

РЕЗЮМЕ

Показано, що купрум (II) на фоні насичених хлоридів (при нагріванні) і бромідів відновлюється діетилдитіокарбаматом до галогенкупратів (I). На кількісне проходження процесу впливає концентрація галогенідів, концентрація купруму (II) і температура. Проходження окисно-відновного процесу змінює співвідношення між кількостями речовини катіону і реагенту в момент еквівалентності. Виявлені кінетичні закономірності дозволили запропонувати різні способи визначення катіонів Cu^{2+} і Ni^{2+} в їх сумішах без розділення електрометричним методом.

РЕЗЮМЕ

Показано, что медь (II) на фоне насыщенных хлоридов (при нагревании) и бромидов восстанавливается диэтилдитиокарбаматом до галогенкупратов (I). На количественное прохождение процесса влияет концентрация галогенидов, концентрация меди (II) и температура. Прохождение окислительно-восстановительного процесса меняет соотношение между количеством вещества катиона и реагента в момент эквивалентности. Установленные кинетические закономерности позволили предложить разные способы определения катионов в их смесях без разделения электрометрическим методом.

SUMMARY

Copper (II) on the background of saturated chloride (at heating up) and bromides is reduced by diethyldithiocarbamate up to halogenocuprates (I) was shown. concentration of halides, concentration of copper (II) and temperature is influenced by the quantitative transit of process. The transit of oxidation-reduction process changes an interrelation between an amount of substance of cation and reagent at the moment of equivalence. The established kinetic regularities have allowed to offer different methods of definition of cations in their mixtures without separation by an electrometric method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Химическая энциклопедия: в 5 т.: Т.4. М.: Сов.Энцикл. - 1990. - 690 с.
2. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э. Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журн. анал. химии.-1996.-Т.69.-Вып.4.-С. 384-397.
3. Ахметшин А.Г., ДемидА.Э., Драч I.M. Визначення цинку амперометричним способом у хлоридних розчинах і вивчення його діетилдитіокарбамату// Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: хімія.-2003.-Вип.7.- С.25-28.
4. Бырко В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984.-342 с.
5. Добош Д. Электрoхимические константы. М.: Мир, 1980.-365 с.
6. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадгычина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии.М.: Высшая школа, 1999.- 368 с.
7. ШлеферГ.Л. Комплексообразование в растворах. М.-Л.: Химия, 1964.- 379 с.

*І.Д. Жил'як, В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко
Національний аграрний університет України, м. Київ*

УДК 542.057: 546.171.1'18'212'47

ДО ПИТАННЯ СИНТЕЗУ ГІДРАТОВАНОГО АМІАЧНОГО ДИФОСФАТУ ЦИНКУ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Азотовмісні поліфосфати d-елементів є малодослідженою областю хімії фосфору. За своїм складом вони мають перспективу використання як компоненти мікроелементних сумішей для живлення рослин і тварин та як каталітично активні речовини в органічному синтезі [1]. Вивчення складу і властивостей гідратованих аміачних поліфосфатів двовалентних металів можна мабуть також використати для моделювання біологічної дії і механізмів перетворень азотистих сполук в екосистемах: ґрунт-рослина-тварина [2].

Метою дослідження є одержання гідратованого аміачного дифосфату цинку та вивчення його фізико-хімічних властивостей.

Описано [3] одержання аміачного дифосфату цинку складу $3\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ як одного із компонентів суміші, шляхом взаємодії аміачного розчину хлориду цинку та розчину дифосфату натрію. Проте одержати сполуку індивідуального складу таким способом не вдається внаслідок неможливості уникнення гідролітичної деструкції дифосфат-аніону і утворення в результаті суміші моно- і дифосфатів.

Експериментальна частина

Гідратований аміачний дифосфат цинку одержували методом, що аналогічний до способу одержання аміачного монофосфату за методикою [4]. Як вихідний реагент використовували дифосфат цинку загальної формули $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, синтезований за методикою [5]. Для цього 6г $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ розчиняли в 62 мл 23,5% водного розчину аміаку. Одержаний розчин вливали у 70 мл ацетону і одержували рідку донну фазу у вигляді маслянистої прозорої плівки. Маточний розчин над плівкою зливали і витримували донну фазу при температурі 15-25 °С до повного її отвердіння. Осад висушували на повітрі до постійної маси. В результаті одержали полідисперсний порошок білого кольору.

Вміст цинку визначали трилометрично [6], фосфор ваговим методом [7], аміаку відгонкою на апараті Сереньєва [8], води за різницею між втратою маси при прожарюванні продукту протягом двох годин за температури 600 °С та вмістом аміаку. Аніонний склад продуктів синтезу аналізували методом кількісної паперової хроматографії [9].

Для одержаного аміачного фосфату цинку складу $Zn_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$
 знайдено, %: ZnO-40,49; P₂O₅-36,31; NH₃-13,85; H₂O-9,23;
 розраховано, %: ZnO-41,11; P₂O₅-36,87; NH₃-12,91; H₂O-9,10.

Встановлено наступний речовинний склад аніонів одержаного продукту, виражений в % P₂O₅ (відн.): у формі P₂O₇⁴⁻ - 92,35; у формі PO₄³⁻ - 7,65. При цьому вихідний дифосфат цинку містить 6,00 % P₂O₅ (відн.) у формі PO₄³⁻.

ІЧ спектри записували за допомогою спектрофотометра Specord 75-IR. Зразки для зйомки готували у вигляді таблеток, спресованих із KBr, де концентрація досліджуваної речовини складала 0,2-0,3 мас. %.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне Cu K_α-випромінювання. В якості монохроматора використовувався монокристал графіту, який встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2Θ 4-80°. Крок сканування складав 0,05°, час експозиції в точці 3-9 с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи Kα₁- компонент. Розрахунки параметрів комірки кристалічної решітки проводили за методикою [10].

Результати та їх обговорення

На рис.1 наведені ІЧ спектри вихідного дифосфату цинку та гідратованого аміачного дифосфату цинку. В Табл. 1 наведені максимуми смуг поглинання на ІЧ спектрах з віднесеннями.

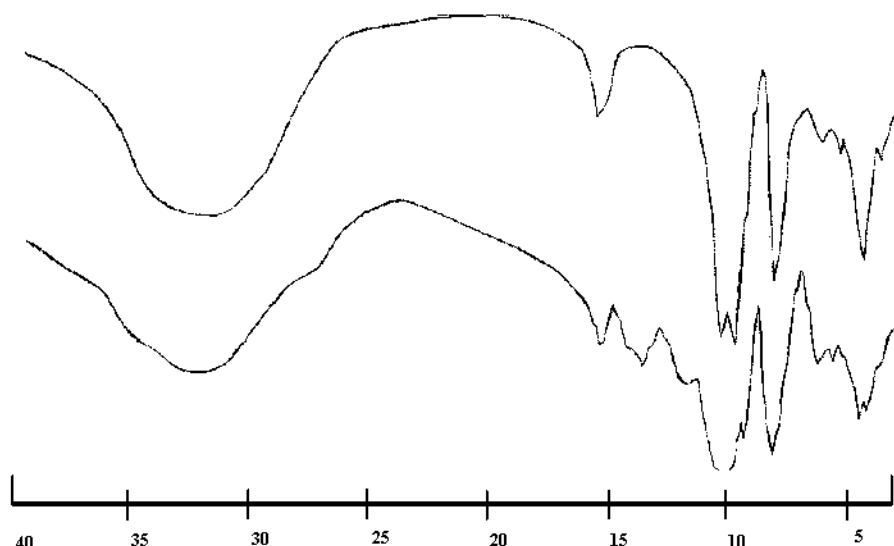


Рис.1. ІЧ спектри вихідного дифосфату $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ – (1) і аміачного дифосфату цинку $Zn_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$ – (2)

Таблиця 1

Частоти (cm^{-1}) максимумів смуг поглинання на ІЧ спектрах вихідного $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Смути віднесення
3500-3000 с.ш.п.	3450пл. 3400-3100 с.ш.п. 2800пл.	$\nu(\text{H}_2\text{O}), \nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1645ср. 1620пл.	1650пл. 1625ср. 1545пл.	$\nu(\text{H}_2\text{O}), \delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
	1485пл. 1445ср. 1420пл.	$\delta_s(\text{NH}_3)$
	1260 с. пл.	$\delta_s(\text{NH}_3)$
1120с. 1065с. 1030пл.	1125пл. 1100с. 1085пл. 1030сл.	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3) [\text{P}_2\text{O}_7]$
980пл. 900с.	900с.	$\nu_s(\text{PO}_3) (\text{PO})$
720сл.	715сл.	$\nu_{\text{as}} (\text{POP}) [\text{P}_2\text{O}_7]$
640сл.	640сл. 600пл.	$\delta_{\text{as}} (\text{OPO})$
540с.	540ср. 510ср.	$\delta_s (\text{OPO})$ Zn-N
465сл.	470пл.	Zn-O

Як видно з даних рис. 1 та табл. 1, в області 3500-3000 cm^{-1} на ІЧ спектрі $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ спостерігається сильна широка смуга поглинання, яка відноситься до валентних коливань води. На ІЧ спектрі аміачного дифосфату цинку в даній області знаходяться також валентні коливання координованих молекул аміаку.

В області 1650-1545 cm^{-1} на ІЧ спектрах $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і аміачного дифосфату цинку спостерігаються смуги поглинання, що відповідають деформаційним коливанням молекул води, а також відносяться до асиметричних деформаційних коливань аміаку при наявності його в сполуках.

В області 1485-1420 cm^{-1} фіксується наявність аміаку, який утворює стійкий водневий зв'язок з переносом протона між координованим до іону металу аміаком і аніоном $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, що супроводжується усереднення електронної густини по всьому ланцюгу атомів, які утворюють водневий зв'язок [11, 12].

В області 1260 cm^{-1} розміщена смуга поглинання, яка відноситься тільки до симетричних деформаційних коливань молекули аміаку [11].

Асиметричні і симетричні валентні коливання дифосфатної групи спостерігаються в областях 1120-900 cm^{-1} у вигляді сильних смуг поглинання.

Слабкі смуги поглинання спостерігаються при 720-540 cm^{-1} , які відповідають коливанням груп POP, OPO. В межах 510-465 cm^{-1} спостерігаються валентні коливання зв'язків Zn-N і Zn-O [1, 5, 13].

Таким чином, на основі аналізу ІЧ спектрів можна припустити, що в складі аміачного дифосфату цинку, який містить дві молекули води, одночасно присутні два види молекул аміаку, а, точніше, молекули, які взаємодіють з іоном металу лише за донорно-акцепторним механізмом зв'язку, і молекули, які ще беруть участь в утворенні додаткового водневого зв'язку з переносом заряду.

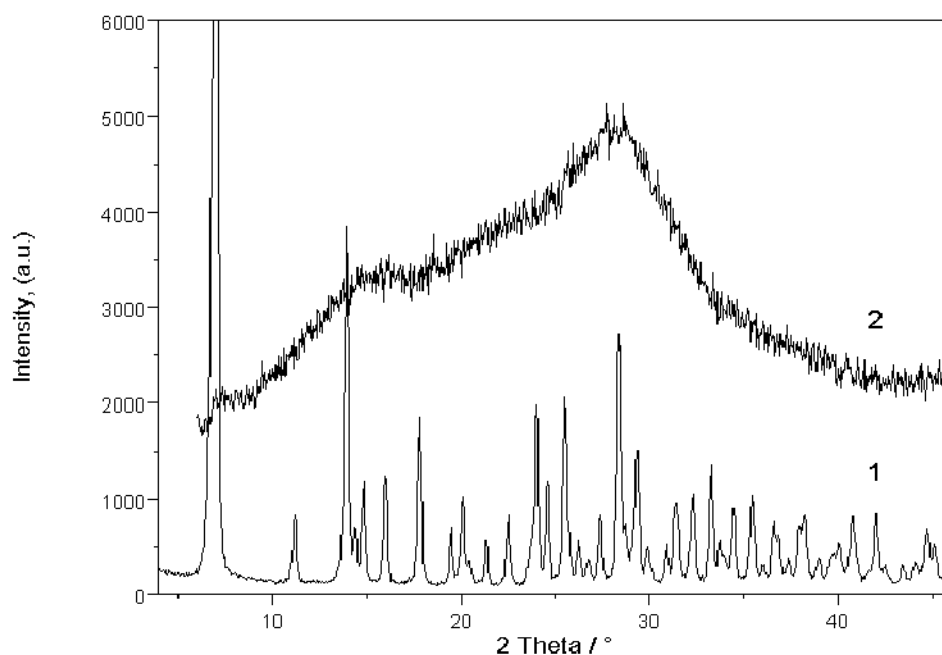


Рис.2. Рентгенограми: 1- $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$; 2- $Zn_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$

На основі результатів рентгенофазового аналізу (рис. 2) встановлений тип кристалічної решітки та розраховані параметри елементарної комірки, а також просторова група вихідного дифосфату цинку (ромбічна сингонія, $a = 8,3250$; $b = 9,1132$; $c = 25,4348$; $\alpha = 90,00$; $\beta = 90,00$; $\gamma = 90,00$; $V = 1929,68 \text{ \AA}^3$; $R\bar{3}m$) які відповідають даним наведеним у літературі [14]. Рентгенограма гідратованого аміачного дифосфату цинку в цілому вказує на те, що він є рентгеноаморфний. Про це зокрема свідчить формування набору відстаней між атомами, які відповідають певним координатійним сферам. Максимум відбиття спостерігається при 28° кута 2Θ , що відповідає пропорційній відстані в сполуці, при подальшому формуванні кристалічної структури.

Висновки

Вперше виділено із розчину у твердому стані індивідуальний гідратований аміачний дифосфат цинку складу $Zn_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$. Встановлено його склад методами хімічного аналізу та вивчено його методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

РЕЗЮМЕ

Вперше виділено із розчину у твердому стані індивідуальний гідратований аміачний дифосфат цинку складу $Zn_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$. Встановлено його склад методами хімічного аналізу та вивчено його методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

РЕЗЮМЕ

Впервые выделен из раствора в твердом состоянии индивидуальный гидратированный аммиачный дифосфат цинка состава $Zn_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$. Установлен его состав методами химического анализа; он изучен методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

SUMMARY

In the first time it was isolated from the solution an individual solid Hydrated Ammine Diphosphate of Zinc $Zn_2P_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$. It was determined its composition by the methods of chemical analysis and studied by IR-spectroscopy and X-ray analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Копилевич В.А., Кокхан С.С., Войтенко Л.В. The effect of fertilization in the long-term field experiment on the quality of silage maize in the Northern Forest-Steppe of Ukraine Fertilization for Sustainable plant production and soil fertility//11th World Fertilizer Congress of CIEC. Proceedings. – Belgium: Ghent. - 1997, Vol. II. – P. 296.
2. Войтенко Л. В. Автореф. дис... канд. хім. наук. К., 1994. 22 с.
3. Acharya H., Roy H. Technology (India), 1972, V. 9, № 4. – P. 273-277.
4. Пат. 13102 С1 UA // Бюл. №1, 28.02.97.
5. Панчук Т. К. Дис. ... канд. хім. наук. К., 1994. 158 с.
6. Аналитическая химия цинка/В.П. Живописцев, Е. А. Селезнёва. - М.: Наука, 1975. – 197 с.

7. Сб.: Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов - М.: Химия, 1975, 218 с.
8. Современные методы химического анализа почв и растений. (Метод. указания)// К: НИИ сахарной свеклы, 1984. 258 с.
9. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. К.: Наукова думка, 1987. – 216 с.
10. M.V. Karpets, Yu.V. Milman, O.M. Barabash, N.P. Korzhova, O.N. Senkov, D.B. Miracle, T.N. Legkaya, I.V. Voskoboynik. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al₃Ti. // Intermetallics. - 2003. N 11. - P. 241-249.
11. Войтенко Л. В. дис... канд. хім. наук. К., 1994. 200 с.
12. Шевченко Ю. Н. Автореф. дис... докт. хім. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1991. 38 с.
13. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты. Под. ред. Печковского В. В. - М.: Наука, 1990. - 244 с.
14. ASTM X-ray Powder Diffraction File. Inorganic. USA, Philadelphia, 1973. № 7-87.

Л.М. Абарбарчук, В.А. Копілевич
Національний аграрний університет, м. Київ

УДК 543.226

ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГІДРОФОСФАТУ СТРОНЦІЮ

Термічна поведінка фосфатів стронцію цікава в науковому і в прикладному плані, оскільки вони є матрицею для одержання люмінофорів [1,2]. Термічні перетворення гідрофосфату стронцію α - і β - модифікацій за динамічного режиму нагрівання описані в декількох статтях [3-5], але наведені в них результати суперечать один одному. Виходячи з цього, мета даної роботи - встановити послідовність термічних перетворень гідрофосфату стронцію з конкретизацією умов утворення індивідуальних сполук.

Зразок, що вивчався, SrHPO₄·0,1H₂O був одержаний взаємодією карбонату стронцію з фосфорною кислотою.

Знайдено, %: SrO - 55,91; P₂O₅ - 38,30; H₂O - 5,8.

Для SrHPO₄·0,1H₂O розраховано, %: SrO - 55,88; P₂O₅ - 38,30; H₂O - 5,82.

Термічний аналіз в межах 20-910⁰С проводили за допомогою дериватографа Q-1500 D. Динамічне нагрівання здійснювали в платинових конічних тиглях з кришкою; наважка зразка 0,400 г, продукти випалу отримані при швидкості підвищення температури печі 2,5 град/хв. В умовах квазіізотермічного вимірювання [6] зразок масою 0,600 г нагрівали в платиновому лабіринтному конічному тиглі (P_{H₂O} ≈ 0,7-0,8 атм.) або в конічному платиновому тиглі з кришкою (P_{H₂O} ≈ 0,2 атм.). Послідовність термічних перетворень гідрофосфату стронцію оцінювали за даними кількісної хроматографії на папері [3], ІЧ-спектроскопії зразків [7], які пресували з бромідом калію, і дифрактограм, отриманих за допомогою ДРОН УМ-1 (CuK_α-випромінювання). Кількісний рентгенофазовий аналіз та розрахунок параметрів елементарної комірки зразків проводили за методикою [8].

Результати термічного аналізу SrHPO₄·0,1H₂O з динамічним і квазіізотермічним режимами нагрівання зразків представлені на рис.1 та 2. Порівняння кривих ДТА та ДТГ (рис.1) свідчить, що процес дегідратації SrHPO₄·0,1H₂O супроводжується погано вираженим ендотермічним ефектом в межах 100 - 300⁰С і двома добре вираженими ендоефектами з мінімумами при 415 та 520⁰С. При цьому на першій стадії дегідратації від 100 до 320⁰С моль речовини втрачає ~ 0,1 моль води, далі в межах 330 - 475⁰С - ще ~ 0,25 моль і на останній стадії зневоднення від 475 до 520⁰С - 0,25 моль H₂O, які залишились. При здійснюванні процесу дегідратації SrHPO₄·0,1H₂O в квазіізотермічному режимі нагріву (рис.2) з парціальним тиском пари води в реакторі на рівні 0,7 - 0,8 атм. (крива 3) перша і друга стадії втрати маси практично неподільні в межах 195 - 355⁰С, а потім спостерігається різкий перехід до третьої стадії зневоднення, яка здійснюється майже в ізотермічних умовах від 355 до 375⁰С. Якщо цей процес проводити при більш низькому парціальному тиску пари води (≈ 0,2 атм.), то стає реальним розділення другої та третьої стадій дегідратації SrHPO₄·0,1H₂O (крива 2). До того ж, незалежно від умов випалювання зразку, на завершальній стадії процесу видаляється завжди 0,25 моль H₂O з 0,6 в SrHPO₄·0,1H₂O.