосфат-ионов и образование конечного ортофосфата кадмия индивидуального состава.

## SUMMARY

It was studied the thermal transformations of Aqua-Ammine-Cadmium Phosphate, having coordination structure. It was presented an order of its thermolysis, included the stages of water losing, condensation of the orthophosphate-anions and forming of the final product – Cadmium Orthophosphate with individual composition.

## ЛІТЕРАТУРА

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. наук. - К.: Київський національний університет ім. Т. Шевченка. - 2004. - 18 с.
3. Ropp R.C. Manganese-activated cadmium pyrophosphate phosphors. //J. Electrochem. Soc. - 1962. - V. 109, № 7. - P. 569-574.
4. Nozaki A.G., Onta H. A study of catalysis by metal phosphates. II. A kinetic study of the dehydrogenation of 2-propanol over the cadmium phosphate and in investigation of the acid-base character of the catalyst. //Bull. Chem. Soc. Japan. - 1974. - V. 47, №10. - P. 1307-1310.
5. Brown J.J., Hummel F.A. Phase equilibria and manganese-activated luminescence in portions of the system  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-Cd}(\text{PO}_3)_2\text{-Mg}(\text{PO}_3)_2$ . //J. Electrochem. Soc. - 1964. - V. 111, №6. - P. 660-665.
6. Калинин А.А., Кабанова Г.В., Кириллов И.П. Исследование связи каталитической активности фосфатных катализаторов с условиями их приготовления //Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1965. - Т. 8, № 1. - С. 88—93.
7. Hogarth C.A., Ghauri L.A. The preparation of cadmium phosphate-and cadmium zinc phosphate glasses and their electrical and optical properties // J. Materials. Sci. - 1979. - Vol. 14, N 7. - P. 1641—1646.
8. Bagulasankrithyan V., Murali K.R., Tiwari R.A., Rao D.R. Preparation and characterization of cadmium phosphate by simultaneous study of TSL and TSC //J. Materials Sci. Letters. - 1984. - Vol. 3, N 2. - P. 177—180.
9. Декларацийний патент № 18898, України, С01В 25/26. Кристалічний аквааміноортофосфату кадмію /В.А. Копілевич, Д.А. Савченко, Л.В. Войтенко (Україна); Опубл. 15.11.2006. Бюл. № 11.
10. ГОСТ 20851-75. Удобрения минеральные: Методы анализа. - М.: Изд-во стандартов, 1986.
11. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. - Москва: Мир, 1975. - 499 с.
12. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. - Минск: Наука и техника, 1969. - 536 с.
13. Karpets M.V., Milman Y. V., Barabash O.M. and oth. The influence of Zr alloying on the structure and properties of  $\text{Al}_3\text{Ti}$  //Intermetallics. - 2003. - №11. - p. 241 - 249.
14. Шевченко Ю.Н. Автореф. дис...докт. хим. наук. М.:ИОНХ АН СРСР. - 1991. - 38 с.
15. Войтенко Л.В. Гидратированные аммиачные фосфаты кобальта (II), меди (II) и цинка: Автореф... дисс. канд. хим. наук. - Киев, 1994. - 22 с.
16. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
17. Атлас ИК-спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под ред. Печковского В.В. М.: Наука, 1990. 244 с.
18. Index powder diffraction fill. JCPDS. Published by the joint committee on powder diffraction standards. Pennsylvania, 1973.

*Поступило до редакції 08.12.2007 р.*