



УКРАЇНА

(19) UA (11) 76207 (13) C2
(51) МПК (2006)
C01G 11/00
C01B 25/37 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КРИСТАЛІЧНИЙ ГІДРАТОВАНИЙ АМІАЧНИЙ ДИФОСФАТ КАДМІЮ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

(21) 20040402926

(22) 13.04.2004

(24) 17.07.2006

(46) 17.07.2006, Бюл. № 7, 2006 р.

(72) Копілевич Володимир Абрамович, Жиляк Іван Дмитрович, Войтенко Лариса Владиславівна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(56) UA 6826 C1, 31.03.1995

GB 605861, 03.08.1948

GB 629654, 26.09.1949

(57) 1. Кристалічний гідратований аміачний дифосфат кадмію загальної формули $[\text{Cd}_2(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_2\text{O}_7] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де $n=2-3$; $m=0,5-1$, що містить іони кадмію, дифосфату, аміак і воду в одній молекулі речовини.

2

2. Спосіб одержання кристалічного гідратованого аміачного дифосфату кадмію загальної формули $[\text{Cd}_2(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_2\text{O}_7] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де $n=2-3$; $m=0,5-1$, який здійснюють шляхом розчинення $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ протягом 3-5 хвилин у концентрованому 23-25%-ному розчині водного аміаку, взятому із розрахунку 130% від стехіометрично необхідної кількості для утворення комплексних іонів тетрааміакату кадмію, осаджують сполуку з розчину при його вливанні в етанол, об'єм якого співвідноситься з об'ємом аміачного розчину дифосфату кадмію як (2-3):1, осад відділяють від маточного розчину фільтруванням і витримують на повітрі при температурі 15-25°C до постійної маси.

Винахід відноситься до нових хімічних речовин координаційної будови, а саме сполук кадмію з аміаком та дифосфат-аніоном у твердому стані загальної формули $[\text{Cd}_2(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_2\text{O}_7] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де $n=2-3$; $m=0,5-1$. Можливе застосування синтезованої речовини у якості складової частини люмінофорів або шихти для їх одержання.

Найбільш близькими за хімічною суттю і досягнутим результатом до винаходу, що передбачається, є одержання амонійного монофосфату кадмію, описаний в прототипі: Ropp R. C, Mooney R. W. Phosphates of Cadmium. J. Amer. Chem. Soc, 1960, v. 82, N 18, p. 4848-4852.

За прототипом азотвмісний фосфат кадмію складу $(\text{CdHPO}_4)_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ одержують із розчину $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, через який пропускають газоподібний аміак (до pH 7,5-11,5), з наступним висолюванням твердої фази розчином фосфату амонію. Одержують кристалічний осад, який сушать 16 год. при 110-120°C.

Недолік прототипу стосовно об'єкту, який заявляється, полягає в тому, що склад одержаного за вказаною процедурою продукту відповідає відомій подвійній солі - амонійному фосфату кадмію $(\text{Cd}(\text{NH}_4)\text{PO}_4)$ або суміші амонійного дифосфату та фосфату кадмію. При цьому виділити із розчину сполуки кадмію координаційної структури не вда-

ється внаслідок того, що за вказаних умов у розчині або не досягається насичення координаційної сфери іону кадмію аміачними лігандами, або додавання фосфату амонію до максимально можливої його розчинності недостатньо, щоб досягти добутку розчинності цільового продукту.

Винаходом ставиться завдання одержання індивідуальної сполуки - кристалічного гідратованого аміачного дифосфату кадмію.

Поставлене винаходом завдання досягається тим, що кристалічний гідратований аміачний дифосфат кадмію загальної формули $[\text{Cd}_2(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_2\text{O}_7] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де $n=2-3$; $m=0,5-1$, що одночасно містить іони кадмію, дифосфату та аміак і воду в одній молекулі речовини, отримують шляхом розчинення $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ протягом 3-5 хв. у концентрованому 23-25%-ному розчині водного аміаку, взятому із розрахунку 130% від стехіометрично необхідної кількості для утворення комплексних іонів тетрааміакату кадмію, з наступним осадженням сполуки з розчину при його вливанні в етанол, об'єм якого співвідноситься з об'ємом аміачного розчину дифосфату кадмію як (2÷3) : 1, відділення осадку від маточного розчину фільтруванням і витримання його на повітрі при 15÷25°C до постійної маси.

(13) C2

(11) 76207

(19) UA

Синтез виконують у такому порядку. Наважку дифосфату кадмію розчиняють у концентрованому водному аміаку при інтенсивному перемішуванні. Одержаний розчин вливають у етанол. При цьому спостерігається утворення кристалічного осаду білого кольору, який відділяють від маточного розчину фільтруванням і сушать на повітрі до постійної маси. Одержують дрібнокристалічну полідисперсну речовину білого кольору, що відповідає брутто-формулі $2\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (2+3)\text{NH}_3 \cdot (4+5)\text{H}_2\text{O}$.

Приклад 1.6 $\text{m Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняють в 40 мл 23,5%-ного розчину аміаку. Одержаний розчин вливають у 90 мл етанолу. Утворений кристалічний осад білого кольору відділяють від маточного розчину фільтруванням і висушують при 15-25 °С на повітрі до постійної маси.

В результаті здійснення даного способу одержують полідисперсний порошок білого кольору, який містить, % (мас): CdO - 47,31; P_2O_5 - 26,76; NH_3 - 9,30; H_2O - 16,63. Аніонний склад продукту становить, % (відн. P_2O_5): $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - 94,6; PO_4^{3-} - 5,4. Брутто-формула речовини $2,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 5,0\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, координаційна формула $[\text{Cd}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вихід продукту (за CdO) становить 98%.

Приклад 2. $6 \text{ g Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняють в 35 мл 25 %-ного розчину аміаку. Одержаний розчин вливають у 70 мл етанолу. Утворений кристалічний осад білого кольору відділяють від маточного розчину фільтруванням і висушують при 15-25 °С на повітрі до постійної маси.

В результаті здійснення даного способу одержують полідисперсний порошок білого кольору, який містить, % (мас): CdO - 49,80; P_2O_5 - 28,31; NH_3 - 7,50; H_2O - 14,40. Аніонний склад продукту становить, % (відн. P_2O_5): $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - 93,3; PO_4^{3-} - 6,7. Брутто-формула речовини $2,0\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,0\text{NH}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, координаційна формула $[\text{Cd}_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_2\text{O}_7]$. Вихід продукту (за CdO) становить 95%.

Обґрунтування умов виділення індивідуального гідратованого аміачного дифосфату кадмію та його практичного застосування наведено в Табл.1-6.

Очевидно, що чим менша тривалість стадії розчинення вихідного дифосфату кадмію у аміаку, тим менший ступінь гідролізу дифосфат-аніону і тим ближчий склад продукту до стехіометричного (Табл.1).

Таблиця 1

Вплив тривалості процесу розчинення дифосфату кадмію в аміаку (у кількості 130% від стехіометричної) на процес гідролізу дифосфат-аніону

№ з/п	Склад вихідного дифосфату кадмію	Розподіл аніонних форм фосфатів у вихідних сполуках, % (відн.)		Тривалість розчинення дифосфату кадмію в аміаку, хв.	Розподіл аніонних форм фосфатів у продуктах синтезу, % (відн. P_2O_5)	
		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
1	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4,7	95,3	3	5,4	94,6
2	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4,7	95,3	60	9,2	90,8

Згідно даних, наведених в Табл.1, протягом 3 хв. взаємодії $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з концентрованим розчином аміаку аніонний склад фосфату практично не змінюється, а збільшення тривалості цієї стадії до 1 год. призводить до помітного зростання частки монофосфат-іонів, що свідчить про гідролітичну деградацію дифосфат-аніонів.

Згідно до даних, наведених в Табл.2, процес розчинення дифосфату кадмію у концентрованому

розчині аміаку відбувається значно інтенсивніше при використанні у якості вихідної сполуки $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (протягом 3-15 хв. при кількості аміаку 100-130% стехіометричної) в порівнянні з безводним $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Останній за таких умов практично не розчиняється. Найшвидше $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняється у 25%-му розчині аміаку за його кількості 130% від стехіометричної для утворення йонів $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Таблиця 2

Обґрунтування умов розчинення дифосфату кадмію

№ з/п	Склад вихідного дифосфату кадмію	Наважка дифосфату кадмію, г	Об'єм концентрованого розчину аміаку, мл	Кількість аміаку, % до стехіометричної дози	Ступінь розчинності дифосфату кадмію, %	Тривалість до повного розчинення, хв.
1	2	3	4	5	6	7
1	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,84	4,6	90	-	-
2	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,00	4,6	90	85	15
3	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,84	5,1	100	-	-

4	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,00	5,1	100	100	15
---	---	------	-----	-----	-----	----

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7
5	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,84	5,6	110	-	-
6	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,00	5,6	110	100	5
7	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,84	6,6	130	-	-
8	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,00	6,6	130	100	3
9	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,84	7,6	150	-	-
10	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,00	7,6	150	100	3

Наважки дифосфатів кадмію вирівняні за вмістом $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Отже, для мінімізації ступеня гідролітичної деструкції дифосфатного аніону на стадії розчинення дифосфату кадмію у водному аміаку потрібно використовувати:

- як вихідну сполуку гідратований дифосфат кадмію складу $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а не безводний дифосфат кадмію $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$;

- для швидкого розчинення дифосфату кадмію і утворення розчинного тетрааміакату дифосфату кадмію розчин аміаку додавати у кількості 110-130% до стехіометричної дози.

За цих умов тривалість стадії повного розчинення дифосфату кадмію у водному аміаку мінімальна і не перевищує 3-5 хв.

Обґрунтування вибору осаджувача для виділення фази аміачного дифосфату кадмію із розчину наведено в Табл.3.

Співставлення умов висолювання аміачного дифосфату кадмію з розчину та вибір висолюючого агента наведено в Табл.4.

Відповідно до даних, наведених в Табл.3 та 4, оптимальними умовами для виділення донної фази аміачного дифосфату з розчину є:

- використання у якості висолюючого агента етанолу;
- вливання аміачного розчину дифосфату кадмію в розчин висолюючого агента.

Таблиця 3

Вплив природи осаджувача та порядку його змішування з аміачним розчином дифосфату кадмію (АРДК) на виділення донної фази аміачного дифосфату кадмію (кількість аміаку 130 % стехіометричної)

Висолюючий агент	Порядок зливання реагентів	Тривалість процесу до початку утворення кристалічного осаду, год.
Ацетон	АРДК до висолюючого агента Висолюючий агент до АРДК	0,06-0,1 Більше 1
Тетрагідрофуран	АРДК до висолюючого агента Висолюючий агент до АРДК	0,20-0,50 3
Етанол	АРДК до висолюючого агента Висолюючий агент до АРДК	0,03-0,06 0,3
Бутанол	АРДК до висолюючого агента	>20
Хлороформ	АРДК до висолюючого агента	>30
Бензол	АРДК до висолюючого агента	>30

Таблиця 4

Співставлення способу з прототипом та аналогами

№ з/п	Вихідні реагенти	Осаджувач, висолюючий агент	Склад твердої фази	Розподіл аніонних форм фосфатів у продуктах синтезу, % (відн. P_2O_5)	
				PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
1	Розчини $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (розчин)	$(\text{CdHPO}_4)_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100	
2	Розчини $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	$(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ (розчин)	Утворення осаду не спостерігається протягом 70 год.		
3	CdO (тв.)	$(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ (тв.)	$\text{Cd}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10,0	90,0
4	Розчини $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Етанол	$[\text{Cd}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,4	94,6

*/змодельовано за прототипом

Внаслідок здійснення даного способу одержують полідисперсний порошок білого кольору, який містить, % (мас): CdO - 47,31; P₂O₅ - 26,76; NH₃ - 9,30; H₂O - 16,63. Аніонний склад продукту становить, % (відн. P₂O₅): P₂O₇⁴⁻ - 94,6; PO₄³⁻ - 5,4. Брутто-формула речовини 2,0CdO·P₂O₅·3,0NH₃·5,0H₂O, молекулярна формула Cd₂P₂O₇·3NH₃·5H₂O, координаційна формула [Cd₂(NH₃)₃(H₂O)₄P₂O₇]⁻·H₂O. Вихід продукту (за CdO) становить 98%.

Оптимальна кількість висолуючого агента визначена для умов додавання аміачного розчину дифосфату кадмію (кількість аміаку 130% стехіометричної) до етанолу (Табл.5).

Згідно даних, наведених в Табл.5, кристалічний осад наближається за складом до індивідуального гідратованого аміачного дифосфату кадмію при об'ємному співвідношенні АР ДК:етанол=1:(2÷3). При цьому також досягається повнота осадження кадмію із розчину (на 98-99%).

Таблиця 5

Встановлення оптимальної дози висолуючого агенту

№ з/п	Кількість аміаку, % до стехіометричної дози	Співвідношення: об'єм АРДК/ об'єм етанолу	Вихід продукту за CdO, %	Аніонний склад, % (відн. P ₂ O ₅)		Склад продуктів висолювання (без урахування домішки моноформи PO ₄ ³⁻ , що міститься у вихідному Cd ₂ P ₂ O ₇ ·4H ₂ O)
				PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	
1	130	1:3	99	5,4	94,6	1,0Cd ₂ P ₂ O ₇ ·3,0NH ₃ ·5,0H ₂ O + + 0,01 Cd ₃ (PO ₄) ₂
1	130	1:2	98	5,4	94,6	1,0Cd ₂ P ₂ O ₇ ·3,0NH ₃ ·5,0H ₂ O + + 0,01 Cd ₃ (PO ₄) ₂
2	130	1:1	95	6,7	92,4	1,0Cd ₂ P ₂ O ₇ ·2,3 NH ₃ ·4,1H ₂ O + + 0,03 Cd ₃ (PO ₄) ₂

*/ вихідний дифосфат кадмію Cd₂P₂O₇·4H₂O містить 4,7% (відн.) домішки моноформи PO₄³⁻ (Табл.2)

За даними рентгенофазового аналізу, синтезований даним способом кристалічний гідратований аміачний дифосфат кадмію загальної формули [Cd₂(NH₃)_n(H₂O)₄P₂O₇]⁻·mH₂O, де n=2-3; m=0,5-1 представлений однією фазою, тобто є індивідуальним продуктом з наступними параметрами елементарної комірки кристалічної решітки моноклінної сингонії: a=8,90(11)Å, b=13,75(80)Å, c=13,01(30)Å, V=1582,8(3)Å³ (Табл.6). Координаційна формула встановлена на основі термічного аналізу. В процесі нагрівання в температурному інтервалі 60-190 °С аміачного дифосфату кадмію видаляється в основному вода, що вказує на наявність внутрішньо- та зовнішньосферної води, а аміак входить в координаційну сферу катіону кадмію.

Ефективність синтезованого аміачного дифосфату кадмію як люмінофору встановлена при його використанні у якості компонента порошково-

го електролюмінофору (ЕЛ). Призначення таких люмінофорів у перетворенні енергії електричного поля змінного і постійного струму у видиме світло. Переваги подібних люмінофорів полягають у створенні можливості для безпосереднього перетворення електричної енергії на світло, використання в плоских твердотільних та гнучких конструкціях джерела світла і пристроях відображення інформації з надійністю і вібростійкістю останніх, одержання широкої гами кольорів світіння. Крім того, для них притаманне використання у виробках з матричною адресацією і створення з їх допомогою екранів великою площею з швидкодією, великим кутом огляду і діапазоном робочих температур електролюмінісцентних приладів. В результаті випробовування фосфатів кадмію в якості електролюмінофорів одержано результати, що наведені в Табл.7 і вони підтверджують їх високу ефективність.

Таблиця 6

Рентгенограма гідратованого аміачного дифосфату кадмію складу Cd₂P₂O₇·3NH₃·5H₂O ([Cd₂(NH₃)₃(H₂O)₄P₂O₇]⁻·H₂O)

№ піку	d _{експ.} , Å	h	k	l	D _{розрахов.} , Å	I, %
1	2	3	4	5	6	7
1	8,8370	1	0	0	8,84096	5
2	7,8353	1	-1	0	7,8500	100
3	6,7553	1	-1	1	6,7217	46
4	6,0745	0	2	1	6,0494	5
5	5,1339	1	2	0	5,1260	7
6	5,0274	1	-1	2	5,0095	5
7	4,7691	1	2	1	4,7693	9
8	4,6914	0	2	2	4,7118	5
9	3,8994	1	0	3	3,8943	43

Продовження таблиці 6

1	2	3	4	5	6	7
10	3,6968	1	1	3	3,6965	6
11	3,3590	2	- 2	2	3,3608	11
12	3,1628	0	1	4	3,1648	11
13	3,1415	0	3	3	3,1412	11
14	2,7646	3	- 2	1	2,7635	10
15	2,6990	1	- 5	0	2,7010	7
16	2,5968	3	2	0	2,5985	11
17	2,4027	2	- 4	3	2,3939	7
18	2,1937	2	1	5	2,1926	5
19	2,0820	3	- 4	3	2,0809	7
20	1,8433	1	7	1	1,8425	6

Таблиця 7

Технічні характеристики порошкових електролюмінофорів

Основна речовина (матриця)		Продукт випалювання аміачного дифосфату кадмію		
Речовина активатор		Cu, Ga	Cu, Al	Cu
Джерело збудження		Електричний струм		
Колір світіння		червоний	-	-
Яскравість світіння, кд/м ² у режимі max	220 В, 50 Гц	>3	-	-
	220 В, 400 Гц	10	-	-
	220 В, 1200 Гц	>15	-	-