



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **18898** (13) **U**
(51) МПК
C01B 25/26 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) КРИСТАЛІЧНИЙ АКВААМІНООРТОФОСФАТ КАДМІЮ

1

2

(21) u200606702

(22) 16.06.2006

(24) 15.11.2006

(46) 15.11.2006, Бюл. № 11, 2006 р.

(72) Копілевич Володимир Абрамович, Савченко Дмитро Анатолійович, Войтенко Лариса Владиславівна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Кристалічний аквааміноортофосфат кадмію загальної формули $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, що одночасно містить йони кадмію, молекули аміаку, води та ортофосфат-аніони, одержаний як твердий продукт індивідуального складу на основі використання $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, концентрованого водного розчину аміаку та ацетону.

Корисна модель відноситься до нових хімічних речовин координаційної будови, а саме солей кадмію з аміаком, водою та ортофосфат-йонем у твердому стані загальної формули $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Відоме одержання гідратованого аміачного фосфату міді складу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ шляхом розчинення $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (0-3)\text{H}_2\text{O}$ у водному аміаку з наступним висолюванням акваамінофосфату міді органічним розчинником етанолом чи ацетоном [Авт. свид. СССР №1640107, C01B25/26, Амминофосфат меди и способ его получения. Опубл. БИ №13, 07.04.1991.].

Найбільш близькими за хімічною суттю і досягнутим результатом до корисної моделі, що передбачається, є кристалічний гідратований амонійний фосфат кадмію $\text{NH}_4\text{CdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або $(\text{CdHPO}_4)_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - результат взаємодії розчину $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ з хлоридом або сульфатом кадмію в нейтральному або слабо лужному середовищі [Іванов Ю.А., Ивановская И.Н., Пополитов В.И. и др. Синтез и предварительное исследование кадмиевых фосфатов. - Кристаллография, 1973, т.18, №5, с.1070-1073; Ropp R.C., Mooney R.W., Phosphates of cadmium. - J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol.82, N 18, p.4848-4852.].

Недоліком найближчого аналогу стосовно об'єкту, що заявляється, є: речовина-прототип відноситься не до комплексних солей, а до подвійних солей амонію-кадмію; одержати комплексну сіль кадмію неможливо внаслідок зв'язування молекул аміаку (NH_3) у йон амонію (NH_4^+), що принципово змінює властивості сполук.

Корисною моделлю ставиться завдання отри-

мати у твердому стані комплексну сіль індивідуального складу - аквааміноортофосфат кадмію.

Поставлене корисною моделлю завдання досягається тим, що кристалічний аквааміноортофосфат кадмію, загальної формули $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, що одночасно містить йони кадмію, молекули аміаку, води та ортофосфат-аніони, одержаний як твердий продукт індивідуального складу на основі використання $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, концентрованого водного розчину аміаку та ацетону.

Для цього наважку ортофосфату кадмію повністю розчиняють у мінімальній дозі концентрованого водного аміаку і одержаний розчин вливають в ацетон, а утворену маслянисту донну фазу відділяють від маточного розчину і витримують на повітрі при $15 \div 25^\circ\text{C}$ до повного тверднення та постійної маси. Одержують полідисперсну речовину білого кольору, що відповідає брутто-формулі $3,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Приклад 1. Наважку 2г солі $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (65,34% CdO) повністю розчиняють в 25мл 23%-го водного аміаку. Отриманий розчин вливають в 75мл ацетону. Із утвореної суміші нижню маслянисту фазу відділяють від маточного розчину декантацією і витримують на повітрі при $15 \div 25^\circ\text{C}$ до повного тверднення та постійної маси. Одержують полідисперсний порошок білого кольору, який за хімічним складом відповідає брутто-формулі речовини $3,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або молекулярній формулі сполуки $\text{Cd}_{3,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

(13) **U**
(11) **18898**
(19) **UA**

Таблиця 1

Загальна формула синтезованої речовини встановлена за її хімічним складом

Показники складу	Компоненти продуктів			
	CdO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O
Вміст компонентів, %: продукт за прикладом 1	62,22	23,09	2,85	11,84
Мольні частки компонентів: продукт за прикладом 1	62,52	23,04	2,76	11,69
Стехіометричні коефіцієнти компонентів у брутто-формулі сполуки: продукт за прикладом 1	3,0	1,0	0,9	4,1
Брутто-формула речовини за компонентним складом: продукт за прикладом 1	3,0CdO P ₂ O ₅ ·1NH ₃ ·4H ₂ O			
Хімічна формула за речовинним складом: продукт за прикладом 1	Cd _{3,0} (PO ₄) ₂ ·1NH ₃ ·4H ₂ O			

Координаційну структуру одержаної сполуки підтверджують дані ІЧ спектроскопії. У табл.2 наведені частоти смуг поглинання на 14 спектрах

вихідного Cd₃(PO₄)₂·5H₂O і синтезованого 3,0CdO P₂O₅·0,9NH₃·4,1H₂O та їх віднесення.

Таблиця 2

Частоти (см⁻¹) максимумів смуг поглинання на ІЧ спектрах вихідного Cd₃(PO₄)₂·5H₂O і 3,0CdO P₂O₅·1NH₃·4H₂O

Cd ₃ (PO ₄) ₂ ·5H ₂ O	Cd _{2,96} (PO ₄) ₂ ·0,88NH ₃ ·4,08H ₂ O	Смуги віднесення
3440с. 3150ш. 3040ш. 2220ш.	3400-2530 с.ш.	ν(H ₂ O), ν _{as} (NH ₃)
1690пл. 1590с.	1610ср. 1580пл.	ν(H ₂ O), δ _{as} (NH ₃)
	1465пл. 1450ср.	δ _s (NH ₃)
1073с. 1010ср. 992с.	1075пл. 1010с.	ν _{as} (PO ₄)
970пл. 945ср. 880с. 740с.	910пл. 870пл.	ν _s (PO ₄)

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

Однозначно наявність у молекулі синтезованої сполуки координованого аміаку доводить поява смуг поглинання в інтервалі 1465-1450см⁻¹, які відсутні на ІЧ спектрі вихідного Cd₃(PO₄)₂·5H₂O. Присутність координованих молекул води та координованих молекул аміаку характеризують наявні у спектрі смуги поглинання в області 3400-2530см⁻¹ (валентні коливання) та 1610-1580см⁻¹ (деформаційні коливання). Виділити окремо смуги поглинання, що відносяться до води та аміаку, у вказаних областях частот неможливо. Асиметричні і симетричні валентні коливання групи PO₄³⁻ у області 1075-870см⁻¹ доводять присутність ортофосфатної групи.

Таким чином, на ІЧ спектрі аквааміноортофосфату кадмію спостерігаються смуги поглинання, характерні для координованої молекули аміаку, що підтверджується також його хімічним складом.

Результати рентгенофазового аналізу (табл.3) показали, що синтезований 3,0CdO·P₂O₅·0,9NH₃·4,1H₂O характеризується індивідуальним типом кристалічної структури, для якого розраховані параметри елементарної комірки, що задовільно ініціюються у ромбічній сингонії:

a=17,1900, b=5,8104, c=5,0763Å, α=90,00, β=90,00, γ=90,00°, V=507,02 (5) Å³.

Таблиця 3

Рентгенограма аквааміноортофосфату кадмію складу $\text{Cd}_{3,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

№ піку	h k l	Θ , град	d, Å	I, %
1	2	3	4	5
1	2 0 0	10,284	8,59500	100
2	1 0 1	18,208	4,86843	1,36
3	2 1 0	18,417	4,81367	3,55
4	2 0 1	20,301	4,37087	8,39
5	4 0 0	20,651	4,29750	4,31
6	0 1 1	23,249	3,82283	1,68
7	3 0 1	23,393	3,79966	3,26
8	1 1 1	23,826	3,73167	18,21
9	2 1 1	25,480	3,49292	12,73
10	4 0 1	27,166	3,27995	1,49
11	3 1 1	28,036	3,18006	22,17
12	0 2 0	30,751	2,90520	17,62
13	4 1 1	31,291	2,85629	29,22
14	2 2 0	32,506	2,75223	5,78
15	6 1 0	34,888	2,56961	2,00
16	5 1 1	35,076	2,55629	11,84
17	0 0 2	35,335	2,53813	2,07
18	1 0 2	35,731	2,51091	4,99
19	6 0 1	35,996	2,49504	3,71
20	1 2 1	35,970	2,49477	1,30
21	4 2 0	37,331	2,40683	3,62
22	3 0 2	38,772	2,32065	4,98
23	3 2 1	38,995	2,30789	4,39
24	6 1 1	39,266	2,29261	5,07
25	8 0 0	42,015	2,14875	1,37
26	7 1 1	43,779	2,06614	4,72
27	5 0 2	44,325	2,04196	5,02
28	6 2 0	44,372	2,03993	1,95
29	5 2 1	44,525	2,03325	1,23
30	8 1 0	44,942	2,01535	3,64
31	5 1 2	47,138	1,92646	2,12
32	1 2 2	47,843	1,89971	9,22
33	8 1 1	48,565	1,87313	1,57
34	3 2 2	50,280	1,81319	5,39
35	1 3 1	50,686	1,79962	1,59
36	2 3 1	51,572	1,77074	2,81
37	7 0 2	51,757	1,76487	3,19
38	8 2 0	52,960	1,72757	3,33
39	3 3 1	53,027	1,72556	2,85
40	10 0 0	53,245	1,71900	1,45
41	7 1 2	54,278	1,68869	2,66
42	5 2 2	54,916	1,67059	2,93
43	4 3 1	55,017	1,66775	4,03
44	10 1 0	55,719	1,64837	2,01
45	0 1 3	56,608	1,62460	2,62
46	5 3 1	57,508	1,60130	2,70
47	2 1 3	57,703	1,59633	2,84
48	3 1 3	59,054	1,56299	1,66
49	9 0 2	60,627	1,52615	1,24
50	7 2 2	61,419	1,50836	1,52
51	10 2 0	62,755	1,47942	1,89
52	9 1 2	62,913	1,47608	1,05
53	5 1 3	63,258	1,46886	1,05
54	7 3 1	63,845	1,45677	1,53

Для координаційних сполук кадмію, що мають низькосиметричну структуру (як в даному випадку) характерним є координаційне число 4.