

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ СИНТЕЗУ ТА ОСОБЛИВОСТЕЙ ТЕРМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ АКВААМІНОМОНО-ДИФОСФАТУ КУПРУМУ(II)

**В.А. КОПІЛЕВИЧ, доктор хімічних наук,
Д.А. САВЧЕНКО, Л.В. ВОЙТЕНКО, Н.М. ПРОКОПЧУК, кандидати
хімічних наук, Національний університет біоресурсів і
природокористування України
І.Д. ЖИЛЯК, кандидат хімічних наук, Національний університет
садівництва**

Досліджено умови синтезу та послідовність термічних перетворень аквааміномоно-дифосфату купруму(II) загальної формули $Cu_{5,0}(PO_4)_{2,0}(P_2O_7)_{1,0} \cdot 5,0NH_3 \cdot 8,0H_2O$. Встановлено, що кінцевий продукт із заданим мольним співвідношенням можливо отримати лише при умові $Cu_3(PO_4)_2 : Cu_2P_2O_7 = 1 : 1$. Проведено РФА вихідної сполуки та продуктів її термічних перетворень. Ідентифіковано кінцевий продукт термолізу, що являє собою двофазну суміш кристалічних $Cu_3(PO_4)_2$ та $Cu_2P_2O_7$.

Розвиток неорганічної хімії на сучасному етапі пов'язаний з пошуком нових високотехнологічних матеріалів, без яких неможливе прискорення науково-технічного прогресу. Дослідження фосфатів, яке активізувалося з 50-х років минулого століття, дозволило створити цілий спектр нових речовин з цінними, а іноді унікальними властивостями [1, 2].

Особливе місце серед фосфатів займають сполуки двовалентних металів. Це фосфорні добрива, кормові добавки – продукти багатотоннажної хімії, а також пігменти, каталізатори, пластифікатори, антиоксиданти, термостабілізатори пластмас, компоненти функціональних матеріалів з властивостями вогнетривів, інгібіторів корозії, спеціального скла, кераміки, люмінофори тощо [3-5].

Експериментальна частина

Для одержання аквааміномоно-дифосфату купруму(II) як вихідні реагенти використовували монофосфат купруму(II) $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ [6] та дифосфат купруму(II) $Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ [7], концентрований водний розчин аміаку (23÷25% мас.) і ацетон. У процесі синтезу механічну суміш дрібнодисперсних монофосфату та дифосфату купруму(II), взятих у кількостях, що відповідають заданому мольному співвідношенню $Cu_3(PO_4)_2 : Cu_2P_2O_7$, змішували між собою, повністю розчиняли у надлишку 23-25%-го водного розчину аміаку, взятого у 110-120%-ному надлишку від стехіометрично розрахованої кількості на утворення йону $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Далі до одержаного розчину додавали ацетон, об'єм якого у 3 рази

більший за об'єм аміачного розчину. Утворену маслянисту донну фазу темно-синього кольору відділяли від маточного розчину і витримували на повітрі при 291-298 К до закінчення кристалізації та досягнення постійної маси [8].

Вміст купруму (II) визначали за методом йодометрії [9]. Вміст фосфору визначали гравіметрично [10], аміаку - відгонкою на апараті Сереньєва [11], води - за різницею між втратою маси при прожарюванні продукту протягом двох годин при 1023 К та вмістом аміаку.

Термічні перетворення аквааміномоно-дифосфату купруму (II) вивчали методом термічного аналізу з використанням дериватографу Q-1500D. Зразок нагрівали на повітрі до моменту припинення втрати маси в інтервалі 285-1200 К. Експеримент з динамічним режимом підвищення температури проводився з використанням платинових циліндричних тиглів з кришкою; наважка фосфату становила 0,500 г. Кінцеві і всі проміжні продукти нагріву отримані при швидкості нагріву зразків $5 \text{ град} \cdot \text{хв}^{-1}$. Аніонний склад продуктів синтезу та продуктів термолізу встановлювали методом кількісної паперової хроматографії [12]. ІЧ спектри записували за допомогою спектрофотометра Specord 75-IR. Зразки для зйомки готували у вигляді таблеток, спресованих із KBr, де концентрація досліджуваної речовини становила 0,2-0,3 мас. % [13].

Рентгенофзовий (РФА) здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, де як монохроматор використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи $\text{K}\alpha_1$ -компонент. Розрахунки параметрів комірки кристалічної решітки проводили за методикою [14].

Обговорення результатів

Умови утворення змішаноаніонного аквааміномоно-дифосфату купруму (II) наведені в табл. 1.

Виходячи з даних, наведених у табл. 1, основною умовою утворення аквааміномоно-дифосфату купруму(II) стехіометричного складу за співвідношенням фосфатів у вихідній суміші є використання як вихідних реагентів $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, взятих у мольному співвідношенні $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7=1:1$. За інших співвідношень між $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ у вихідній суміші утворюються продукти, де це співвідношення не відтворюється. Можливо, в цих випадках продуктами є не індивідуальні сполуки, а механічна суміш фосфатів.

1. Склад продуктів синтезу аквааміномоно-дифосфатів купруму(II)

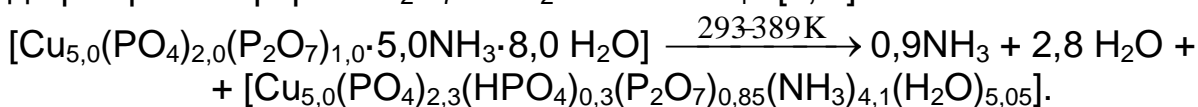
Мольне співвідношення $\text{PO}_4^{3-} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ у вихідній суміші	Компонентний склад, мас. %				Склад продуктів синтезу		
	CuO	P_2O_5		NH_3		H_2O	
		Розподіл P_2O_5 , відн. %					
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$				
4:1	44,56	30,89	59,53	40,47	8,96	15,59	$\text{Cu}_{6,5}(\text{PO}_4)_{3,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 6,0\text{NH}_3 \cdot 10,0\text{H}_2\text{O}$
2:1	43,64	31,47	49,87	50,13	9,50	15,39	$\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$
1:1	43,07	32,25	39,82	60,18	9,48	15,2	$\text{Cu}_{4,0}(\text{PO}_4)_{1,33}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 4,2\text{NH}_3 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$

Координування молекул NH_3 до d-металів у синтезованих сполуках підтверджено даними ІЧ спектроскопії, які наведено у табл. 2. Встановлено, що на спектрі синтезованого акваамінофосфату фіксуються коливання молекул NH_3 двох типів: в інтервалі $1220\text{-}1260 \text{ см}^{-1}$ – деформаційне коливання NH_3 , координованого йоном купруму; в інтервалі $1390\text{-}1460 \text{ см}^{-1}$ – деформаційне коливання NH_3 координованого йоном купруму та одночасно зв'язаним додатковим водневим зв'язком з аніоном PO_4^{3-} або з молекулою H_2O [15].

Результати РФА показали, що синтезований аквааміномоно-дифосфат купруму(II) $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$ є рентгеноаморфним.

За даними термічного аналізу в динамічному режимі нагрівання (рис. 1), повний термоліз у $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$ (зневоднення та виділення аміаку) відбувається в інтервалі температур $340\text{-}820 \text{ K}$. Процес термолізу супроводжується чотирма послідовними ендотермічними ефектами з мінімумами при $380, 440, 505$ та 623 K ; останній ендотермічний ефект накладається на перший екзотермічний ефект, максимум якого спостерігається при 653 K . Крім цього, на кривій ДТА можна виділити ще два екзоефекти при 740 і 823 K відповідно.

Дані хроматографічного аналізу продуктів нагріву $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$, отриманих у характерних точках кривої ДТА, наведено у табл. 3. Нагрівання досліджуваної сполуки до 389 K призводить до видалення $2,8$ моль води і $0,9$ моль аміаку, а також відбувається деструкція дифосфатного і протонування монофосфатного аніонів (табл. 3) за рахунок внутрішньомолекулярного гідролізу дифосфатної форми: $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HPO}_4^{2-}$ [3, 6]:



2. Частоти (см⁻¹) максимумів смуг поглинання на ІЧ спектрах вихідних $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і синтезованого $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$	Віднесення
3455-3150 с.ш.	3400-3100 с.ш.	3390-3120 с.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1590 ср.	1600 ср.	1640 пл. 1620 пл. 1600 ср. 1570 пл. 1460 пл. 1420 сл.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
—	—	1390 пл. 1260 пл. 1220 ср.	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1135 с. 1035с 1000 пл. 970 с. 945 пл. — —	1070 с. 1020 сл 980пл. 942 с.	1120 пл. 1060 с. 1020 с. 980 пл. 940 пл. 720 сл. 700 сл.	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$, (P_2O_7) $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4)$ $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4)$ $\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$
605 с. 585 пл. 530 с. 510 пл. 465 пл. 420 сл.	600 с. 555 с. 525 с. 480 ср. 460 сл.	590 ср. 540 ср. 420 сл.	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$, $[\text{P}_2\text{O}_7]$ $\delta_{\text{as}}(\text{OPO})$ $\delta_{\text{s}}(\text{OPO})$ Me-N Me-O

с. - сильна; ср. – середня; сл. – слабка; ш. - широка інтенсивна смуга поглинання; пл. – плече.

3. Зміна елементного і хімічного складу аквааміномонодифосфату купруму(II) 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-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	NH_3	H_2O
Вихідний	$5\text{CuO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$	49,87	50,13	0	0
389	$5\text{CuO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,1\text{NH}_3 \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$	58,35	41,65	0,9	2,8
458	$5\text{CuO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,3\text{NH}_3 \cdot 3,9\text{H}_2\text{O}$	64,23	35,77	1,7	4,1
517	$5\text{CuO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,4\text{NH}_3 \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}$	70,56	29,44	2,6	5,1
656	$5\text{CuO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,7\text{NH}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$	74,79	25,21	3,3	7,2
816	$5\text{CuO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,0\text{NH}_3$	67,48	32,52	4,0	8,0
1069	$5\text{CuO} \cdot 2,0\text{P}_2\text{O}_5$	52,16	47,84	5,0	8,0

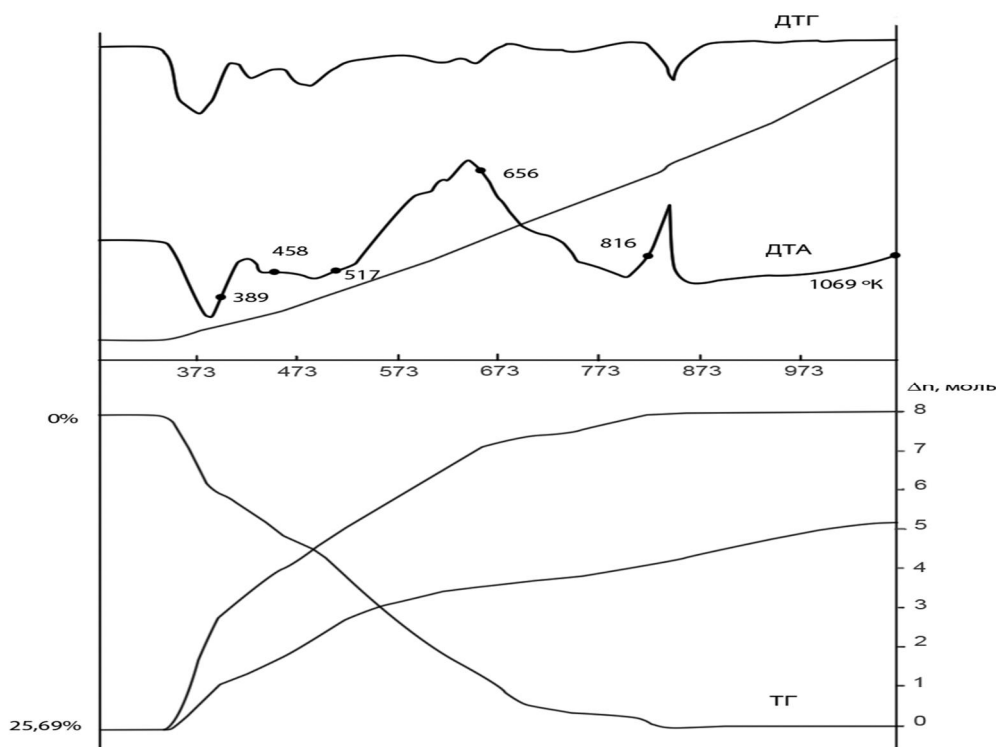
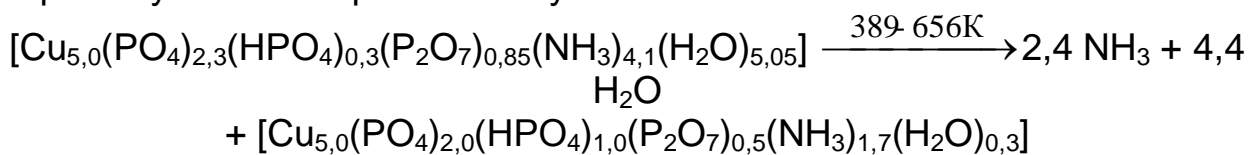
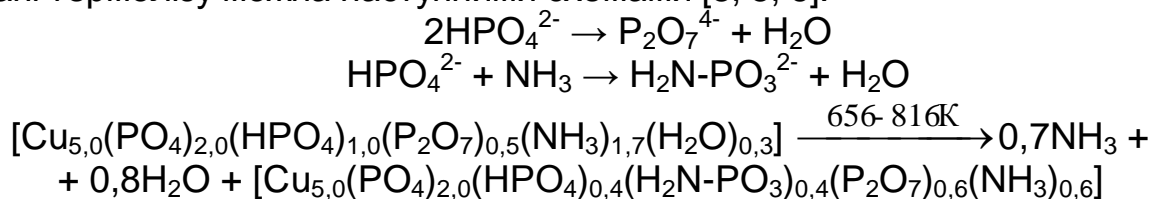


Рис. 1. Термогравіметричні криві нагрівання $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$ із швидкістю $5 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$ (кружками на кривій ДТА позначені точки відбору проб для досліджень): 1 - зміна маси зразку на кривій ТГ; 2 – втрата молів NH_3 ; 3 – втрата молів H_2O .

Аналіз дифрактограм, наведених на рис. 2, показав, що вихідна сполука і продукти її нагрівання до 656 К залишаються рентгеноаморфними. Як слідує з даних, наведених в табл. 3, синхронно відбувається деструкція дифосфатного аніону – до 656 К. Під час цього з сполуки видаляється близько 70% аміаку і 90% води. Схему цього етапу термолізу можна зобразити наступним чином:



У зразку, відібраному при 816 К, починає утворюватися кристалічна фаза, повна кристалізація якої завершується до 1069 К. Судячи з вигляду кривої ДТА (рис. 1), саме в цьому температурному інтервалі спостерігаються ендоефекти, що супроводжують процес поліконденсації монофосфатного аніону. На цьому етапі зразок втрачає наступну порцію летких компонентів – води і аміаку. Описати сукупність процесів на цьому етапі термолізу можна наступними схемами [3, 5, 6]:



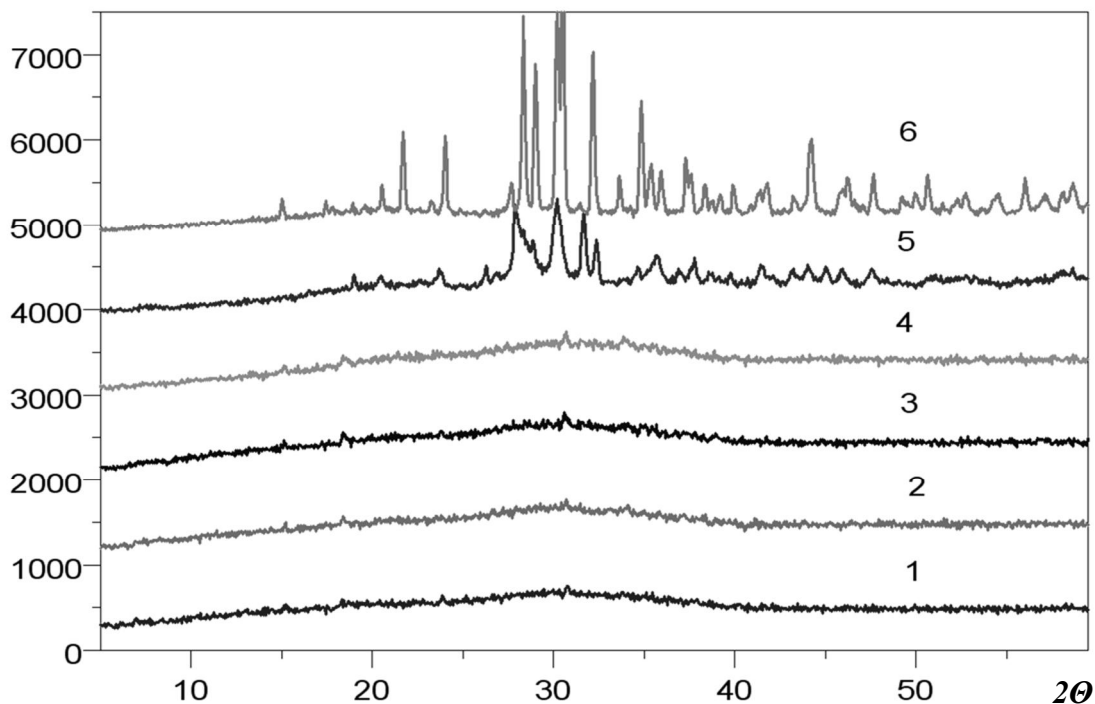
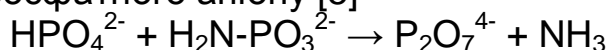
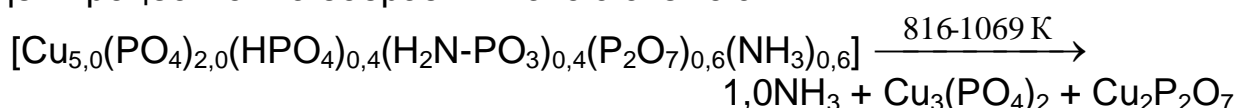


Рис. 2. Дифрактограми вихідного $\text{Cu}_{5,0}(\text{PO}_4)_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,0} \cdot 5,0\text{NH}_3 \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$ (1), та продуктів нагріву при 389(2), 517 (3), 656 (4), 816 (5) та 1069К (6).

Подальше нагрівання призводить до повної втрати аміаку та більш глибокої поліконденсації монофосфат-йону, що виявляється у зростанні вмісту дифосфатного аніону [5]



РФА кінцевого продукту термолізу показав, що кристалічна фаза представлена сумішшю кристалічних $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [16] та $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [17]. Цей процес можна зобразити такою схемою:



Список літератури

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. – К.: «Наук. думка», 1998. – 298 с.
2. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. – М.: Мир, 1982. – 680 с.
3. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. – К.: Наук. думка, 1987. – 216 с.
4. Фосфаты двухвалентных металлов. Констант З.А., Диндуне А.П. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.
5. Ван Везер. Фосфор и его соединения. – М.: Изд. иностр. лит., 1962. – 687с.
6. Копілевич В.А. Синтез та термічні перетворення індивідуальних і азотвмісних фосфатів марганцю (II), кобальту (II), міді (II), цинку: Дис. д-ра хім. наук. – К.: Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України, 1994. – 605 с.
7. Жилияк І.Д. Акваамінодифосфати Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Cd^{2+} : Автореф. дис. канд. хім. наук. – К.: Київ. нац. у-т ім. Т. Шевченка, 2006. – 18 с.

8. Савченко Д.А. Синтез та термічні перетворення гетерометальних та змішаноаніонних акваамінофосфатів купруму (II), цинку, ніколу (II) та кадмію Автореф. дис. канд. хім. наук. – К.: Київ. нац. у-т ім. Т. Шевченка, 2009. – 18 с.
9. Количественный анализ. Бабко А. К., Пятницкий И. В. – М.: Высшая школа, 1968. – 495 с.
10. Аналитическая химия. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. В 2 – х книгах: кн.2. – М.: Химия, 1990. – С. 481 - 486.
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. Триполифосфаты и их применение. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
13. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир. 1966. – 411 с.
14. Karpets M.V., Milman Yu.V., Varabash O.M. et al. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti // *Intermetallics*. – 2003. – N 11. - P. 241-249.
15. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты. /Под. ред. Печковского В. В. – М.: Наука, 1990. – 244 с.
16. Forsyth J B, Wilkinson C, Paster S, Effenberger H. The antiferromagnetic structure of triclinic copper(II) phosphate // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – V.2, N 6. – P.1609-1617 (1990).
17. Effenberger H. Structural refinement of low-temperature copper(II) pyrophosphate / Effenberger H. // *Acta Crystallographica*. – 1990. – № 46. – P. 691–692.