

Корисна модель відноситься до нових хімічних сполук координаційної будови, а саме подвійної солі міді(II) і кадмію з аміаком та ортофосфатним і пірофосфатним іонами у твердому кристалічному стані загальної формули  $Cu_xCd_{5-x}(PO_4)_{0,68-1,67}(P_2O_7)_{2,0-1,25}n(NH_3)m(H_2O)$ , де  $x = 1,0 \div 2,5$ ;  $n=3,3-4,2$ ;  $m=7,3-8,1$ .

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до корисної моделі, що передбачається, є кристалічний гідратований аміачний дифосфат кадмію (Пат. 76207, C01G 11/00 UA /Кристалічний гідратований аміачний дифосфат кадмію та спосіб його одержання. - Бюл. № 7, 17.07.2006). За цим способом кристалічний гідратований аміачний дифосфат кадмію загальної формули  $[Cd_2(NH_3)_n(H_2O)_4P_2O_7]mH_2O$ , де  $n=2-3$ ;  $m=0,5-1$ , одержували шляхом розчинення  $Cd_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$  у концентрованому 23-25%-ному розчині водного аміаку, взятому із розрахунку 130% від стехіометрично необхідної кількості для утворення йонів тетрааміакату кадмію з подальшим осадженням сполуки з розчину при його вливанні в етанол, об'єм якого співвідноситься з об'ємом аміачного розчину дифосфату кадмію як (2-3):1, відділенням осаду від маточного розчину фільтруванням і його витриманням на повітрі при температурі 15-25°C до постійної маси.

Недоліком найближчого аналогу стосовно об'єкту, що заявляється, є неможливість одержання подвійної кристалічної солі аквааміноорто-пірофосфату міді(II)-кадмію за вказаною процедурою внаслідок ряду причин: наявність у складі речовини-аналогу лише одного двовалентного металу Cd; наявність у складі речовини-аналогу лише одного аніону  $P_2O_7^{4-}$ ; недостатні умови для одержання індивідуальної сполуки, яка відноситься до подвійних солей за складом катіонів, змішаних солей - за складом аніонів та координаційних солей - за будовою комплексного катіону.

Корисною моделлю ставиться завдання одержати у твердому кристалічному стані сіль аквааміноорто-пірофосфату міді(II)-кадмію, що відноситься до подвійних солей за складом катіонів, змішаних солей - за складом аніонів та координаційних солей - за будовою комплексного катіону, у якій можна регулювати мольне співвідношення вмісту  $Cu^{2+}:Cd^{2+}$  в межах від 1,0:1,0 до 1,0:4,0.

Обґрунтування умов утворення кристалічного аквааміноорто-пірофосфату міді(II)-кадмію регульованого складу за вмістом катіонів металів чи фосфатних аніонів наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Умови утворення кристалічного аквааміноорто-пірофосфату міді(II)-кадмію

Мольне співвідношення CuO: CdO <sup>+</sup> у вихідній суміші	Компонентний склад, мас. %						Склад продуктів синтезу і їх відповідність вихідній суміш речовин
	CuO	CdO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
			Розподіл P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , відн. %				
			PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>			
1,0:1,0	19,56	31,68	29,19		6,79	13,07	Cu <sub>2,5</sub> Cd <sub>2,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,67</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,25</sub> 4,0NH <sub>3</sub> 7,3H <sub>2</sub> O (кристалічний)
			40,18	59,82			
1,0:1,5	14,57	36,61	28,91		6,50	13,39	Cu <sub>2,0</sub> Cd <sub>3,0</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,33</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,5</sub> 4,2NH <sub>3</sub> 8,1H <sub>2</sub> O (кристалічний)
			39,25	60,75			
1,0:4,0	7,04	46,03	29,93		4,98	12,58	Cu <sub>1,0</sub> Cd <sub>4,0</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0,68</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> 3,3NH <sub>3</sub> 7,8H <sub>2</sub> O (кристалічний)
			14,80	85,20			
1,5:1,0	24,50	26,43	29,17		6,09	13,77	Cu <sub>3,0</sub> Cd <sub>2,0</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,0</sub> 3,5NH <sub>3</sub> 7,4H <sub>2</sub> O (рентгеноаморфний)
			49,60	50,40			
3,0:1,0	32,41	17,45	29,23		7,03	13,87	Cu <sub>3,0</sub> Cd <sub>1,0</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0,5</sub> 3,1NH <sub>3</sub> 5,75H <sub>2</sub> O (рентгеноаморфний)
			65,23	34,77			
4,0:1,0	34,32	15,89	29,21		7,94	13,63	Cu <sub>3,0</sub> Cd <sub>0,86</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0,43</sub> 3,2NH <sub>3</sub> 5,25H <sub>2</sub> O (рентгеноаморфний)
			70,34	29,66			

Відповідно до наведених у таблиці 1 даних, головними умовами утворення кристалічного аквааміноорто-пірофосфату міді(II)-кадмію регульованого складу за катіонною і аніонною компонентою є обов'язкове використання у якості вихідних реагентів суміші  $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  та  $Cd_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ , взятих у мольному співвідношенні  $Cu^{2+}:Cd^{2+}$  від 1,0:1,0 до 1,0:4,0. Тобто, за наведеними в таблиці 1 даними, встановлено, що для отримання кристалічних продуктів, потрібно щоб мольна частка міді в сполуці була меншою за мольну частку кадмію, а при перевищенні кількості молів міді над кількістю молів кадмію в сполуці відбувається утворення аморфних речовин.

Поставлене корисною моделлю завдання досягається тим, що кристалічна подвійна сіль аквааміноорто-пірофосфату міді(II)-кадмію, у твердому кристалічному стані, що відноситься до змішаних солей за складом аніонів та координаційних солей - за будовою комплексного катіону, загальної формули  $Cu_xCd_{5-x}(PO_4)_{0,68-1,67}(P_2O_7)_{2,0-1,25}n(NH_3)m(H_2O)$ , де  $x = 1,0 \div 2,5$ ;  $n=3,3-4,2$ ;  $m=7,3-8,1$ , у якій задане співвідношення між вмістом  $Cu^{2+}$  і  $Cd^{2+}$  забезпечено розчиненням механічної суміші  $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  та  $Cd_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ , взятих за мольного співвідношення  $Cu^{2+}:Cd^{2+}$  від 1,0:1,0 до 1,0:4,0, у надлишку концентрованого водного розчину аміаку з подальшим осадженням твердої сполуки додаванням ацетону і її витриманням на повітрі при 15 ÷ 25°C до повного тверднення та постійної маси.

Тверду кристалічну подвійну сіль аквааміноорто-пірофосфату міді(II)-кадмію складу  $Cu_xCd_{5-x}(PO_4)_{0,68-1,67}(P_2O_7)_{2,0-1,25}n(NH_3)m(H_2O)$  одержано на основі розчинення суміші гідратованих ортофосфату міді(II) та дифосфату кадмію у надлишку 23-25%-го водного розчину аміаку, взятому із розрахунку 110-120% стехіометричне необхідної кількості для утворення йонів  $[Me(NH_3)_4]^+$ . Синтез виконують за такої послідовності операцій: наважки дрібнодисперсних  $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  та  $Cd_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ , взятих в мольному співвідношенні  $Cu:Cd$ , змішують між собою та повністю розчиняють у надлишку 23-25%-го водного розчину аміаку, взятого у 110-120%-ному надлишку від стехіометрично розрахованої кількості. Далі до аміачного розчину ортофосфату міді(II) та дифосфату кадмію додають ацетон, об'єм якого у 3-5 разів більший за об'єм аміачного розчину. Утворену маслянисту донну фазу темно-синього кольору відділяють від маточного розчину і витримують на повітрі при 15 ÷ 25°C до повного тверднення та постійної маси.

Приклад 1. Дрібнодисперсні наважки ортофосфату міді(II) (55,6% CuO) масою 2г, та дифосфату кадмію (56,36% CdO) масою 1,99г (мольне співвідношення Cu:Cd=1,0:1,0) змішують і суміш розчиняють у 50мл 25%-го водного розчину аміаку. Далі отриманий аміачний розчин вливають до 150мл ацетону. Утворену маслянисту донну фазу темно-синього кольору відділяють від маточного розчину і витримують на повітрі при  $15 \div 25^{\circ}\text{C}$  до закінчення її кристалізації та досягнення постійної маси. В результаті одержують речовину синього кольору, яка за хімічним складом відповідає брутто-формулі  $2,0\text{CuO} \cdot 2,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,2\text{NH}_3 \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$  або молекулярній формулі  $\text{Cu}_{2,5}\text{Cd}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 7,3\text{H}_2\text{O}$ .

Приклад 2. Дрібнодисперсні наважки ортофосфату міді(II) (55,6% CuO) масою 1,35г, та дифосфату кадмію (56,36% CdO) масою 2г (мольне співвідношення Cu:Cd=1,0:1,5) змішують і суміш розчиняють у 50мл 25%-го водного розчину аміаку. Далі отриманий аміачний розчин вливають до 150мл ацетону. Утворену маслянисту донну фазу темно-синього кольору відділяють від маточного розчину і витримують на повітрі при  $15 \div 25^{\circ}\text{C}$  до закінчення її кристалізації та досягнення постійної маси. В результаті одержують речовину синього кольору, яка за хімічним складом відповідає брутто-формулі  $1,29\text{CuO} \cdot 2,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,24\text{NH}_3 \cdot 6,3\text{H}_2\text{O}$  або молекулярній формулі  $\text{Cu}_{2,0}\text{Cd}_{3,0}(\text{PO}_4)_{1,33}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 4,2\text{NH}_3 \cdot 8,1\text{H}_2\text{O}$ .

Приклад 3. Дрібнодисперсні наважки ортофосфату міді(II) (55,6% CuO) масою 0,6336г, та дифосфату кадмію (56,36% CdO) масою 2,5г (мольне співвідношення Cu:Cd=1,0:4,0) змішують і суміш розчиняють у 50мл 25%-го водного розчину аміаку. Далі отриманий аміачний розчин вливають до 150мл ацетону. Утворену маслянисту донну фазу темно-синього кольору відділяють від маточного розчину і витримують на повітрі при  $15 \div 25^{\circ}\text{C}$  до закінчення її кристалізації та досягнення постійної маси. В результаті одержують речовину синього кольору, яка за хімічним складом відповідає брутто-формулі  $0,5\text{CuO} \cdot 2,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,64\text{NH}_3 \cdot 3,91\text{H}_2\text{O}$  або молекулярній формулі  $\text{Cu}_{1,0}\text{Cd}_{4,0}(\text{PO}_4)_{0,68}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 3,3\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$ .

В таблиці 2 наведено обґрунтування умов утворення аквааміноорто-пірофосфату міді(II)-кадмію індивідуального складу. Зокрема, встановлена залежність складу продуктів реакції від мольних співвідношень CuO:CdO у вихідній суміші відповідних фосфатів міді (II) та кадмію. За хімічним складом синтезованої таким чином речовини встановлена її загальна хімічна формула.

Таблиця 2

Визначення хімічної формули подвійної солі аквааміноорто-пірофосфату міді(II)-кадмію

Показники складу	Компоненти продуктів					
	CuO	CdO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
			PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>		
1	2	3	4	5	6	7
Вміст компонентів, %:						
продукт за прикладом 1	19,56	31,68	29,19		6,79	13,07
			40,18	59,82		
продукт за прикладом 2	14,57	36,61	28,91		6,50	13,39
			30,25	69,75		
продукт за прикладом 3	7,04	46,03	29,93		4,98	12,58
			14,80	85,20		
Мольні частки компонентів:						
продукт за прикладом 1	0,2461	0,2468	0,2057		0,3993	0,7262
			0,0827	0,1230		
продукт за прикладом 2	0,1833	0,2851	0,2037		0,3825	0,7437
			0,0616	0,1421		
продукт за прикладом 3	0,0886	0,3585	0,2109		0,2928	0,6989
			0,0312	0,1797		
Стехіометричні коефіцієнти компонентів у брутто-формулі сполуки:						
продукт за прикладом 1	1,20	1,20	1,00		1,94	3,53
продукт за прикладом 2	0,90	1,40	1,00		1,88	3,65
продукт за прикладом 3	0,42	1,70	1,00		1,39	3,31
Брутто-формула речовини за компонентним складом						
продукт за прикладом 1	1,2CuO·1,2CdO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·1,94NH <sub>3</sub> ·3,53H <sub>2</sub> O					
продукт за прикладом 2	0,9CuO·1,4CdO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·1,88NH <sub>3</sub> ·3,65H <sub>2</sub> O					
продукт за прикладом 3	0,42CuO·1,7CdO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·1,39NH <sub>3</sub> ·3,31H <sub>2</sub> O					
Стехіометричні коефіцієнти йонних та молекулярних складових у хімічній формулі речовини						
продукт за прикладом 1	2,5	2,5	1,67	1,25	4,0	7,3
продукт за прикладом 2	2,0	3,0	1,33	1,50	4,2	8,1
продукт за прикладом 3	1,0	4,0	0,68	2,00	3,3	7,8
Хімічна формула за речовинним складом						
продукт за прикладом 1	Cu <sub>2,5</sub> Cd <sub>2,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,67</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,25</sub> ·4,0NH <sub>3</sub> ·7,3H <sub>2</sub> O					
продукт за прикладом 2	Cu <sub>2,0</sub> Cd <sub>3,0</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1,33</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,5</sub> ·4,2NH <sub>3</sub> ·8,1H <sub>2</sub> O					
продукт за прикладом 3	Cu <sub>1,0</sub> Cd <sub>4,0</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0,68</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> ·3,3NH <sub>3</sub> ·7,8H <sub>2</sub> O					

\* Розподіл P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> за олігоформами, відн. %

В одержаних сполуках наявність координованого катіонами Cu<sup>2+</sup> та Cd<sup>2+</sup> аміаку підтверджено даними ІЧ спектроскопії. У таблиці 3 наведені характеристичні частоти смуг поглинання координованих молекул NH<sub>3</sub> на ІЧ

спектрах продуктів і вказано на їх відсутність у вихідних  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Таким чином, на ІЧ спектрі подвійної солі аквааміноорто-пірофосфату міді(II)-кадмію спостерігаються смуги поглинання в інтервалі  $1455\text{-}1242\text{см}^{-1}$ , характерні для координованої молекули аміаку, які відсутні на ІЧ спектрах вихідних гідратованих ортофосфату міді(II) і пірофосфату кадмію, що співпадає також із даними щодо складу речовин, одержаними за результатами їх хімічного аналізу. Асиметричні і симетричні валентні коливання групи  $\text{PO}_4^{3-}$  і  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  у області  $1090\text{-}535\text{см}^{-1}$  доводять присутність орто- та пірофосфатної груп і є наявними в ІЧ спектрах досліджених сполук.

Таблиця 3

Частоти максимумів смуг поглинання  $\text{NH}_3$  на ІЧ спектрах подвійної солі аквааміноорто-пірофосфатів міді(II)-кадмію у порівнянні з вихідними  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Сполуки	Максимуми характеристичних смуг поглинання $\text{NH}_3$ , $\text{см}^{-1}$	Віднесення
$\text{Cu}_{2,5}\text{Cd}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 7,3\text{H}_2\text{O}$	3420пл. 1450пл. 1390пл. 1305ср. 1250пл.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ } $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
$\text{Cu}_{2,0}\text{Cd}_{3,0}(\text{PO}_4)_{1,33}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 4,2\text{NH}_3 \cdot 8,1\text{H}_2\text{O}$	3427пл. 1445пл. 1384сл. 1310сл. 1255сл.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ } $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
$\text{Cu}_{1,0}\text{Cd}_{4,0}(\text{PO}_4)_{0,68}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 3,3\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$	3435 пл. 1453пл. 1395пл. 1312ср. 1247сл.	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ } $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	відсутні	-
$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	відсутні	-

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

За даними рентгенофазового аналізу всі синтезовані за таких умов подвійні солі аквааміноорто-пірофосфату міді (II)-кадмію є індивідуальними сполуками, представленими однією фазою, склад яких відповідає загальній формулі  $\text{Cu}_x\text{Cd}_{5-x}(\text{PO}_4)_{0,68-1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0-1,25}n(\text{NH}_3)m(\text{H}_2\text{O})$ , де  $x = 1,0 \div 2,5$ ;  $n=3,3\text{-}4,2$ ;  $m=7,3\text{-}8,1$  з параметрами елементарної комірки, наведеними у таблиці 4.

Таблиця 4

Кристалохімічні характеристики гетерометальних солей аквааміноорто-пірофосфатів міді(II)-кадмію

Сполука	Параметри елементарної комірки				Об'єм комірки, $\text{\AA}^3$	Сингонія
	a, $\text{\AA}$	b, $\text{\AA}$	c, $\text{\AA}$	$\gamma$ , $^\circ$		
$\text{Cu}_{2,5}\text{Cd}_{2,5}(\text{PO}_4)_{1,67}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,25} \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 7,3\text{H}_2\text{O}$	8,819	12,528	15,951	90,00	1762,32	ромбічна
$\text{Cu}_{2,0}\text{Cd}_{3,0}(\text{PO}_4)_{1,33}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 4,2\text{NH}_3 \cdot 8,1\text{H}_2\text{O}$						
$\text{Cu}_{1,0}\text{Cd}_{4,0}(\text{PO}_4)_{0,68}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 3,3\text{NH}_3 \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$	13,012	16,840	7,692	96,04	1734,96	моноклінна