

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS

Oksana Timofejeva

**NUOSĖDŲ FORMAVIMOSI SISTEMOSE $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$
IR $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ MECHANIZMO
TYRIMAS**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2009

Disertacija rengta 2004 – 2008 metais Chemijos institute

Mokslinis vadovas:

vyr. m. d. dr. Albinas Pigaga (Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija –
03 P)

TURINYS

| | |
|--|----|
| ĮVADAS..... | 5 |
| 1. LITERATŪROS APŽVALGA..... | 9 |
| 1.1. Kondensuotų fosfatų tyrimų istorija..... | 9 |
| 1.2. Fosfatų struktūros įvairovė..... | 10 |
| 1.3. Terminiai metodai..... | 15 |
| 1.4. Cheminis nusodinimas tirpaluose..... | 18 |
| 1.5. Struktūros tyrimas..... | 28 |
| 1.6. Nuosėdų formavimasis tirpaluose..... | 30 |
| 2. EKSPERIMENTO METODIKA..... | 34 |
| 2.1. Reagentai, tirpalų paruošimas..... | 34 |
| 2.2. Nusodinimo eksperimentai..... | 34 |
| 2.3. Eksperimentinių tyrimų metodika..... | 35 |
| 2.3.1. Kolorimetrinis difosfatų nustatymas..... | 35 |
| 2.3.2. Kolorimetrinis amonio nustatymas [109]..... | 36 |
| 2.3.3. pH matavimai..... | 37 |
| 2.3.4. IR – spektrometrija..... | 38 |
| 2.3.5. Rentgenofazinė analizė..... | 38 |
| 2.3.6. Atominė absorbcinė spektroskopija (AAS)..... | 38 |
| 2.4. P – O – P kampo nustatymas..... | 39 |
| 2.5. Heterogeninės reakcijos išeigos ir greičio skaičiavimas..... | 39 |
| 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS..... | 41 |
| 3.1. Naujas kalio – vario difosfatas – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dimorfinė druska..... | 41 |
| 3.2. Nuosėdų formavimosi sistemose $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ir $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ mechanizmo tyrimas..... | 48 |
| 3.2.1. Nuosėdų susidarymo $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje tyrimas..... | 48 |
| 3.2.1.1. pH ir $ \text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} $, $n = 1$ įtaka nuosėdų susidarymui..... | 48 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.1.2. Difosfato jonų įtaka nuosėdų susidarymui..... | 65 |
| 3.2.1.3. Kalio jonų įtaka nuosėdų susidarymui..... | 71 |
| 3.2.2. Kristalizacijos centrų įtaka procesams vykstantiems | |
| $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ | 73 |
| 3.2.3. Nuosėdų susidarymo $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje | |
| tyrimas..... | 78 |
| 3.2.4. Amonio jonų įtaka nuosėdų susidarymui sistemoje | |
| $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ | 87 |
| 3.2.5. Nuosėdų formavimosi sistemose $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ir | |
| $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ palyginimas. | 89 |
| 4. IŠVADOS..... | 91 |
| 5. LITERATŪROS SĄRAŠAS | 93 |
| 6. AUTORIAUS MOKLO DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO | |
| DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS..... | 101 |
| 7. PADĖKOS | 102 |

ĮVADAS

Darbo aktualumas. Difosfatai – paprasčiausi kondensuotieji fosfatai, vystantis pramonei vis plačiau naudojami įvairių produktų gamybai: galvaninių dangų, katalizatorių, pjezoelektrikų, srovės šaltinių, fluorescencinių lempų, keramikos, trašų, maisto papildų ir pašarų, plovimo priemonių, dantų pastų ir pan. Sėkmingo difosfatų naudojimo perspektyva skatino mokslininkų susidomėjimą, siekiant pagaminti ir tirti vis naujas difosfatus turinčias medžiagas. Nors mažai tirpių difosfatų susidarymo sąlygos ir savybės buvo gana ilgai ir intensyviai tiriamos, jų susidarymo mechanizmui tirti skirta mažai darbų.

Tiriamoji problema. Dauguma metalų jonų su difosfatų jonais sudaro mažai tirpias druskas ir tirpius kompleksinius junginius. Neabejotinai svarbus faktorius, lemiantis šių junginių įvairovę, yra difosfato jono konfigūracijos nepastovumas (labilumas): P – O – P kampo vertė ir PO₄ tetraedrų erdvinis išsidėstymas vienas kito atžvilgiu priklauso nuo junginio, į kurio sudėtį jis įeina. Priklausomai nuo junginio sudėties, P – O – P kampas gali keistis nuo 123° iki 157°. Retai šis kampas yra tiesus, t.y. 180°. Junginiuose PO₄ tetraedrai vienas kito atžvilgiu užima įvairias tarpines tarp „cis“ ir „trans“ padėtis. Matyt, difosfato jono konfigūracijos labilumas lemia medžiagų, turinčių P – O – P jungtis, svarbą gyvojoje gamtoje: jos įeina į daugelio gyvybiškai svarbių fermentų sudėtį.

Pagrindiniai faktoriai, lemiantys junginių susidarymą ir cheminę sudėtį, yra difosfato ir metalo jonų molinis santykis (n), jų koncentracijos pradiniam tirpalų mišinyje ir tirpalų pH. Kochanovskij, tirdamas Sr(NO₃)₂ – K₄P₂O₇ – H₂O sistemą, pastebėjo, kad sąveikos pradžioje susidarančios dvigubos bazinės druskos palaipsniui pereina į paprastąją druską: K₁₀Sr₇(P₂O₇)₅(OH)₄ · 16H₂O → K₇Sr₇(P₂O₇)₅OH · 14,5H₂O → Sr₂P₂O₇ · 3H₂O [1]. Tai leidžia manyti, kad panašūs procesai galimi ir kitose difosfatų sistemose.

Tirdami nuosėdas, susidarančias sistemoje CuSO₄ – K₄P₂O₇ – (NH₄)₄P₂O₇ – H₂O, gavome naujus netikėtus rezultatus, kurie parodė, kad

sąveika sistemoje sudėtinga ir reikalauja išsamaus sistemų $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ir $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ tyrimo.

Darbo naujumas ir jo reikšmė. Platus difosfatų panaudojimas įvairiose pramonės šakose skatina nemenką susidomėjimą. Intensyviai tiriamos šių junginių savybės, ieškoma kuo ekonomiškesnių gavimo būdų, tačiau nepakankamai dėmesio yra skiriama šių junginių susidarymo mechanizmo tyrimui. Reikia manyti, kad difosfatų susidarymo mechanizmo tyrimas būtų nemenkas indėlis siekiant kuo efektyviau naudoti juos įvairių produktų gamybai, ir leistų patobulinti gamybos technologinius procesus.

Difosfatų naudojimas pramonėje ir buityje sukelia tam tikrų aplinkos apsaugos problemų. Difosfatai pramonėje naudojami elektrocheminio nusodinimo procesuose, įeina į variavimo [2, 3] ir kai kurių lydinių – vario ir cinko [4], vario ir nikelio [5], alavo ir vario [6], alavo ir sidabro [7] elektrolitų sudėtį. Šarminėje terpėje difosfatai sudaro gerai tirpius kompleksus su sunkiaisiais metalais, o tokių tirpalų kenksmingumo pašalinimas yra problemiškas. Įprastinės nusodinimo, jonų mainų ir kitos technologijos, naudojamos sunkiųjų metalų tirpalų be ligandų kenksmingumo pašalinimui, dažniausiai netinka efektyviam metalų šalinimui iš kompleksinių tirpalų. Ieškoma būdų vienu atliekų kenksmingumo pašalinimui panaudoti kitas ir taip taupyti materialinius resursus nedidinant bendro atliekų kiekio. Chemijos instituto Ekologinės chemijos skyriuje atlikti darbai parodė, kad difosfatinio variavimo plovimo vandenų kenksmingumą pašalinti galima juos sumaišant tam tikromis sąlygomis su kitais galvanikos plovimo vandenimis. Papildomos žinios apie difosfatų formavimosi mechanizmą būtų labai naudingos, ieškant efektyvių ir patikimų kenksmingumo pašalinimo būdų.

Difosfatai, kaip ir kiti fosfatai, gana pavojingi gamtai, kadangi padidėjęs fosforo ir azoto junginių kiekis vandens telkiniuose sukelia eutrofikaciją – aktyvų planktono ir dumblių augimą, todėl suvartojamas beveik visas vandenyje ištirpęs deguonis. Šio reiškinio pasekmė – fiziologinis stresas vandens augalams ir gyvūnams, galintis sukelti jų žūtį. Išsivysčiusios valstybės

daug lėšų skiria vandens teršimo fosfatais mažinimo programoms. Fosfatų šalinimas turėtų būti standartinė nutekamųjų vandenių valymo procedūra, tačiau ne visur ji atliekama [8, 9]. Be biologinių valymo būdų, aktualūs ir cheminio nusodinimo metodai. Sprendžiant difosfatų kenksmingumo pašalinimo problemas, papildomos žinios apie šių junginių formavimosi mechanizmą būtų labai naudingos.

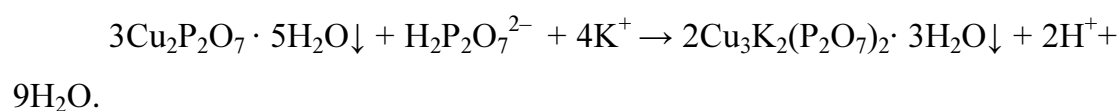
Gauti rezultatai būtų įnašas į fosforo junginių chemiją, taip pat būtų naudingi kuriant difosfatų gavimo technologijas ir leistų išvengti gamybos procesuose tam tikrų klaidų.

Darbo tikslas ir uždaviniai. Darbo tikslas – sistemose $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ir $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ tirti susidarančių mažai tirpių junginių sudėtį, jų susidarymo dėsningumus ir vykstančias reakcijas, įvairių veiksnių įtaką nuosėdų sudėčiai ir struktūrai. Tai svarbu sprendžiant praktinius uždavinius: tobulinant difosfatų gamybos technologinius procesus bei nukenksminant pramonės tirpalus, į kurių sudėtį įeina difosfatai.

Darbo uždaviniai:

- 1) Nuosekliai tirti $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje susidarančius mažai tirpius junginius priklausomai nuo reaguojančių medžiagų koncentracijų, jų santykio, reakcijos mišinių pH.
- 2) Naujo mokslinėje literatūroje neaprašyto junginio, pastebėto atliekant pirmąjį uždavinį, tyrimas: nustatyti šio junginio cheminę sudėtį, iširti jo struktūrą ir susidarymo dėsningumus.
- 3) Tirti mažai tirpios paprastosios druskos $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, susidarančios sistemoje, perėjimo į dvigubą reakcijos dėsningumus.
- 4) Palyginti rezultatus, gautus sistemoms $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ir $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, ir išryškinti nuosėdų formavimosi proceso panašumus ir skirtumus.

Ginamieji disertacijos teiginiai. Sistemoje $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, be jau žinomų mažai tirpių junginių (paprastosios druskos $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir dvigubosios druskos $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), susidaro ir naujas mokslinėje literatūroje neaprašytas junginys, žinomai aprašytai dvigubajai druskai patiriant polimorfinį perėjimą. Naujo junginio (sąlyginai pavadinto *Dimorfu B*) kristalinės gardelės tipas – monoklininis. Vario – kalio ir vario – amonio *Dimorfu A* ir *B* bei paprastosios druskos P – O – P kampų vertės keičiasi siaurame 123,1 – 127 ° intervale. Polimorfinio perėjimo trukmė labai priklauso nuo pH ir reaguojančių jonų koncentracijų. Sistemoje $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ dviguboji druska susidaro iš paprastosios, vykstant heterogeninei reakcijai:



Heterogeninės reakcijos indukcijos laikas, greitis, trukmė ir išeiga labai priklauso nuo reakcijos mišinių pH, $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}|$ ir n ($|\text{P}_2\text{O}_7^{4-}| / |\text{Cu}^{2+}|$). Mažinant reakcijos mišinių pH, heterogeninė reakcija prasideda po gana ilgo indukcijos laiko, jos greičiai – nedideli, trukmė – ilga, reakcijos išeiga artima 100 %. Didinant pH, reakcijos indukcijos laikas ir trukmė trumpėja, greitis didėja, o vėliau mažėja, išeiga mažėja, nuo tam tikrų pH verčių heterogeninė reakcija nebevyksta. Heterogeninė reakcija vyksta ir sistemoje $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$.

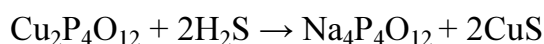
Nuosėdų formavimasis $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ir $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sistemose vyksta panašiai: pusiau amorfinės didelio tūrio nuosėdos \rightarrow paprastoji druska $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ dviguboji druska $\text{Cu}_3(\text{Kat})_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas A*) \rightarrow dviguboji druska $\text{Cu}_3(\text{Kat})_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas B*), kur Kat = K arba NH_4 . Papildomas kalio ar amonio sulfatų tirpalų įvedimas į tiriamąsias sistemas pagreitina heterogeninės reakcijos pradžią ir pabaigą, sumažina išeigas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Kondensuotų fosfatų tyrimų istorija

Kondensuotų fosfatų atradėju ir tyrimo pradininku laikomas Berzelius, kuris, 1816 m. kaitindamas fosforo rūgštį, suprato, kad gavo naują medžiagą. Be to, kaitindamas Na_2HPO_4 iki raudonumo Berzelius parodė, kad susidaro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, tai yra natrio difosfatas – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. 1827 m. Clark patvirtino, kad Berzelius tikrai gavo $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. 1833 m. Graham pakeitė Na_2HPO_4 į NaH_2PO_4 ir jį kaitindamas pirmasis gavo rūgštų difosfatą $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, kuri toliau kaitinant susidaro nauja druska, jo pavadinta metafosfatu. Kruopščiai ištyręs šiuos junginius, pagal to meto chemijos supratimą Graham padarė išvadą, kad, priklausomai nuo to, kiek vandens molekulių yra prisijungusi druska, fosfatus galima suskirstyti į tris grupes: ortofosfatus, pirofosfatus ir metafosfatus. Graham tyrimai ir išvados sudomino kitus mokslininkus ir paskatino juos tirti kondensuotus fosfatus.

XIX a. viduryje Maddrell pirmasis aukštoje temperatūroje gavo daugybę kristalinių metafosfatų: divalenčių katijonų druskas $\text{M}(\text{PO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Be}$) bei trivalenčių katijonų druskas $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ ir $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Vėliau buvo nustatyta, kad jis pagamino ciklotetrafosfatus ir ilgos grandinės fosfatus. Didelį indėlį į kondensuotų fosfatų tyrimą įnešė Fleitmann ir Henneberg. Jie pagamino tirpiuosius natrio tri- ir tetra- metafosfatus $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ir $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, kaip vėliau buvo nustatyta – natrio ciklotri- ir ciklotetra- fosfatus. Iš jų jie gavo daugybę atitinkamų paprastų ir dvigubų K^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Ba^{2+} druskų. Fleitmann ir Henneberg pirmieji gavo ciklotetrafosfatą, naudodami mainų reakciją:



Iki XX a. vidurio ši reakcija buvo vienintelis patogus būdas pramoninei natrio ciklotetrafosfato gamybai.

Lindbom, labai vertindamas Fleitmann ir Henneberg darbus, juos pratęsė, pagamindamas daug naujų kondensuotų fosfatų, tame tarpe ir ciklinių. XIX a. pabaigoje mokslininkų susidomėjimas fosfatais padidėjo, atsirado daug

mokslinių darbų, siekiant juos geriau iširti ir klasifikuoti. 1880 m. išleistame žinomame veikalė „Inaugural Dissertation“ Glatzel aprašė daugiau kaip 80 kondensuotų fosfatų, kuriuos jis suskirstė į dimetafosfatus ir tetrametafosfatus. Vėliau buvo nustatyta, kad dauguma jų buvo ciklotetrafosfatai ir ilgos grandinės polifosfatai. Kondensuotų fosfatų struktūra intensyviai pradėta tirti XX a. viduryje. Tai lėmė jų sintezės ir tyrimo metodų (IR – spektroskopijos, popierinės chromatografijos, rentgeno struktūrinės analizės) vystymasis. Naujų tyrimo metodų atsiradimas ir tobulėjimas leido patikrinti anksčiau gautus rezultatus ir skatino tęsti jų tyrimą. Sudėtingas jų molekulių sandaros tyrimas palapsniui leido atsisakyti „metafosfatų“ sąvokos (ji buvo naudojama apie 150 metų). 1935 m. Levi ir Peyronel kondensuotųjų fosfatų tyrimui pirmieji pritaikė rentgenodifrakcijos metodą. Jie nustatė $Zn_2P_2O_7$ struktūrą ir patvirtino geometrinės difosfatų jonų formos labilumą. Nuo XX a. vidurio difosfatų struktūra intensyviai tiriama. Iki šiol susidomėjimas difosfatais nemažėja, ieškant vis naujų praktinio taikymo galimybių.

1.2. Fosfatų struktūros įvairovė

Visi šio metu gauti ir iširti fosfatai pagal anijono kondensacijos laipsnį skirstomi į ortofosfatus ir kondensuotus fosfatus [12].

1. Ortofosfatai (normalieji fosfatai).

Jų pagrindiniai struktūriniai vienetai yra taisyklingos formos izoliuoti vienas nuo kito PO_4 tetraedrai [10].

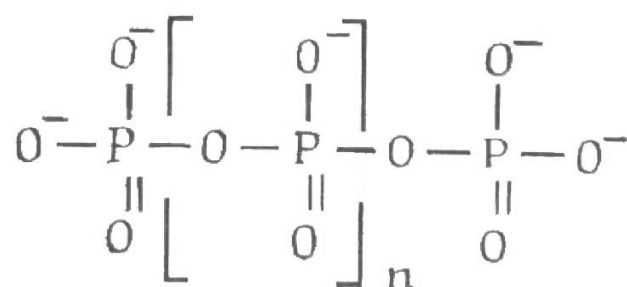
2. Kondensuotieji fosfatai.

Kondensuotais fosfatais vadinami junginiai, turintys P – O – P jungtį, susidarančią jungiantis dviem PO_4 tetraedrams. PO_4 grupė, kaip struktūrinis vienetas visuose žinomuose junginiuose, išlaiko tetraedro formą. Kaip ir silikatuose, kondensuotuose fosfatuose PO_4 tetraedrai tarpusavyje jungiasi tik viršūnėmis. Kiekvienas tetraedras gali turėti daugiausiai tris bendras viršūnes su kaimyniniais tetraedrais. Tokiu būdu gali formuotis grandinės, dvimatės ir

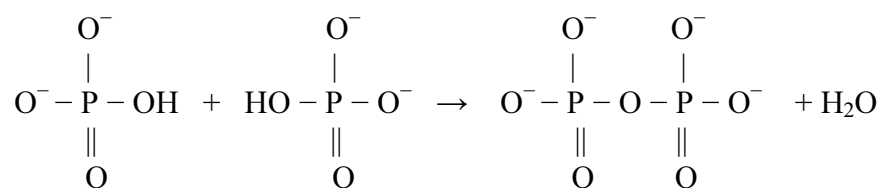
trimatės struktūros, taip pat žiedai ir karkasiniai anijonai. Pagal tetraedrų jungimosi būdą skiriamos trys homologinės kondensuotųjų fosfatų eilės:

a) Grandininiai (polifosfatai). Bendra jų anijono formulė yra $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$.

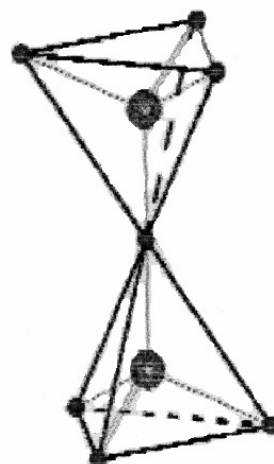
Polifosfatai sąlyginai skirstomi į trumpos grandinės fosfatus arba oligofosfatus ($n < 20$) ir ilgos grandinės arba polifosfatus. Kai $n \rightarrow \infty$, anijono formulė yra $[P_nO_{3n}]^{n-}$ [10, 11]. Kai $n < 10$ polifosfatai linę kristalizuotis. Grandinių fosfatų su tarpiniu grandinės ilgiu ($n \sim 10 - 50$) mišiniai paprastai sudaro fosfatinius stiklus.



Geriausiai ištirti *oligofosfatai* su $n = 2$ – difosfatai (pirofosfatai – senesnis ir vis dar naudojamas pavadinimas). Difosfato anijonas susidaro kaip dviejų ortofosfatų jonų kondensacijos pasekmė, kai pašalinama du neigiami krūviai ir susidaro naujas $P_2O_7^{4-}$ anijonas.

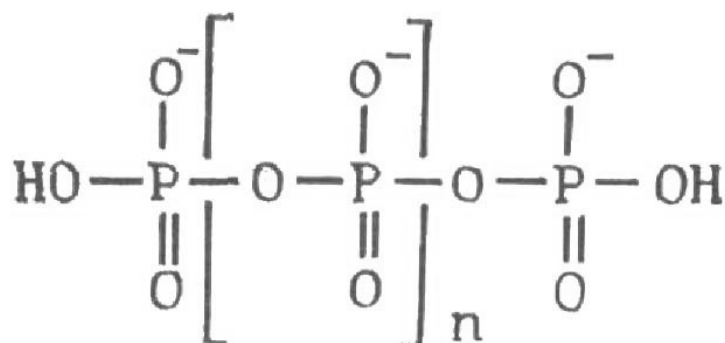


$P_2O_7^{4-}$ anijono struktūra

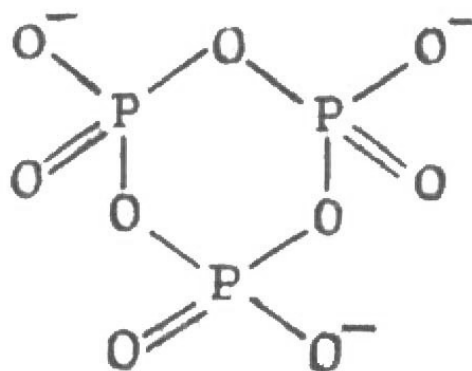


Žymiai mažiau tirti trifosfatai su $n = 3$ (kartais vis dar naudojamas senas pavadinimas – tripolifosfatai). Rentgeno struktūrinės analizės metodu gerai ištirta trifosfatų $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Zn}_2\text{HP}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{Ag}_{0,62}\text{H}_{0,38}\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{KThP}_3\text{O}_{10}$ struktūra.

Polifosfatuose grandinės dažnai baigiasi $-\text{OH}$ grupėmis:



b) Cikliniai (metafosfatai). Bendra jų anijono formulė – $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$.



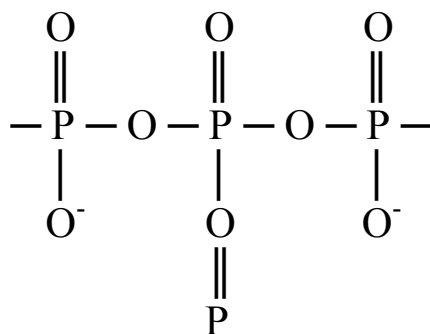
$n = 3$

Ilgą laiką cikliniai fosfatai buvo vadinami metafosfatais. Iš ciklinių fosfatų, turinčių anijono formulę $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$ žinomi junginiai, kurių n vertės 3, 4, 5, 6 ir 8 (ciklotrifosfatai, ciklotetrafosfatai, ciklopentafosfatai ir t. t.). Ištirti struktūros pokyčiai izotipinių dvigubųjų druskų CaKP_3O_9 , $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ ir $\text{CaNH}_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaNaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei $\text{Me}''\text{Me}'_4\text{P}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (kur $\text{Me}'' = \text{Mn}^{2+}$, Cu^{2+} ir Ca^{2+} , $\text{Me}' = \text{Na}^+$, K^+ , Ag^+ ir NH_4^+ , o $n = 0$ arba 4) serijose [11].

Cikliniuose difosfatuose $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ jungčių susidaryme dalyvauja ne daugiau kaip du deguonies atomai [11, 12, 13].

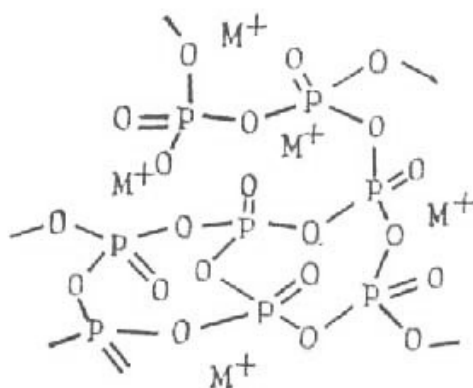
c) Šakotos struktūros fosfatai (ultrafosfatai). Juose dalis PO_4 tetraedrų jungiasi su trimis kaimyniniais tetraedrais bendrais deguonies atomais. Nešakoti ir šakoti struktūros elementai gali jungtis įvairiai, todėl rasta didelė struktūrinių

tipų įvairovė: grandinėlės, juostos, sluoksniai, erdviniai tinklai. Visų šiuo metu žinomų ultrafosfatų anijono formulė – $[P_nO_{3n-1}]^{(n-2)-}$, bet galimi ir kitokios sudėties ultrafosfatai. Kol kas nėra sisteminės ultrafosfatų nomenklatūros. Iš visų kondensuotų fosfatų ultrafosfatai mažiausiai ištirti [11, 12].

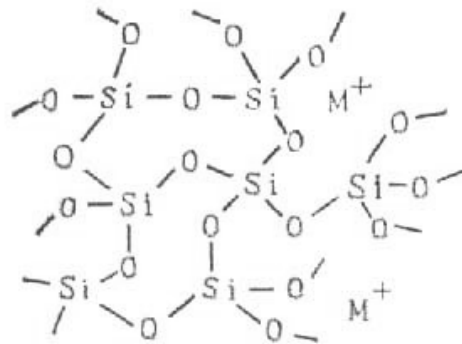


Daugiausia darbų atlikta tiriant lantanidų ultrafosfatus. Jie gaunami kaitinant 600 °C temperatūroje lantanidų oksidus su fosforo rūgštimi arba su $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, naudojant didelį fosforo turinčio komponento perteklių. Naudojant lantanidų ultrafosfatus, buvo tikėtasi žymiai pagerinti lazerio aktyviosios terpės medžiagos parametrus [14].

d) Fosfatiniai stiklai. Svarbi stiklų atmaina yra fosfatiniai stiklai. Nustatyta, kad juos sudaro įvairūs polifosfatų ir ultrafosfatų mišiniai. Kadangi jie pasižymi naudingomis išskirtinėmis savybėmis, jų gamybos būdai bei fizikinės savybės nuolat intensyviai tiriami [15, 16]. Geriausiai ištirti stiklai, turintys Na^+ , keičiant jų sudėtį nuo P_2O_5 iki $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$. Nedidelį katijono kiekį turintys fosfatiniai stiklai yra ultrafosfatai, t. y. susideda iš visiškai netvarkingai sujungtų erdvėje struktūrinių elementų, kur tuštumos užpildytos katijonais.

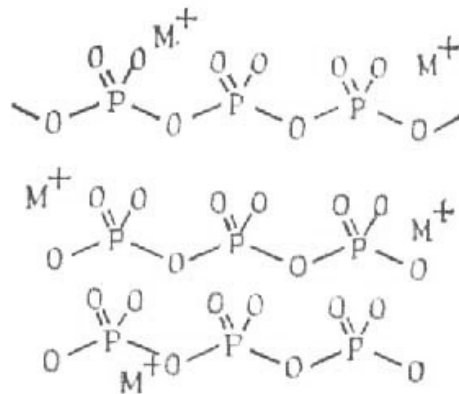


Toks tetraedrų išsidėstymas yra analogiškas trimatei silikatinių stiklų struktūrai, sudarytai iš sujungtų SiO_4 tetraedrų.

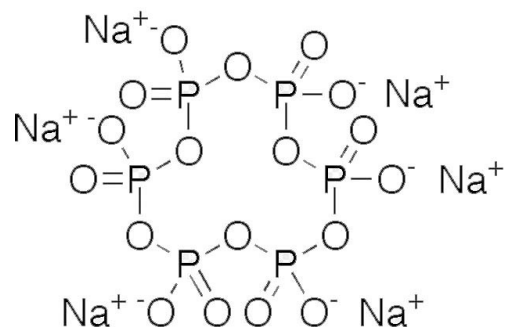


Silikatiniuose stikluose dauguma SiO_4 tetraedrų turi keturias bendras viršūnes su kaimyniniais tetraedrais, tuo tarpu fosfatiniuose stikluose PO_4 tetraedrai gali turėti daugiausia tris bendras viršūnes su kaimyniniais tetraedrais.

Didėjant katijono kiekiui, silikatinės struktūros brinksta, jų tūris padidėja, o aukštos polimerizacijos fosfatinės sistemos pradeda irti, susidaro ilgos grandinės.



Kai stiklo sudėtis artima $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, aukštos polimerizacijos fosfatinės struktūros suyra galutinai, toks stiklas žinomas kaip Gremo druska.



Toliau didinant metalo oksido kiekį, polifosfatų grandinės vis trumpėja ir vidutinis jų ilgis pasiekia oligofosfatų grandinių ilgį. Analogiškai rezultatai gauti tiriant stiklus su kitais šarminiais ir šarminių žemių metalais [17, 18].

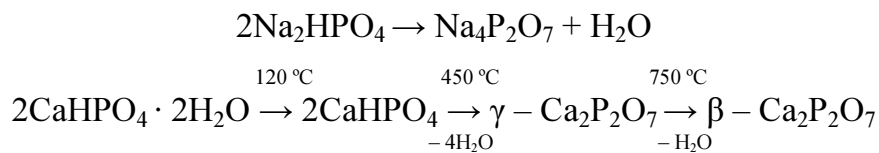
Fosfatiniai stiklai, labai gerai sugeriantys rentgeno ir γ spindulius, gauti $\text{PbO} - \text{WO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ sistemoje, o stiklai, pasižymintys puslaidininkinių savybėmis, gauti $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ sistemoje [19].

Aukštos kokybės fosfatiniai optiniai stiklai gaunami iš $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ lydalo. Labai vertinga boro turinčių fosfatinių optinių stiklų savybė – jie neaprasoja. Vanduo kondensuojasi ant tokių stiklų, sudarydamas permatomą plėvelę. Lazeriniai fosfatiniai stiklai gaunami lydant PbO , ZnO , Al_2O_3 ir Yb_2O_3 mišinius [20, 21]. Fosfatiniai stiklai naudojami gaminant emalį, matiniam glazūravimui ir stomatologijoje [22].

Žinomi du difosfatų gavimo būdai: terminiai ir cheminis nusodinimas tirpaluose („wet“). Reikia pažymėti, kad kai kurie gavimo būdai tinka gaminant tik tam tikrus fosfatus.

1.3. Terminiai metodai

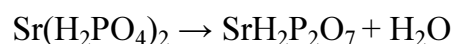
Daugumą difosfatų galima gauti **klasikiniu terminiu** metodu. Naudojant kietus monovandenilio fosfatus dehidratacijos – kondensacijos metodu galima gauti daugelį tirpiųjų šarminių metalų ir netirpiųjų šarminių žemių difosfatų, o tai pat Ag , Be , Al , Fe ir Ni druskas [12].



Daug rūgščiųjų difosfatų gaunama iš divandenilio fosfatų, pavyzdžiui, kaitinant NaH_2PO_4 :

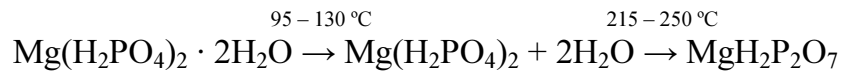


Panašiai, iš atitinkamų divandenilio ortofosfatų, gaunami kai kurie rūgštieji divalenčių katijonų difosfatai, pavyzdžiui,

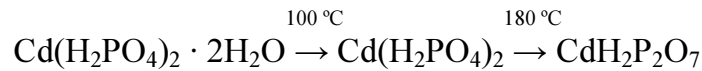


Šiuo atveju reakcija turi vykti gana žemoje temperatūroje (190 – 211 °C), kadangi, ilgiau pakaitinus arba kiek viršijus nurodytą temperatūrą, susidaro cikliniai fosfatai.

Panašiai, kaitinant $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gaunamas $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [23]:

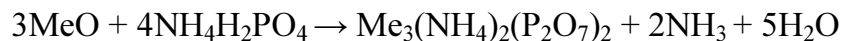
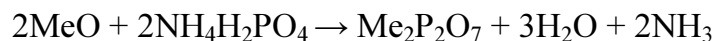


Analogiškai iš rūgščiųjų divandenilio fosfatų gaunami $\text{MnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ir $\text{CdH}_2\text{P}_2\text{O}_7$:



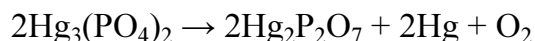
Pakėlus temperatūrą iki 200 °C (tai yra padidinus tik 20°), jau gaunamas ciklinis $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Daugiausia polivalenčių katijonų difosfatų gauta kaitinant metalų karbonatų arba oksidų mišinius su rūgščiais fosfatais [24]:

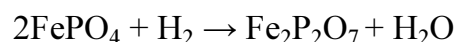


Priklausomai nuo katijono prigimties ir eksperimento sąlygų gauta daug paprastųjų dvigubųjų ir rūgščiųjų druskų. Dvivalenčių metalų oksidams reaguojant su $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ gauti divalenčių metalų Be, Mg, Cu, Zn, Mn, Co, Ni, $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ difosfatai. Vykstant reakcijai susidaro tarpiniai produktai, keliant temperatūrą paprastai didėja kondensacijos laipsnis. Be to, kaip parodė Latvijos mokslininkai, kondensacijos laipsnis labai priklauso nuo reaguojančių medžiagų santykio [25, 26]. Rūgštieji $\text{Me}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sudėties difosfatai gauti tik Co, Ni, Cd. Dvigubieji rūgštieji difosfatai $\text{Me}^{\text{II}}\text{NH}_4\text{HP}_2\text{O}_7$ žinomi tik Mg, Zn, Cd [12, 27].

Gyvsidabrio difosfatas gali būti gaunamas šildant atitinkamą fosfatą:



Geležies (II) difosfatą galima gauti redukuojant geležies (III) fosfatą:

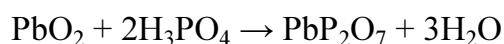


Kai kuriuos divalenčių metalų netirpius difosfatus galima gauti kaitinant atitinkamus metalų amonio fosfatus [28].

Amonio difosfatai gaunami leidžiant amoniaką į pirofosforo rūgštį, palaikant temperatūrą žemiau 10°C . Nusodinant spiritu kai 0°C ir pH 6,5 gaunamas kristalinis (NH₄)₄P₂O₇ · H₂O, o kai 25°C – bevandenė druska.

Rastos terminiais būdais gautų Me₂^{II}P₂O₇ difosfatų kelios kristalografinės modifikacijos: berilio – trys, magnio – dvi, cinko – dvi, vario – dvi ir t. t. Šis gavimo metodas patogus ir paplitęs gaunant bevandenius difosfatus. Daug divalenčių katijonų dvigubųjų druskų kietųjų tirpalų Me^I_{2-y} Me^{II}_yP₂O₇ buvo gauta kaitinant Me^I_{1-x}Me^{II}_xHPO₄ · nH₂O (kur n = 1,5 arba 3) vandenilio fosfatus, gautus chemiškai nusodinant. Nustatytos kietųjų tirpalų susidarymo ribos [29].

Vienas terminio difosfatų gavimo būdų yra „**fliuso**“ (*flux*) metodas. „Fliuso“ (dažniausiai fosforo rūgštis) perteklius maišomas su metalų druskomis ir (ar) oksidais taip, kad pakaitinus iki reikiamos temperatūros būtų gautas homogeniškas, beveik sotusis tirpalas. Reakcijos temperatūra parenkama taip, kad susidarytų norimas fosforo rūgštis polimeras, bet tai nėra paprasta, kadangi fosforo rūgštis polimerizacijos laipsnis priklauso ir nuo temperatūros, ir nuo dalyvaujančių katijonų prigimties. Mišiniui auštant iš lydalo formuojasi reakcijos produkto kristalai. Šiuo metodu gauti Si, Ge, Ti, Sn, Pb, Zr difosfatai, pvz.:

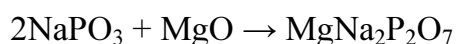


Naudojant šį metodą dažniausiai formuojasi smulkūs kristalai, bet tam tikrais atvejais galima gauti ir pakankamai stambius monokristalus, tinkamus rentgenostruktūriniam tyrimui [30].

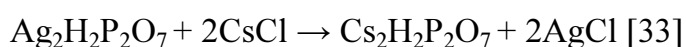
Durif ir Averbuch – Pouchot kristalinį MnHP₂O₇ gamino kaitindami 18 val. 200 °C temperatūroje MnCO₃ fosforo rūgštis pertekliuje [31]. Mandel ir kiti sprendė uždavinį, kaip paprastai, pakankamai greitai ir pigiai pagaminti Ca₂P₂O₇ · 2H₂O (podagros sukėlėjo) kristalines modifikacijas, tinkamas „in vivo“ ir „in vitro“ moksliniams tyrimams [32]. Pradžioje jie pagamino Ca₂H₂P₂O₇. Palaipsniui kaitindami fosforo rūgštį nuo 150 iki 210 °C iš sistemos pašalino vandenį, o fosforo rūgštis polimerizavosi į difosforo rūgštį. Vėliau, į lydalą įvedus Ca₂H₂PO₄ · 2H₂O, gaunamas Ca₂H₂P₂O₇ · 2H₂O.

Mokslininkai parodė, kad triklininis, monoklininis ir ortorombinis $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lengvai ir paprastai gaunami iš vandeninių $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ tirpalų.

Kai kuriuos difosfatus „fliuoso“ metodu galima gauti naudojant natrio polifosfatą – NaPO_3 . Išlydyto NaPO_3 pertekliui reaguojant su divalenčių metalų oksidais, Klement [12] gavo $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{MgP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$:



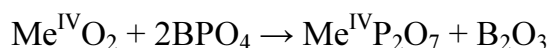
Mainų reakcija leido lengvai pagaminti kai kuriuos divandenilio difosfatus, kurių gavimas klasikiniiais metodais komplikuoatas, pavyzdžiui:



Įdomu, kad difosfatus galima gauti ir **naudojant BPO_4** . Vasovic ir Stojakovic įrodė, kad 800 – 830 °C temperatūroje mangano (III ir IV) oksidams reaguojant su BPO_4 vyksta oksidacijos – redukcijos bei kondensacijos reakcijos [34]:



Panašiai Bamberger gavo urano ir neptūnio difosfatus [35]:



Hidroterminė sintezė atliekama vandens tirpaluose (arba suspensijose) autoklavuose palaikant aukštas temperatūras (iki 500°) ir aukštą slėgį (iki 300 MPa). Hidroterminė sintezė praplečia naujų medžiagų gavimo galimybes. Šiuo būdu buvo pagamintas iki tol nežinomas $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Nusodinant vandens tirpaluose gaunami $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 6, 8$), o sintetinant aukštoje temperatūroje – $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [36, 37, 38].

1.4. Cheminis nusodinimas tirpaluose

Literatūroje aprašytus difosfatų cheminio nusodinimo metodus galima suskirstyti į heterogeninių ir homogeninių metodų grupes.

1. Heterogeninis metodas. Šiuo atveju mažai tirpi metalo oksido arba karbonato suspensija maišoma difosforo rūgšties tirpale. Šio metodo trūkumas: gaunami difosfatai dažnai būna užteršti nesureagavusiu metalo oksidu arba

karbonatu. Taip yra todėl, kad reakcijos metu susidarantis difosfatas kompaktiška plėvele ar polikristalitais padengia nesureagavusias suspensijos daleles ir dėl difuzijos apribojimų reakcijos greitis labai sulėtėja [39]. Matyt, dėl minėto trūkumo heterogeninis metodas nebuvo plačiai naudojamas.

2. **Homogeninis** metodas. Tai paprastas ir pigus būdas įvairiems mažai tirpiems polivalentinių metalų difosfatams gauti. Maišant difosforo rūgšties vienvalečių katijonų druskų tirpalus su polivalentinių metalų druskų tirpalais (dažniausiai sulfatų, nitratų arba chloridų), priklausomai nuo metalo prigimties ir eksperimento sąlygų, gaunamos paprastosios, dvigubosios, rūgščiosios ar bazinės druskos arba jų mišiniai. Kaip taisyklė – tai kristalohidratai, kurie pramonėje dažnai naudojami aukštos temperatūros difosfatų modifikacijoms gauti.

Šiuo metodu gauti difosfatai naudojami trąšų, maisto papildų ir pašarų, konservantų, katalizatorių, pjezoelektrikų, galvaninių dangų, srovės šaltinių, fluorescencinių lempų, keramikos, dantų pastų ir kitoje gamyboje, hidrometalurgijoje metalų jonų atskyrimui [24, 39, 40, 41]. Natrio, mangano ir cinko difosfatai yra efektyvūs korozijos inhibitoriai [42, 43]. Neseniai ukrainiečių mokslininkai, atlikę išsamų tyrimą, nustatė, kad kietieji tirpalai $Mn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ yra puikūs sorbentai metanolui ir heksanui [44]. Taigi difosfatai yra perspektyvūs sorbentai, valant pramoninius nutekamuosius vandenius. Todėl artimiausiu metu reikia tikėtis intensyvaus difosfatų sorbcinių savybių ir jų pramoninio taikymo galimybių tyrimo.

Pradžioje, tiriant mažai tirpių difosfatų nusodinimą, buvo naudojami cheminės analizės, elektros laidumo, lūžio rodiklio, klampumo, tankio, nuosėdų fazės tūrio, pH ir kiti metodai. Vėliau, tobulėjant instrumentiniams fizikocheminiams tyrimo metodams vis didesnę reikšmę įgavo rentgenostruktūriniai ir spektroskopiniai metodai (ypač IR ir *Raman* spektroskopijos), chromatografija ir terminė analizė.

Nuo seno difosfatų nusodinimo tyrimuose naudojamas izomolinių serijų metodas, rusiškuose šaltiniuose dažnai vadinamas Ostromyslenskio – Žobo metodu. Daugiausia darbų, naudojant šį metodą, atliko Kochanovskij, daug

metų nuosekliai tyręs cheminę sąveiką sistemose – kalio difosfatas – divalenčių ir trivalenčių metalų (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Fe, Cr) tirpiosios druskos – vanduo. Kiti autoriai priklausomybes nuo n (kur $n = |\text{P}_2\text{O}_7^{4-}| / |\text{Me}^{n+}|$) dažniausiai tyrė, nustatę norimą pastovią pradinę polivalenčio metalo druskos koncentraciją, o reikiami n buvo nustatomi naudojant apskaičiuotus difosforo rūgšties druskos kiekius. Kadangi disertaciniame darbe buvo tiriami mažai tirpių vario difosfatų susidarymo, sąveikaujant vandenyje tirposioms druskoms, dėsningumai, trumpai galima aptarti kitų autorių rezultatus, gautus tiriant analogiškas divalenčių ir trivalenčių metalų sistemas. Šios sistemos yra geriausiai ištirtos. Dažniausiai tiriant tokias sistemas naudojamas kalio difosfatas, nes yra geriausiai tirpus ir todėl leidžia dirbti plačiame koncentracijų intervale. Kiek mažiau darbų atlikta naudojant gerai tirpų amonio difosfatą, nes daug metalų jonų šarminėje terpėje sudaro gerai tirpius amoniakatus. Mažai tirpių junginių sudėtis ir jų nusėdimo ribos paprastai labai priklauso nuo eksperimento sąlygų ir polivalentinio metalo prigimties. Tirtose sistemose susidaro mažai tirpūs difosfatai. Dažniausiai tai hidratuotos paprastosios ir dvigubosios druskos. Be to, daug metalų jonų sudaro rūgščiasias druskas, o trivalenčiai – bazines.

Geriausiai, esant keturioms reaguojančių medžiagų koncentracijoms ($|\text{Mg}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,05, 0,1, 0,5, 1,5 \text{ M}$), ištirta $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sistema. Joje rasti penki mažai tirpūs junginiai: $\text{K}_2\text{MgP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [36, 45]. Reagentų koncentracijų keitimas turėjo didelę įtaką dvigubųjų druskų nusėdimo riboms. Tirpaluose su $|\text{Mg}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 1,5 \text{ M}$ dviguboji druska $\text{K}_2\text{MgP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nusėda esant $9 \geq n \geq 2,33$, o kai $1,86 \geq n \geq 1,22$, ji sudaro mišinius su kita dvigubąja druska $\text{K}_2\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Tačiau, sumažinus $|\text{Mg}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}|$ iki 0,5 M, druskos $\text{K}_2\text{MgP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nusėdimas vyksta, kai $n = 4$. Kai $3 \geq n \geq 2,33$, $\text{K}_2\text{MgP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sudaro mišinius su $\text{K}_2\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, o kai $n = 1,86$ – su $\text{K}_2\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{K}_2\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Rūgščioji dviguboji druska $\text{KHMgP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ buvo gauta sumaišius $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ tirpalus ir nustatius $\text{pH} = 2,12$ [46].

Sistema amonio difosfatas – tirpioji magnio druska – vanduo domėtasi jau gana seniai, kadangi magnio – amonio difosfatai yra vertinga mineralinė trąša. Sumaišius $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ir $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ vandens tirpalus, kai $|\text{Mg}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 1,5 \text{ M}$ ir $n = 1,22$, susidaro $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o kai $n = 0,67$, – $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [47, 48].

Daugiausia darbų skirta kalcio difosfatų gavimui ir tyrimui, kadangi buvo svarbu išaiškinti jų, kaip mineralinių trąšų, gamybos perspektyvą. Be to, buvo nustatyta, kad žmonėms $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nusėdimas sąnariuose sukelia paplitusią ligą – podagrą. Terminiais ir preparatyviniais metodais buvo pagaminta apie 30 įvairių kalcio difosfatų [32, 49, 50, 51]. Ca^{2+} jonai difosfatų sistemose elgiasi kitaip, negu Mg^{2+} jonai. Kai $|\text{Ca}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,5 \text{ M}$, o $9 \geq n \geq 3$, susidaro $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, kai $2,33 \geq n \geq 1$ – $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o kai $0,90 \geq n \geq 0,60$, formuojasi dviguboji druska $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ji priklauso labai retam difosfatų tipui, kol kas rastam tik kalciui). Paprastosios druskos kristalohidratai susidaro: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kai $0,54 \geq n \geq 0,18$, ir $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kai $0,11 \geq n \geq 0,05$. Dviguboji druska $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Me}^{\text{II}}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, būdinga magniui, kalciui nesusidaro. Pradinė reaguojančiųjų medžiagų koncentracija labai didelės įtakos dvigubųjų druskų nusėdimo riboms neturi [52].

Dvigeldžiuose moliuskuose kepenų funkciją atlieka granulės, sudarytos iš amorfinių kalcio difosfatų su sunkiųjų metalų (Cu, Zn, Cd, Mn, Fe) priemaiša [53, 54, 55]. Sunkiųjų metalų kiekis proporcingas jų kiekiui jūros vandenyje. Dėl šios savybės kaupti sunkiuosius metalus, moliuskai gali būti panaudoti kaip bioindikatoriai, tiriant vandens užterštumą [56, 57]. Masala ir kiti laboratorinėmis sąlygomis tyrė šių granuliu formavimąsi [58, 59]. Kai sistemoje nėra pašalinių metalų jonų, formuojasi dviejų skirtingos formos kristalohidratų $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mišinys. Naudojant reakcijos mišinyje mažus Zn (II) ar Mn (II) kiekius (2 – 10 mol %), nuosėdų struktūra iš esmės keičiasi: formuojasi daug didesnės sferinės rentgenoamorfinės granulės. Jos amorfinės ir tiriant elektronų difrakcijos metodu. Autoriai mano, kad susidaro mišrūs difosfatai: CaZnP_2O_7 ir CaMnP_2O_7 . Nuosėdų sorbcinės savybės labai pagerėja joms prarandant

kristališkumą. Įdomu, kad kristalinės, skaidrios, sferinės apie 0,5 mm skersmens $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ granulės buvo gautos naudojant gelio technologiją silikagelyje [60].

Žinoma daug neutraliųjų ir rūgščiųjų kalcio amonio difosfatų [61, 62, 63]. Reaguojant CaCO_3 su amonio trifosfato tirpalu susidaro tirpusis $\text{Ca}(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kuris hidrolizuojasi iki $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sumaišius šviežiai pagamintą $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ su 5M NH_4Cl tirpalu ir šildant mišinį tris paras 35 – 40°C temperatūroje, gaunamas $\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Kiti kalcio amonio difosfatai: $\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_4\text{H}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{NH}_4\text{H}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaNH}_4\text{HP}_2\text{O}_7$ gauti $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ arba $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ laikant NH_4OH arba NH_4Cl tirpaluose.

Dar labiau šarminių žemių metalų eilėje savo elgsena skiriasi Sr^{2+} ir Ba^{2+} . Sistemoje $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ susidaro tik $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sistemoje $\text{BaCl}_2 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ susidaro $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ir kintamos sudėties nestabilių dvigubųjų druskų $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{BaCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ mišinys [1, 64].

Sistemoje $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, kai $|\text{Mn}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 1,5 \text{ M}$, rasti penki mažai tirpūs junginiai: $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($19 \geq n \geq 1,22$), $\text{K}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0,74 \geq n \geq 0,6$), $\text{K}_2\text{Mn}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m = 26$, kai $n = 0,54$ ir $m = 18$, kai $n = 0,48$) ir $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($0,43 \geq n \geq 0,05$) [65].

$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ buvo gautas sumaišius MnSO_4 ir $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ tirpalus esant pH nuo 4 iki 8. Sistemoje $\text{MnCl}_2 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, kai $|\text{Mn}^{2+}| = 0,05 \text{ M}$ ir $n \geq 1$, kambario temperatūroje susidaro rentgenoamorfis $\text{MnNH}_4\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [66]. Sumaišius $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M, NH_4Cl 0,1 M ir $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M tirpalus su nedideliu kiekiu koncentruotos HCl, ir palaikius mišinį keturias paras 30°C temperatūroje, nusėda rūgščioji dviguboji druska $\text{Mn}_{0,5}\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [67].

Sistemoje $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ susidaro penki mažai tirpūs junginiai: $\text{K}_2\text{CoP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CoP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Kaip ir magnio atveju, dvigubų kobalto druskų sudėtis ir jų nusėdimo ribos labai priklauso nuo reaguojančiųjų

medžiagų koncentracijų [68, 69]. Zemcova [70], sumaišiusi $\text{NH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ir CoNO_3 tirpalų mišinius, kuriuose $|\text{Co}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 1 \text{ M}$ ir $n = 1,5$, gavo $\text{Co}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Co}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ni^{2+} jonai difosfatų sistemose elgiasi panašiai kaip Co^{2+} , bet pastebėti ir svarbūs skirtumai. Panašiai sistemai $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, kai $|\text{Ni}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,5$ ir $1,5 \text{ M}$, nusėda $\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($3 \geq n \geq 2,33$ ir $5,67 \geq n \geq 1,5$ atitinkamai). $\text{K}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ nusėda, kai $1,5 \geq n \geq 0,67$ ir $n = 1,22$, o $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, kai $0,25 \geq n \geq 0,05$ ir $0,25 \geq n \geq 0,11$. Skirtingai negu Co^{2+} sistemoje, kai $|\text{Ni}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,5 \text{ M}$ ir $n = 0,54$, papildomai nusėda $\text{K}_2\text{Ni}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, o kai $|\text{Ni}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 1,5 \text{ M} - \text{K}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 6, 7, 10$, kai $0,82 \geq n \geq 0,54$) ir $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kai ($0,54 \geq n \geq 0,33$ ir esant $n = 0,05$) [71, 72, 73].

Sistema $\text{NiSO}_4 - \text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ (kur Me – šarminis metalas, NH_4) tirta, nustačius pastovią nedidelę $|\text{Ni}^{2+}| = 0,1 \text{ M}$ koncentraciją [74]. Priklausomai nuo naudojamo difosfato kiekio, nusėda paprastoji druska $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, kai $0 < n \leq 0,5$, ir dviguboji druska $\text{Me}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kai $0,7 \leq n \leq 2$. Padidinus difosfatų perteklių iki $2 < n < 3$ susidariusios nuosėdos visiškai ištirpsta ir susidaro stabilūs tirpalai. Tokia sąveika būdinga daugumai šarminių metalų ir amonio druskų. Išimtį sudaro tik sistema su ličio sulfatu, kur nuosėdos ištirpsta ne iki galo, be to, nusėda kitokios sudėties dviguboji druska: $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Reikia pažymėti, kad difosfatų sistemose kietųjų fazių sudėtis ir tirpumas priklauso ne tik nuo sąveikaujančių jonų koncentracijų, bet ir nuo pH. Deja, tokių tyrimų atlikta nedaug. Lavrov ir kiti tyrė pH įtaką sistemoje $\text{NiSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ esant pastoviai nedidelei pradinei nikelio koncentracijai – $0,1 \text{ M}$ ir pastoviems $n = 0,5$ ir $1,5$, pH – $1 - 13$ [75]. Eksperimentiniai duomenys parodė, kad, kai $n = 0,5$, sistemoje susidaro tik paprastosios nikelio druskos: $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kai $2,4 < \text{pH} < 5,6$, ir $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, kai $5,6 < \text{pH} < 8$. Nustatyta, kad mažiausia liekamoji Ni^{2+} koncentracija tirpale ($0,27 \text{ mmol/l}$) pasiekama, kai $\text{pH} = 7,7$. Šarminėje terpėje, padidinus pH iki $7,8 - 8$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ tirpumas nežymiai padidėja, kas aiškinama Ni^{2+} kompleksinių junginių

susidarymu. Toliau šarminant tirpalą, $8 < \text{pH} \leq 13$ intervale, susidaro koloidinės, sunkiai filtruojamos, kintamos sudėties nuosėdos. Jeigu, kai $n = 0,5$, sistemoje nusėda tik paprastosios nikelio druskos kristalohidratai, tai, padidinus n iki 1,5 šie junginiai nebesusidaro. Tirtoje $\text{pH} = 1 - 13$ srityje rastos trys dvigubosios druskos: $\text{K}_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kai $1,7 < \text{pH} < 2,1$, $\text{KNiHP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kai $2,33 < \text{pH} < 2,85$ ir $\text{K}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kai $5,2 < \text{pH} < 8,6$. Taigi, minėtoje pH srityje rasti anksčiau neaprašyti rūgštieji difosfatai $\text{K}_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{KNiHP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jų tirpumas gana didelis ir labai priklauso nuo reakcijos mišinio pH . Mažiausiai tirpus yra nikelio difosfatas $\text{K}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: minimali $[\text{Ni}^{2+}] = 0,15 \text{ mmol/l}$ rasta nustačius $\text{pH} = 5,26$.

Neabejotina, kad difosfatų formavimosi procesas yra sudėtingas. Tirdamas Mg^{2+} , Co^{2+} ir Ni^{2+} difosfatų formavimąsi, Kochanovskij pastebėjo, kad dažnai, sumaišius pradinius tirpalus, esant tam tikriems n ir $[\text{Me}^{2+}]$, susidaro pirminės didelio tūrio, koloidinės ar gelio pavidalo nuosėdos, kurios visai ištirpsta, o vėliau, vėl susidaro [36, 68, 71, 72]. Didinant kalio difosfato koncentraciją, pradžioje susidarančių nuosėdų tirpumas padidėja, o pakartotinai susidarančių nuosėdų formavimosi greitis sumažėja. Dažniau pirminės nuosėdos neištirpsta, tai yra nusėdimo, tirpimo ir pakartotinio nusėdimo procesai vyksta tuo pačiu metu. Pakartotinai nusėdantys junginiai paprastai yra smulkiakristaliai. Jų kristalitai dažnai jungiasi tarpusavyje, sudarydami purias nuosėdas. Pradžioje susidarę kristalohidratai dažnai būna metastabilūs, o galutinių termodinamiškai stabilių junginių susidarymas – labai lėtas.

Detaliai tiriant junginių, susidarančių sistemoje $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, formavimąsi nustatyta, kad iš gelio palaipsniui formuojasi vis tvarkingesnės kietosios fazės. Formuojantis Ni^{2+} koordinacinei sferai, kristalohidratinis skaičius didėja nuo 6 iki 10, tačiau kristalinės gardelės parametrai beveik nekinta ir pastebėtas tik nuosėdų kristališkumo didėjimas. Galutiniam produktui $\text{K}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ susidarant iš $\text{K}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot$

10H₂O, rentgeno spindulių difrakcijos vaizdas pasikeičia iš esmės, tai liudija, kad atomai kristalinėje gardelėje persirikiuoja.

Tarpiųjų junginių susidarymas pastebėtas ir sistemoje Sr(NO₃)₂ – K₄P₂O₇ – H₂O. Pradžioje susidariusios dvigubosios bazinės druskos K₁₀Sr₇(P₂O₇)₅(OH)₄ · 16H₂O (kai 19 ≥ n ≥ 1,22) ir K₇Sr₇(P₂O₇)₅OH · 14,5H₂O, (kai 1 ≥ n ≥ 0,74) palaipsniui pereina į paprastąją druską: K₁₀Sr₇(P₂O₇)₅(OH)₄ · 16H₂O → K₇Sr₇(P₂O₇)₅OH · 14,5H₂O → Sr₂P₂O₇ · 3H₂O [1].

Savitumu pasižymi vario ir cinko difosfatų sistemos. Tirpiųjų patvariųjų kompleksų [Me^{II}(P₂O₇)₂]⁶⁻ susidarymas sąlygoja plačių homogeninių sričių (19 ≥ n ≥ 2,33) atsiradimą. Todėl šiems jonams nebūdingi mažai tirpūs Me^I₂Me^{II}(P₂O₇)₂ tipo junginiai. Varių turinčiose sistemose nenusėda dviguboji druska K₂CuP₂O₇ · xH₂O, o cinko sistemoje trihidratas K₂ZnP₂O₇ · 3H₂O susidaro tik, kai n = 1,86, o Zn²⁺ koncentracija didelė – 1,5 M [76, 77]. Kai |Cu²⁺ + P₂O₇⁴⁻| = 0,5 M ir 1,5 M, 1,86 ≥ n ≥ 0,74 intervale formuojasi K₂Cu₃(P₂O₇)₂ · 3H₂O, o esant mažesniems n (0,54 – 0,05) – Cu₂P₂O₇ · 5H₂O [76, 78].

Akbaev, tirdamas Cu₂P₂O₇ – (NH₄)₄P₂O₇ – H₂O sistemą nustatė 2,5Cu₂P₂O₇ · (NH₄)₄P₂O₇ · 17H₂O susidarymą [79]. Suleimanova ir Muchamedžanov, taikydami izomolinių serijų metodą, tyrė sistemą CuSO₄ – (NH₄)₄P₂O₇ – H₂O [80]. Jie atliko potenciometrinius, laidumo, tankio ir klampumo matavimus. Autoriai naudojo 0,05 M CuSO₄ ir (NH₄)₄P₂O₇ tirpalus, bet nenurodė n ir pH verčių. Jų nuomone, nusėda mažai tirpi rūgščioji CuNH₄HP₂O₇ · n H₂O druska. Kopilevič ir kt., abejodami jų rezultatais, atliko išsamesnį sistemos tyrimą [81]. Jie dirbo su pastovia 0,5 N CuSO₄ tirpalo koncentracija ir keitė n nuo 0,05 iki 2,5. Autoriai nustatė dviejų druskų nusėdimo ribas: Cu₂P₂O₇ · 5H₂O, kai n = 0,05 – 0,335, ir Cu₃(NH₄)₂(P₂O₇)₂ · 3H₂O, kai n = 0,67 – 1,0. Kai n = 0,5 – 0,6, nusėda šių druskų mišinys. Pigaga ir kt. [82] patvirtino Kopilevič rezultatus. Be to, jie rado, kad vyksta polimorfinis perėjimas – jau žinoma Cu₃(NH₄)₂(P₂O₇)₂ · 3H₂O forma pereina į kitą, mokslinėje literatūroje neaprašytą modifikaciją. Buvo nustatyti šio perėjimo dėsningumai. Įdomu, kad, sprendžiant iš IR spektrų ir

rentgenodifrakcijos duomenų, naujoji modifikacija anksčiau buvo gauta vykstant terminiai reakcijai: 220 – 300 °C temperatūroje CuO reaguojant su NH₄H₂PO₄ [25, 26].

Mažai tirpūs Zn²⁺ difosfatai nusėda: K₂Zn₃(P₂O₇)₂ · 2,5H₂O, kai |Zn²⁺ + P₂O₇⁴⁻| = 1,5 M, 1,5 ≥ n ≥ 0,6 intervale, o kai |Zn²⁺ + P₂O₇⁴⁻| = 0,5 M, 1,86 ≥ n ≥ 0,6 intervale. Kai n mažesni (0,48 ≥ n ≥ 0,05), nusėda Zn₂P₂O₇ · 5H₂O [77].

Sumaišius amonio difosfato ir cinko sulfato tirpalus, nustačius pH 6 – 8, gautas Zn(NH₄)₂P₂O₇ · H₂O, o kai pH 4 – 6, nusėda Zn₃(NH₄)₂(P₂O₇)₂ · 2H₂O, o esant pH 1,02 – 2,17 susidaro Zn(NH₄)₂H₄(P₂O₇)₂ · 2H₂O [83, 84, 85]. Zn(NH₄)₆(P₂O₇)₂ · 6H₂O galima gauti džiovinant 25 °C temperatūroje šlapia ZnO ir (NH₄)₃HP₂O₇ mišinį. Druska Zn₃(NH₄)₂H₄(P₂O₇)₂ · 2H₂O gauta rūgštų cinko – amonio difosfato tirpalą sumaišius su etanoliu. Gerai iširta druskos Zn(NH₄)₂(H₂P₂O₇)₂ struktūra [86, 87].

Tirpiųjų [Me^{II}(P₂O₇)₂]⁶⁻ kompleksų susidarymu pasižymi ir berilis. Tačiau kadmio, kuris kaip varis ir cinkas yra geras kompleksodaris, tirpiųjų [Me^{II}(P₂O₇)₂]⁶⁻ kompleksų nesudaro. Kai |Cd²⁺ + P₂O₇⁴⁻| = 0,5 ir 1,5 M, esant 19 ≥ n ≥ 1 nusėda K₂CdP₂O₇ · 4H₂O [88]. Be to, kadmio sistemose nusėda: K₂Cd₃(P₂O₇)₂ · 3H₂O (0,74 ≥ n ≥ 0,67, kai |Cd²⁺ + P₂O₇⁴⁻| = 1,5 M, ir 0,82 ≥ n ≥ 0,67, kai |Cd²⁺ + P₂O₇⁴⁻| = 0,5 M), K₂Cd₇(P₂O₇)₄ · 28H₂O (tik kai n = 0,54, o |Cd²⁺ + P₂O₇⁴⁻| = 0,5 M), tirpale pereinantis į K₂Cd₇(P₂O₇)₄ · 11H₂O, Cd₂P₂O₇ · 3,5H₂O (0,48 ≥ n ≥ 0,05, kai |Cd²⁺ + P₂O₇⁴⁻| = 1,5 M), ir Cd₂P₂O₇ · 3H₂O (0,38 ≥ n ≥ 0,05, kai |Cd²⁺ + P₂O₇⁴⁻| = 0,5 M).

Selivanova ir kt., tirpindami kadmio difosfatą amonio difosfato tirpale 25°C temperatūroje, gavo dvigubųjų kadmio druskų kristalohidratų: Cd(NH₄)₂P₂O₇ · H₂O ir Cd(NH₄)₂P₂O₇ · 3H₂O [89].

Iš trivalenčių metalų jonų daugiausia dėmesio skirta Cr³⁺, Fe³⁺ ir Al³⁺ difosfatų tyrimui. Jiems būdingas bazinių druskų susidarymas bei gana plačios homogeninės sritys. Plačiausią homogeninę sritį (skaidrūs tirpalai) turi chromas (III), ji nustatyta esant 19 ≥ n ≥ 1,5, kai |Cr³⁺ + P₂O₇⁴⁻| = 0,5 M [90]. Mažinant n susidaro keli mažai tirpūs junginiai. Esant 1,35 ≥ n ≥ 0,91 susidaro rentgenoamorfines K – Cr nepastovios sudėties dvigubosios druskos. Rasta,

kad, kai $n = 1,35$, jų sudėtis atitinka formulę $K_{0,90}Cr_{1,36}(OH)_{0,98}P_2O_7 \cdot 5,2H_2O$, o kai $n = 0,91$ – $K_{0,75}Cr_{1,14}(OH)_{0,17}P_2O_7 \cdot 4,7H_2O$. Taigi šių druskų baziškumas mažėja, mažėjant n . Be to, chromas sudaro paprastas bazines rentgenoamorfines druskas, kurių sudėtis palaipsniui kinta nuo $Cr_3(P_2O_7)_2 OH \cdot 13H_2O$, kai $n = 0,33$ iki $Cr_5(P_2O_7)_3(OH)_3 \cdot 22H_2O$, kai $0,18 \geq n \geq 0,11$. Taigi, šių druskų baziškumas padidėjo sumažinus n .

Geležies (III) homogeninė sritis yra daug siauresnė negu chromo (III). Leicin ir Grekov, tirdami sistemą $Fe(NO_3)_3 - Me_4P_2O_7 - H_2O$ (kur $Me = Na, K$), nustatė, kad, kai $n < 2$, susidaro dvi hidratuotos, mažai tirpios druskos: $MeFeP_2O_7 \cdot xH_2O$ ir $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot xH_2O$ [91]. Kochanovskij, tikėdamasis ir kitų difosfatų susidarymo, atliko sistemos $K_4P_2O_7 - Fe(NO_3)_3 - H_2O$ tyrimą platesnėse koncentracijū ir n srityse ir nustatė, kad esant $4 \geq n \geq 2,64$, kai $|Fe^{3+} + P_2O_7^{4-}| = 0,5$ M, susidaro kristalinė dviguboji bazinė druska $K_2Fe(OH)P_2O_7 \cdot 2,5H_2O$, o dar du rentgenoamorfiniai difosfatai rasti esant mažesniems n : dviguboji druska $KFeP_2O_7 \cdot 4H_2O$ nusėda, kai $n \approx 1,11$, ir bazinė druska $Fe_3(P_2O_7)_2OH \cdot 12H_2O$ – kai $0,6 \geq n \geq 0,33$ [92].

Frazier ir kt., sumaišę $FeSO_4$ ir amonio difosfato tirpalus, gavo $Fe(NH_4)_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$ ir $Fe(NH_4)_6(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$ [83].

Aliuminio druskoms tirpaluose reaguojant su šarminių metalų difosfatais susidaro dvigubos bazinės druskos, kurių sudėtis priklauso nuo šarminio metalo prigimties. Praskiestuose natrio ir kalio difosfatų tirpaluose nusėda $Me^I_3Al_2(OH)(P_2O_7)_2$ sudėties druskos [93], rubidžio ir cezio – $Me_2Al(OH)P_2O_7$ [94], o ličio dvigubų bazinių druskų nerasta [95]. Kochanovskij, tirdamas sistemą $K_4P_2O_7 - Al(NO_3)_3 - H_2O$, nustatė, kad, kai $|Al^{3+} + P_2O_7^{4-}| = 0,5$ M, esant $9 \geq n \geq 1,22$ nusėda kristalinė bazinė druska $K_2Al(OH)P_2O_7 \cdot 4H_2O$, kuriai senėjant susidaro kristalinė $K_2AlOHP_2O_7 \cdot 3H_2O$ druska. Esant mažesniems n nusėda rentgenoamorfines druskos: $KAlP_2O_7 \cdot 4H_2O$, kai $n \approx 1,11$ ir $Al_4(P_2O_7)_3 \cdot 17H_2O$, kai $0,74 \geq n \geq 0,6$ [96].

Šioje apžvalgoje aptarėme tik difosfatus, artimesnius tirtiems disertaciniame darbe. Žinomi ir kiti difosfatai, kuriuose yra organinių katijonų,

mišrių anijonų, taip pat keturvalenčių ir didesnio valentingumo katijonų difosfatai, bei difosfatai, į kurių sudėtį įeina trys katijonai [12, 97].

1.5. Struktūros tyrimas

Didžiausią indėlį tiriant difosfatų struktūrą įnešė rentgenostruktūrinė analizė. Taip pat svarbi informacija buvo gauta taikant IR ir Ramano spektroskopijos metodus. Lyginant šiais metodais gautus rezultatus dažnai tikrinamas jų patikimumas [98].

Struktūros tyrimuose difosfato jonas dažnai modeliuojamas kaip du PO_4 tetraedrai, turintys bendrą viršūnę – deguonies atomą. Jungties P – O ilgis tiltelyje P – O – P kaip taisyklė šiek tiek didesnis negu kraštinių PO_3 grupių. Difosfato jonams būdingas tam tikras labilumas: P– O – P kampo dydis bei PO_4 tetraedrų erdvinis tarpusavio išsidėstymas priklauso nuo junginio, į kurio sudėtį jis įeina.

Pagal P – O – P kampo dydį skiriami linijinės (P – O – P kampas lygus 180°) ir nelinijinės konfigūracijos difosfatai. Linijinių difosfatų pavyzdžiai yra keturvalenčių metalų MeP_2O_7 (kubinės singonijos) difosfatai, taip pat Mg difosfato aukštos temperatūros forma. Linijinės konfigūracijos difosfatų IR spektruose nėra $\nu_s\text{P} - \text{O} - \text{P}$ juostų, be to, galinių PO_3 grupių P – O jungtis charakterizuoja tik viena įtempties juosta. Jų skaičius didėja, mažėjant P – O – P kampui. Dauguma difosfatų yra nelinijinės konfigūracijos, P – O – P kampas juose kinta nuo 123° iki 157° [11].

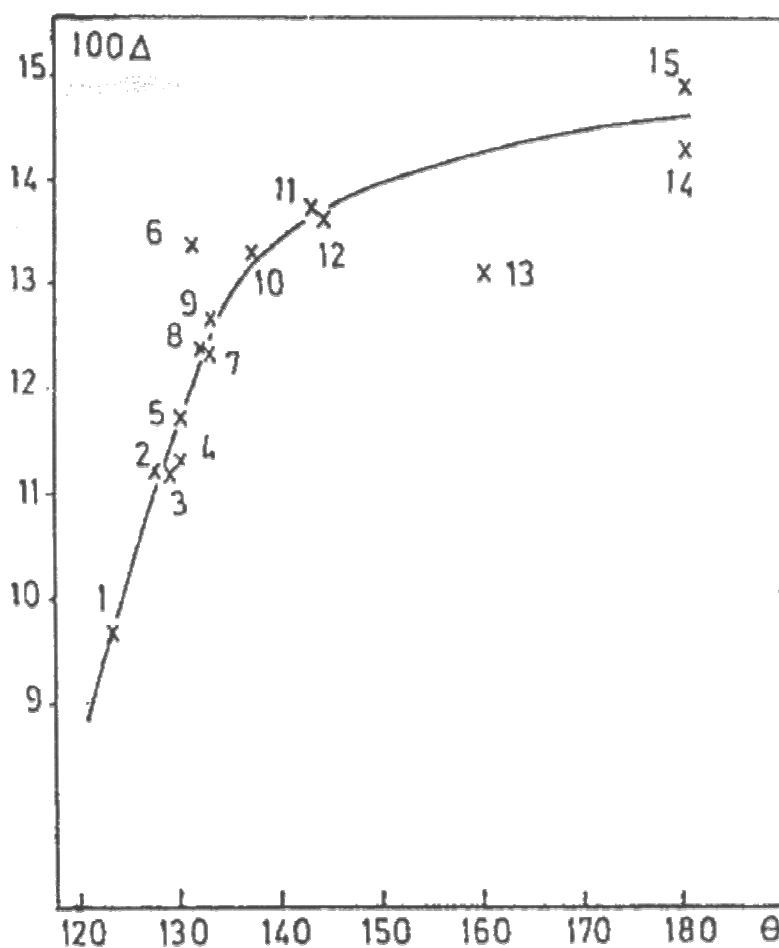
Daugybė tyrimų parodė, kad naudojant IR sugerties juostų charakteristikas galima patikimai nustatyti P – O – P kampo vertes.

Atlikęs teorinę analizę ir remdamasis savo ir kitų autorių eksperimentų rezultatais, Lazarev'as rado ryšį tarp P – O – P kampo verčių ir simetrinio bei asimetrinio ryšio įtempties dažnių [99]. Lazarev'o lygtis:

$$\Delta = (\nu_{as}\text{P} - \text{O} - \text{P} - \nu_s\text{P} - \text{O} - \text{P}) / (\nu_{as}\text{P} - \text{O} - \text{P} + \nu_s\text{P} - \text{O} - \text{P}) = f(\alpha),$$

kur $\nu_{as}\text{P} - \text{O} - \text{P}$ – asimetrinio ryšio įtempties dažnis; $\nu_s\text{P} - \text{O} - \text{P}$ – simetrinio ryšio įtempties dažnis; α – P – O – P kampas.

Lazarev'o priklausomybei paklūsta ne tik difosfatai, bet ir pirosilikatai bei pirogermanatai. Lazarev'o lygtis neleidžia nustatyti P – O – P kampo verčių, kadangi jos priklauso ne tik nuo Δ , bet ir nuo jėgos konstantos, kurią apskaičiuoti kol kas nėra galimybių. P – O – P kampo vertes galima nustatyti pasinaudojant Rulmont'o priklausomybe. Tai kreivė, rodanti, kaip 100Δ priklauso nuo P – O – P kampo verčių, kurias autoriai įvairiems difosfatams nustatė rentgenostruktūriniais metodais. Tokiu būdu gaunami rezultatai paprastai labai artimi rezultatams, gautiems naudojant rentgenostruktūrinius metodus [98, 100]. Šio būdo privalumas – tyrimas atliekamas daug paprasčiau ir greičiau.

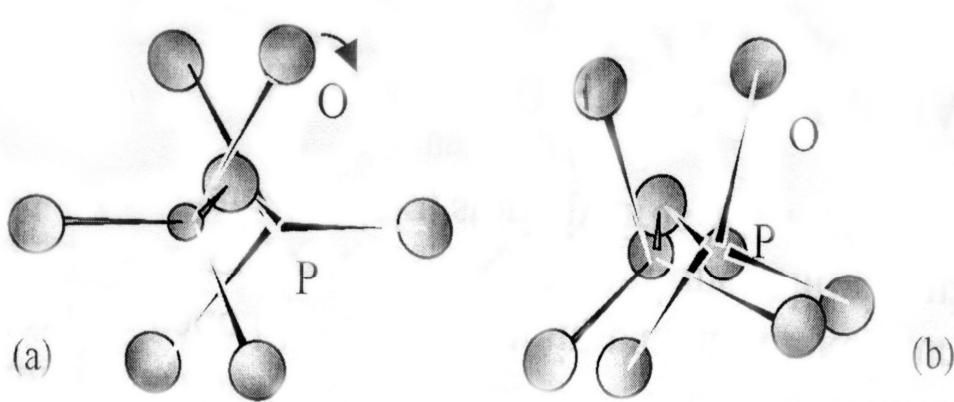


1 Pav. P – O – P kampo θ ir parametro Δ priklausomybė. 1 – KAlP_2O_7 ; 2 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 3 – $\text{K}_2\text{CdP}_2\text{O}_7$; 4 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 5 – $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 6 – $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 7 – $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 8 – NaFeP_2O_7 ; 9 – NaCrP_2O_7 ; 10 – $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 11 – $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 12 – $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 13 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 14 – $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 15 – $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [98].

Sarr ir Diop rado deformacinių δ P – O – P svyravimų ir šio kampo verčių tiesinę priklausomybę [101].

Tačiau šiuo paprastu P – O – P kampo nustatymo būdu nepasinaudojo nė vienas autorius, turbūt todėl, kad nesitikėta gauti patikimų rezultatų, nes δ P – O – P verčių mažėjimas, didėjant P – O – P kampui, pernelyg mažas.

Pagal PO_4 tetraedrų tarpusavio išsidėstymą erdvėje skiriami „cis“ (*eclipsed*) ir „trans“ (*staggered*) izomerai bei įvairios tarpinės būsenos. Atrodo, teisus Durif, kuris teigia, kad grynai „cis“ ir „trans“ izomerai egzistuoja tik labai retais atvejais, todėl difosfatų apibūdinimui geriau naudoti P – P atstumų bei P – O – P kampų dydžius [12].



2 Pav. P_2O_7 izomerai: a) trans (*staggered*); b) cis (*eclipsed*).

1.6. Nusėdų formavimasis tirpaluose

Nusodinimas – tai vieno ar kelių komponentų kietųjų nusėdų išskyrimas iš dujų (garų), tirpalų ar lydalu. Tirpaluose kietoji fazė pradeda susidaryti, kai sistema iš pradinės stabilios būsenos pereina į nestabilią, dažniausiai tada, kai medžiagos koncentracija tirpale viršija tos medžiagos tirpumą, t. y. tirpalai yra persotinti. Nusėdas galima gauti mažinant temperatūrą, išgarinus tirpiklį, keičiant pH, tirpiklio sudėtį (išsūdyimas). Medžiagoms tirpaluose nusodinti ypač dažnai naudojami cheminiai reagentai – nusodintojai, kurie sąveikaudami su išskiriamais elementais sudaro mažai tirpius junginius. Reikia prisiminti, kad nusodinant medžiagas, dažnai kartu su

jomis nusėda ir tirpiosios priemaišos (sąsėdis). Nusodinant medžiagas vandeniniuose tirpaluose didelės dispersijos nuosėdoms prieš atskyrimą dažnai leidžiama „subręsti“ (t. y. nuosėdos laikomos tirpiklyje, kartais šildant). Dėl to sumažėja sąsėdis, labai pagerėja nuosėdų struktūra. Gautas nuosėdas palikus pagrindiniame tirpale, jos keičiasi, šis procesas vadinamas nuosėdų „senėjimu“. Smulkiausi kristalitai tirpsta, nes jų tirpumas didesnis negu didesnių kristalų tirpumas. Taigi smulkesni kristalai ištirpsta, o stambesni padidėja. Vyksta nuosėdų rekristalizacija ir kristalai stambėja, formuojasi taisyklingesni, turintys mažiau defektų, švaresni kristalai.

Nauja fazė prasideda atsiradus gemalams (kristalizacijos centrams). Jie formuojasi chaotiškai judant ir susidaužiant jonams. Tam tikrose tirpalo vietose atsiranda ir išyra jonų agregatai. Pirminių kristalų susidarymas ir jungimasis į didesnius (agregacija), turinčius dešimtis, šimtus molekulių, medžiagos nusėdimo dar nesukelia. Vėliau pirminiai kristalai arba jų agregatai sudaro dar didesnes stambias daleles ir vyksta jų nusėdimas. Šis procesas gali vykti dvejopai, susidarant kristalinėms ar amorfinėms nuosėdoms. Pirmuoju atveju, papildomai naudojant nusodintoją, naujų kristalizacijos centrų ar agregatų nesudaro. Tirpalas kurį laiką lieka persotintas. Palaipsniui medžiaga išsiskiria ant anksčiau susidariusių gemalų, formuojasi kristalinės nuosėdos, nusodinimas tokiu būdu vyksta esant pakankamai geram nuosėdų tirpumui. Jis gali būti padidintas šildant arba naudojant tam tikrus reagentus, pavyzdžiui, rūgštis.

Kitaip vyksta amorfinių nuosėdų susidarymas. Šiuo atveju nusodintojo naudojimas lemia greitą didelio kiekio mažų kristalizacijos centrų atsiradimą. Nuosėdų dalelės auga ne kaupiantis ant jų paviršiaus atitinkamai medžiagai, o jungdamosi į didesnius agregatus, kurie nusėda veikiant svorio jėgai. Kitaip tariant, vyksta pirminio koloidinio tirpalo koaguliacija. Atskirų gemalų jungtys agregatuose – nestiprios, todėl jie gali vėl atsikilti, sudarydami koloidinį tirpalą. Kadangi amorfinės nuosėdos sudaro iš smulkių kristalitų, vadinti jas amorfinėmis ne visai teisinga. Kristalinės gardelės buvimas amorfinėse

nuosėdose daugeliu atvejų buvo įrodytas tiriant jas elektronų bei rentgeno spindulių difrakcijos metodais.

Santykis tarp kristalizacijos centrų susidarymo greičio ir kristaliukų augimo greičio turi didelę įtaką nuosėdų formavimuisi. Jeigu kristalizacijos centrų formavimosi greitis yra didelis, o kristaliukų augimas – lėtas, susidaro smulkios nuosėdos. Priešingu atveju, jei gemalų susidarymo greitis mažas, o kristalai auga greitai, formuojasi stambiakristalės nuosėdos.

Naujos fazės susidarymo procesas gali būti homogeninis (vyksta pagrindinės fazės tūryje) ir heterogeninis (ant pašalinių kietųjų dalelių, indo sienelių ir kt.). Nauja fazė gali susidaryti tik tada, kai sistema tampa termodinamiškai nestabili. Sistemos poslinkį iš pusiausvyrinės būsenos į metastabilią parodo metastabilios pradinės fazės ($\mu_{p.f.}$) ir stabilios naujos fazės ($\mu_{n.f.}$) cheminių potencialų skirtumas ($\Delta\mu$):

$$\Delta\mu = \mu_{p.f.} - \mu_{n.f.}$$

Minėtas cheminių potencialų skirtumas, medžiagoms kristalizuojantis iš c koncentracijos tirpalo, aprašomas lygtimi:

$$\Delta\mu = RT \ln c/c_0,$$

čia R – universalioji dujų konstanta,

T – absoliuti temperatūra,

c_0 – medžiagos tirpumas kristalizacijos temperatūroje,

c/c_0 – tirpalo persotinimas.

Naujos fazės susidarymo termodinamikos pagrindus sukūrė Gibbson 1876–1878 m. ir Folmer 1939 m. Susidarant gemalams sistema pereina į termodinamiškai stabilesnę būseną. Homogeniškai formuojantis r spindulio gemalo sferai, kai slėgis ir temperatūra yra pastovūs, laisvosios Gibbs energijos pokytis (ΔG) išreiškiamas lygtimi:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - m\Delta\mu = 4\pi r^2 \gamma - 4\pi r^3 \Delta\mu / 3V_m,$$

kur γ – laisvoji paviršiaus energija (paviršiaus įtempimas),

m – naujos fazės dalelių kiekis, moliais,

V_m – molinis tūris.

Zeldovič, Frenkel, Beker ir kt. sukūrė nuosėdų formavimosi kinetinę teoriją. Esant mažam $\Delta\mu$, sistemoje atsiranda pusiausvyrinis gemalų pasiskirstymas pagal dydį $f_0(r)$, kuris yra aprašomas Bolcmano pasiskirstymo funkcija:

$$f_0(r) = N_1 \cdot e^{-\Delta G(r)/kT},$$

čia N_1 – skaičius vietų, kuriose gali pradėti formuotis gemalai.

Kai $\Delta\mu$ mažas ir W_k (W_k – darbas pagal Gibbs) didelis, tikimybė susidaryti kritiniams gemalams – labai maža. Esant pakankamai dideliame $\Delta\mu$ ir mažam W_k , kritinių gemalų susidarymas yra tikėtinas, o prisijungus vienai ar kelioms molekulėms, augimas tampa negrįžtamu procesu [102, 103, 104].

Nusodinimo metodai cheminėje technologijoje taikomi labai plačiai. Labai svarbu gauti nuosėdas su geromis technologinėmis savybėmis: kristalines ir lengvai filtruojamas, greitai nusodinamas, užimančias mažą tūrį ir kt. Kai tirpalų persotinimas didelis, tirpale formuojasi daugybė kristalizacijos centrų, nuosėdos susidaro labai greitai ir labai smulkios – amorfinės. Amorfinių nuosėdų susidarymas apsunkina darbą su jomis [105, 106].

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1. Reagentai, tirpalų paruošimas

Kalio difosfatas ($K_4P_2O_7$) buvo firmos „Riedel – De Haën“ gamybos extra pure kvalifikacijos. Kiti darbui naudoti reagentai buvo gaminti Rusijoje: vario sulfatas ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), amonio difosfatas ($(NH_4)_4P_2O_7$), sieros rūgštis (H_2SO_4), natrio šarmas (NaOH), kalio šarmas, kalio sulfatas (K_2SO_4), amonio sulfatas ($(NH_4)_2SO_4$) (grynumas – švarus analizei, arba chemiškai švarus). Darbiniai tirpalai ruošti distiliuotame vandenyje. Visi naudoti pagrindiniai tirpalai – $CuSO_4$, $(NH_4)_4P_2O_7$, $K_4P_2O_7$ buvo ruošiami 1 M ir skiedžiami iki 0,05 – 0,5 M.

2.2. Nusodinimo eksperimentai

Tiriant sistemas $CuSO_4 - K_4P_2O_7 - H_2O$ ir $CuSO_4 - (NH_4)_4P_2O_7 - H_2O$ kambario temperatūroje $CuSO_4$ ir $K_4P_2O_7$ (arba $(NH_4)_4P_2O_7$) darbiniai tirpalai buvo vienu metu supilami į stiklinę ir maišomi magnetine maišykle. Sumaišius tirpalus, pH buvo nustatomas naudojant koncentruotą ir praskiestą (1 M ir 0,1 M) H_2SO_4 . Kadangi 2 – 3 valandų laikotarpiu buvo pastebėtas nedidelis pH didėjimas, reakcijos mišinio pH buvo koreguojamas kas 20 min. įlašinant reikiamą kiekį 0,1 M H_2SO_4 . Eksperimento metu reakcijos mišinys buvo nuolat maišomas. Po tam tikros sąveikos trukmės dalis reakcijos mišinio buvo filtruojama naudojant vandens siurbliū ir Biuchnerio piltuvą. Filtratai buvo konservuojami rūgštinant koncentruota HCl iki pH 1 – 2 ir sandariai uždaromi. Nuosėdos buvo kruopščiai plaunamos distiliuotu vandeniu. Jų rentgenogramos ir IR spektrai buvo užrašomi praėjus ne daugiau kaip vienai valandai po jų plovimo. Nuosėdos cheminei analizei buvo džiovinamos ore iki pastovaus svorio.

2.3. Eksperimentinių tyrimų metodika

2.3.1. Kolorimetrinis difosfatų nustatymas

Kadangi atominės absorbcijos spektroskopijos metodu atlikti fosfatų kiekybinę analizę neįmanoma, buvo pasirinktas kolorimetrinis analizės metodas. Rūgščioje terpėje fosfatų jonams reaguojant su molibdatu, susidaro geltonos spalvos heteropolirūgštis $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$. Redukavus heteropolirūgštį Sn (II), gaunamas mėlynos spalvos fosforo ir molibdeno kompleksinis junginys, jo spalvos intensyvumas tiesiogiai proporcingas fosforo jonų koncentracijai.

Dirbome pagal Chemijos instituto vyr. m. d. Rimos Tarozaitės patobulintą metodiką, leidžiančią gauti gerai atsikartojančius, patikimus rezultatus [108].

Reagentai:

$(NH_4)_2MoO_4$ tirpalas gautas ištirpinus 50 g $(NH_4)_2MoO_4$ 0,5 l distiliuoto vandens;

H_2SO_4 skiesta santykiu 1:1;

$SnCl_2$ tirpalas gautas 0,09 g $SnCl_2$ ištirpinus 25 ml distiliuoto H_2O ir įlašinus porą lašų koncentruotos HCl. Šis tirpalas gaminamas prieš atliekant analizę.

Pagrindinis standartinis tirpalas paruoštas 0,02197 g KH_2PO_4 ištirpinus 100 ml vandens. Šio tirpalo 1 ml yra 0,05 mg fosforo. Standartinis darbinis tirpalas ruošiamas skiedžiant 10 ml pagrindinio standartinio tirpalo iki 100 ml (1 ml yra 0,005 mg fosforo).

Prieš atliekant analizę, $(NH_4)_2MoO_4$ tirpalas santykiu 1 : 3 sumaišomas su praskiesta H_2SO_4 .

Kalibruojanti kreivė: Į 50 ml matavimo kolbas pilama po 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 ml standartinio darbinio tirpalo ir skiedžiama iki brūkšnio distiliuotu vandeniu. Į kiekvieną tirpalą pilamas 1 ml $(NH_4)_2MoO_4$ ir H_2SO_4 mišinio, po to įlašinami 3 lašai $SnCl_2$ tirpalo, tirpalai skiedžiami distiliuotu vandeniu matavimo kolbose iki 50 ml. Standartiniai tirpalai nusidažo įvairaus intensyvumo mėlyna spalva. Lyginamasis tirpalas yra distiliuotas vanduo su reagentais.

Šviesos absorbcija matuojama fotoelektrokolorimetru ФЭК – 56 M, naudojant raudoną šviesos filtrą ($\lambda = 597 \pm 10$ nm) 3,0 cm ilgio kiuvetėse. Braižomas absorbcijos intensyvumo priklausomybės nuo fosforo koncentracijos grafikas.

Mėginio analizė: tiriamojo tirpalo analizė atliekama analogiškai, tik vietoj standartinio darbinio tirpalo į 50 ml matavimo kolbutę pilamas tiriamasis tirpalas, prieš tai atlikus difosfato jonų hidrolizę, kadangi difosfato jonai spalvotų heteropolirūgščių nesudaro. Tiriamasis tirpalas (5 ml) buvo maišomas su 2 ml koncentruotos H_2SO_4 santykiu 1 : 1 ir šildomas $\sim 90^\circ$ temperatūroje 30 min. Ataušęs tirpalas buvo praskiestas distiliuotu vandeniu 25 ml matavimo kolbutėje iki matavimo brūkšnio.

Fosforo koncentracija apskaičiuojama pagal kalibruojančios kreivės tiesinę lygtį.

2.3.2. Kolorimetrinis amonio nustatymas [109]

Amonio jonui šarminėje terpėje reaguojant su kalio tetrajodomerkuratu (Neslerio reagentu), susidaro geltonai rudos spalvos gyvsidabrio amonio jodidas.

Reagentai:

Amonio chloridas (NH_4Cl);

NaOH tirpalas, gautas 80 g NaOH ištirpinus 250 ml beamoniakio vandens (bidistiliato).

Neslerio reagentas (K_2HgJ_4) ruošiamas ištirpinus 50 g gyvsidabrio jodido (HgJ_2) ir 35 g kalio jodido (KJ) nedideliame kiekyje beamoniakio vandens ir sumaišius su natrio šarmo tirpalu. Gautas mišinys praskiedžiamas bidistiliatu iki 500 ml. Tirpalas paliekamas nusistovėti mažiausiai 4 valandas. Analizei naudojamas tik skaidrus tirpalas.

Segneto druskos ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) tirpalas ruošiamas 125 g Segneto druskos sutrinant grūstuvėlyje, šildant ištirpinama beamoniakiame vandenyje, praskiedžiama iki 500 ml, įpilama 2 ml Neslerio reagento ir paliekama nusistovėti parą.

Pagrindiniam standartiniam tirpalui paruošti beamoniakiame vandenyje ištirpinama 0,9547 g švaraus NH_4Cl , išdžiovinto 100°C temperatūroje ir praskiedžiama iki 250 ml. Šio tirpalo 1 ml yra 1 mg $\text{NH}_4 - \text{N}$. Standartinis darbinis tirpalas gaunamas 5 ml pagrindinio standartinio tirpalo praskiedžiant beamoniakiu vandeniu iki 500 ml. Šio tirpalo 1 ml yra 0,01 mg $\text{NH}_4 - \text{N}$.

Kalibruojanti kreivė: Į 50 ml matavimo kolbas pilama po 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 ml standartinio darbinio tirpalo ir praskiedžiama iki brūkšnio bidistiliuotu vandeniu. Į kiekvieną tirpalą įpilama 1 ml Segneto druskos tirpalo, gerai išmaišius, pilama 1 ml Neslerio reagento ir vėl sumaišoma. Palyginamuoju tirpalu naudojamas beamoniakis vanduo su reagentais.

Šviesos absorbcija išmatuojama fotoelektrokolorimetru naudojant mėlyną šviesos filtrą ($\lambda = 400 \pm 5 \text{ nm}$) 3,0 cm ilgio kiuvetėse. Braižomas absorbcijos intensyvumo priklausomybės nuo amonio jonų koncentracijos grafikas.

Mėginio analizė: analizuojamo tirpalo analizė atliekama analogiškai, tik vietoj standartinio darbinio tirpalo į 50 ml matavimo kolbutę įpilame žinomą tūrį tiriamojo tirpalo.

Amonio jonų koncentracija apskaičiuojama pagal kalibruojančios kreivės tiesinę lygtį.

2.3.3. pH matavimai

Tirpalų pH buvo matuojamas universaliuoju jonometru ЭВ – 74 (Baltarusija), kurio indikatoriniu elektrodu pH matavimui ir pH – metriniam titravimui naudotas – stiklo elektrodas ЭСЛ – 43 – 07 (Baltarusija), o lyginamuoju Ag/AgCl elektrodas, užpildytas sočiuoju KCl tirpalu. pH – metro kalibravimui naudoti standartiniai buferiniai tirpalai, kurie buvo parenkami pagal tai, kokioje pH srityje buvo atliekami matavimai. Darbe naudoti šie tirpalai: kalio ftalato (0,05 M $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$), pH 4,01, dinatrio tetraborato (0,01 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), pH 9,18, kalio divandenilio fosfato (0,025 M KH_2PO_4) ir dinatrio vandenilio fosfato (0,025 M Na_2HPO_4), pH 6,86.

2.3.4. IR – spektrometrija

Nuosėdos analizei buvo gerai praplautos distiliuotu vandeniu ir išdžiovintos kambario temperatūroje. FTIR spektrams gauti buvo mechaniškai formuojamos KBr tabletės, kuriose analizuojamos medžiagos kiekis – $\approx 0,001\%$. Taip paruošti pavyzdžiai analizuoti naudojant „Hartman & Braun“ spektrometrą. Infraraudonųjų spindulių (IR) spektrų registravimui buvo parinktas išskyrimas – 4 cm^{-1} , skleidimų skaičius – 7, skleidimo ribos – $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ ir $2000 - 400\text{ cm}^{-1}$. Spektrometru buvo registruojamas absorbcijos intensyvumas. Charakteringi svyravimų dažniai, būdingi vandens garams ir CO_2 buvo eliminuoti programiškai, prieš tai užrašius gryno KBr IR spektrą. FTIR spektrometro valdymui ir duomenų apdorojimui buvo naudota kompiuterinė programa „Win Bomen easy“.

2.3.5. Rentgenofazinė analizė

Kristalinių fazių sudėtis nuosėdose buvo nustatoma rentgeno spindulių difraktometru DRON – 2, naudojant Cu K_α ($U = 30\text{ kV}$, $I = 25\text{ mA}$, $\lambda = 1,5405\text{ \AA}$) spinduliuotę. Difraktogramos užrašytos 2θ kampų $5 - 45^\circ$ srityje. Rentgeno spindulių detektorius judėjo pastoviu ($\Delta 2\theta = 0,05^\circ$) žingsniu. Impulsų kaupimo trukmė – $5 - 8\text{ s}$. Gautos difraktogramos šifruotos naudojant PDF kartoteką. Difraktogramoms analizuoti naudota ir EVA 8002 (1996 – 2001) programinė įranga.

Tyrimą atliko Chemijos instituto m. d. Vidas Pakštas.

2.2.6. Atominė absorbcinė spektroskopija (AAS)

Kalio ir vario AAS analizė buvo atliekama atominiu absorbcijos spektrofotometru „Perkin Elmer 603“ (JAV). Tuščiavidurės katodinės lempos panaudotos kaip šviesos šaltinis („Intensitron“ JAV). Kiekvienam elementui naudojamas atskiras šviesos šaltinis, skleidžiantis tik tam elementui sužadinti reikalingo ilgio bangą: variui – $324,9\text{ nm}$, kaliui – $383,6\text{ nm}$. Atomizavimui naudojama oksiduojanti liepsna – oro ir acetileno mišinys. Kalibravimui buvo ruošiami tikslios koncentracijos tirpalai, naudojant cheminio grynumo rūgštį HNO_3 . Linijinė kalibruojančios kreivės priklausomybė: variui $0 - 5\text{ mg/l}$,

kaliui – 2 mg/l. Pagrindinis Cu^{2+} tirpalas (1000 mg Cu/1) gautas ištirpinus chemiškai gryną metalinį varį chemiškai grynoje HNO_3 . Pagrindinis K^+ tirpalas (1000 mg K/1) gautas ištirpinus chemiškai gryną KCl 5 % HNO_3 .

Vienam elementui nustatyti atliekama ne mažiau kaip 15 – 20 matavimų ir iš jų skaičiuojama vidutinė vertė.

Tyrimą atliko Chemijos instituto m. d. Jūratė Vaičiūnienė.

2.4. P – O – P kampo nustatymas

Paprastosios druskos $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei dvigubųjų druskų $\text{Cu}_3\text{Kat}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Kat = K, NH_4) *Dimorfu A ir B* kampo P – O – P vertės buvo apskaičiuotos remiantis *IR* – spektrometrijos duomenimis, naudojant Lazarev'o lygtį ir Rulmont'o priklausomybę (1 pav.).

2.5. Heterogeninės reakcijos išeigos ir greičio skaičiavimas

Heterogeninės reakcijos išeiga buvo skaičiuota kaip dalyvaujančių šioje reakcijoje Cu^{2+} jonų kiekio santykis su Cu^{2+} jonų kiekiu reakcijos mišinyje. Pagal heterogeninės reakcijos lygtį vienas išsiskyręs H^+ jonas atitinka tris reakcijoje dalyvaujančius Cu^{2+} jonus.

Heterogeninės reakcijos išeigos $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje skaičiuotos dviem būdais:

1. Pasibaigus heterogeninei reakcijai, standartizuotu (0,3 N) KOH tirpalu gražinant pradinį pH ir tokiu būdu nustatant reakcijos metu išsiskyrusių H^+ jonų koncentraciją.
2. Sumavus standartizuoto KOH tirpalo kiekius, sunaudotus nustatant heterogeninės reakcijos greitį.

Sistemoje $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ išeigos buvo nustatomos pasibaigus heterogeninei reakcijai. Reakcijos mišinys buvo filtruotas, reakcijos metu išsiskyrusių H^+ jonų koncentracija žinomame filtrato tūryje buvo nustatyta standartizuotu NaOH tirpalu (0,21 N) gražinant pradinį pH.

Heterogeninės reakcijos greitis $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje buvo nustatomas kas valanda standartizuotu KOH tirpalu grąžinant pradinį pH.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Naujas kalio – vario difosfatas – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dimorfinė druska

Šiame darbe tirdami $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sistemą pastebėjome, kad žinoma dviguboji druska $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pereina į naują mokslinėje literatūroje neaprašytą junginį. Anksčiau tirdami mažai tirpių junginių susidarymą sistemoje $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, Pigaga ir kiti [82] pastebėjo, kad vyksta polimorfinis perėjimas – žinoma dviguboji druska $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pereina į kitą, mokslinėje literatūroje neaprašytą modifikaciją. Panašūs procesai galimi ir kitose difosfatų sistemose [51, 107].

Mažai tirpių junginių formavimosi mechanizmo tyrimas būtų neįmanomas be naujo junginio sudėties ir struktūros tyrimo, kurį mes ir atlikome.

Naujo junginio cheminei sudėčiai nustatyti atrinkome keturis mėginius sausų nuosėdų, nusodintų skirtingomis sąlygomis. Jų difraktogramose buvo matomos tik naujo junginio smailės. Analizės rezultatai rodo, kad visuose keturiuose mėginiuose naujo junginio formulė gerai atitinka $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 lentelė).

1 lentelė. Moliniai Cu, K, P_2O_7 ir H_2O (skaičiuotas kaip likutis) santykiai nuosėdose, nustatyti AAS ir cheminės analizės metodais.

| Nusodinimo sąlygos | | | | Cu : K : P_2O_7 : H_2O |
|--------------------|-----------------------|----------|------------------------|---|
| pH | Cu^{2+} , M | <i>n</i> | Maišymo trukmė (paros) | |
| 4,0 | 0,05 | 1,0 | 30 | 1,00 : 0,68 : 0,67 : 1,03 |
| 5,0 | 0,05 | 1,0 | 15 | 1,00 : 0,68 : 0,66 : 1,00 |
| 5,5 | 0,05 | 1,0 | 10 | 1,00 : 0,67 : 0,68 : 1,02 |
| 5,0 | 0,05 | 1,5 | 10 | 1,00 : 0,66 : 0,67 : 0,99 |

Tai reiškia, kad junginys $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pasižymi polimorfizmu, tai yra tos pačios cheminės sudėties medžiaga turi kelias kristalines struktūras.

Pirma, mokslinėje literatūroje aprašyta modifikacija šiame darbe bus vadinama *Dimorfu A*, kita neaprašyta – *Dimorfu B*.

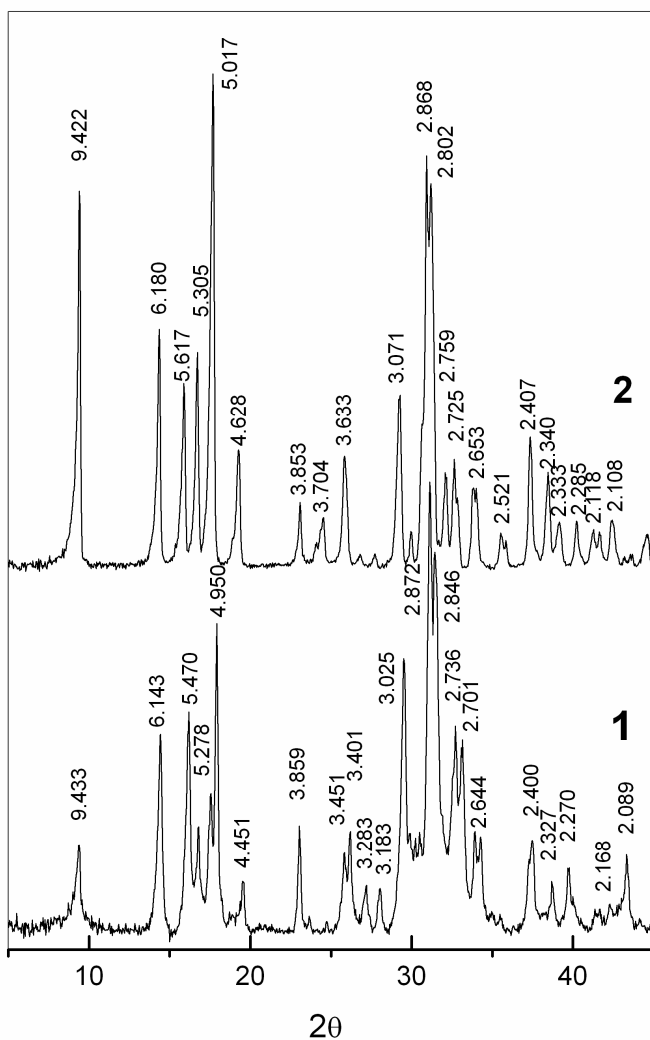
Rentgeno spindulių difrakcijos duomenys, pateikti 2 lentelėje, rodo, kad naujo junginio *Dimorfo B*, kaip ir *Dimorfo A*, kristalinės gardelės tipas – monoklininis.

2 lentelė. $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfu A* ir *B* ir $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfo B* [82] rentgeno spindulių difrakcijos duomenys.

| $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | | | | $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | |
|---|------------------|-------------------|------------------|--|------------------|
| <i>Dimorfas A</i> | | <i>Dimorfas B</i> | | <i>Dimorfas B</i> | |
| d, Å | I/I ₀ | d, Å | I/I ₀ | d, Å | I/I ₀ |
| 8,808 | 100 | 9,433 | 18 | 9,422 | 32 |
| 6,01 | 3 | 6,143 | 44 | 6,180 | 76 |
| 5,372 | 19 | 5,47 | 51 | 5,617 | 43 |
| | | 5,278 | 27 | 5,305 | 36 |
| | | 5,053 | 35 | 5,017 | 100 |
| 4,797 | 24 | 4,95 | 73 | | |
| 4,517 | 3 | 4,541 | 14 | 4,628 | 30 |
| 4,338 | 6 | | | | |
| 3,897 | 2 | 3,859 | 23 | 3,853 | 7 |
| 3,808 | 5 | 3,76 | 3 | 3,704 | 3 |
| 3,752 | 5 | | | | |
| 3,621 | 1 | 3,595 | 2 | 3,633 | 7 |
| 3,426 | 48 | 3,451 | 17 | 3,444 | 19 |
| | | 3,401 | 22 | 3,343 | 2 |
| 3,212 | 55 | 3,283 | 10 | 3,233 | 5 |
| 3,088 | 4 | 3,183 | 10 | | |
| 3,031 | 46 | 3,025 | 61 | 3,071 | 47 |
| | | 2,981 | 23 | 2,983 | 5 |
| | | 2,955 | 22 | 2,923 | 8 |
| 2,901 | 18 | 2,932 | 23 | 2,891 | 51 |
| | | 2,872 | 100 | 2,868 | 48 |
| 2,84 | 2 | 2,846 | 86 | 2,802 | 26 |
| 2,808 | 10 | | | | |
| 2,783 | 15 | | | | |
| 2,746 | 24 | 2,736 | 47 | 2,759 | 11 |
| 2,69 | 20 | 2,701 | 43 | 2,725 | 7 |
| | | 2,644 | 23 | 2,653 | 11 |
| 2,614 | 3 | 2,617 | 21 | 2,637 | 11 |
| 2,582 | 4 | 2,566 | 5 | 2,534 | 5 |

| | | | | | |
|-------|----|-------|----|-------|----|
| 2,539 | 25 | 2,529 | 4 | 2,503 | 2 |
| 2,455 | 8 | 2,475 | 1 | | |
| 2,4 | 10 | 2,4 | 19 | 2,407 | 18 |
| 2,28 | 2 | | | 2,340 | 16 |
| 2,257 | 9 | 2,327 | 10 | 2,311 | 8 |
| 2,243 | 10 | 2,27 | 13 | 2,242 | 3 |
| 2,23 | 13 | 2,184 | 5 | 2,199 | 4 |
| 2,18 | 4 | 2,168 | 5 | 2,171 | 3 |

Naujas dvigubosios druskos *Dimorfus B* kalio difosfato sistemoje susidaro daug vėliau negu amonio difosfato sistemoje.



3 pav. Difosfatų difraktogramos: 1 – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfus B*), 2 – $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfus B*).

Įdomu tai, kad $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfų B* difraktogramos labai panašios (3 pav.): abi medžiagos neabejotinai priklauso tai pačiai erdvinei grupei, tarplokštuminiai atstumai (d) mažai skiriasi, labiau skiriasi difrakcijos smailių intensyvumų santykiai. Jų IR spektrai taip pat labai panašūs. Tai rodo, kad šiuose junginiuose difosfato jonų energetinė būseną labai panaši.

Polimorfinio perėjimo trukmė (τ) – tai laikas, reikalingas *Dimorfo B* susidarymui reakcijos mišinyje. Mes jį nustatėme

kaip laiką nuo sąveikos pradžios, iki laiko, kai difraktogramose matome abiejų dvigubųjų druskų *Dimorfu A ir B* (arba paprastosios druskos $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir *Dimorfo B*) smailes. Rezultatų atsikartojimas yra vidutinis, bet tendencijos aiškios.

Dimorfo B susidarymo procesas buvo tiriamas atsižvelgiant į pH ir n vertes (3 lentelė). Tiriant šias priklausomybes buvo atlikti 2 – 6 eksperimentai.

3 lentelė. Polimorfinio perėjimo trukmės (τ) priklausomybė nuo pH ir n , kai $|\text{Cu}^{2+}| = 0,05 \text{ M}$.

| pH | n | τ , paros |
|-----|------|---------------------------------|
| 4,0 | 1,0 | 14 – 18, 17 – 24, 22 – 27 |
| 5,0 | 1,0 | 5, 6, 6 – 7, 7, 9 – 10, 11 – 13 |
| 5,5 | 1,0 | 3, 4 – 5, 6 – 7 |
| 6,0 | 1,0 | 50 – 65, 80 – 110 |
| 6,7 | 1,0 | >150, >150 |
| 5,0 | 1,25 | 4, 4, 5, 7 |
| 5,0 | 1,5 | 3, 4, 4, 5 |
| 5,0 | 1,75 | 1, 1, 2, 2 |

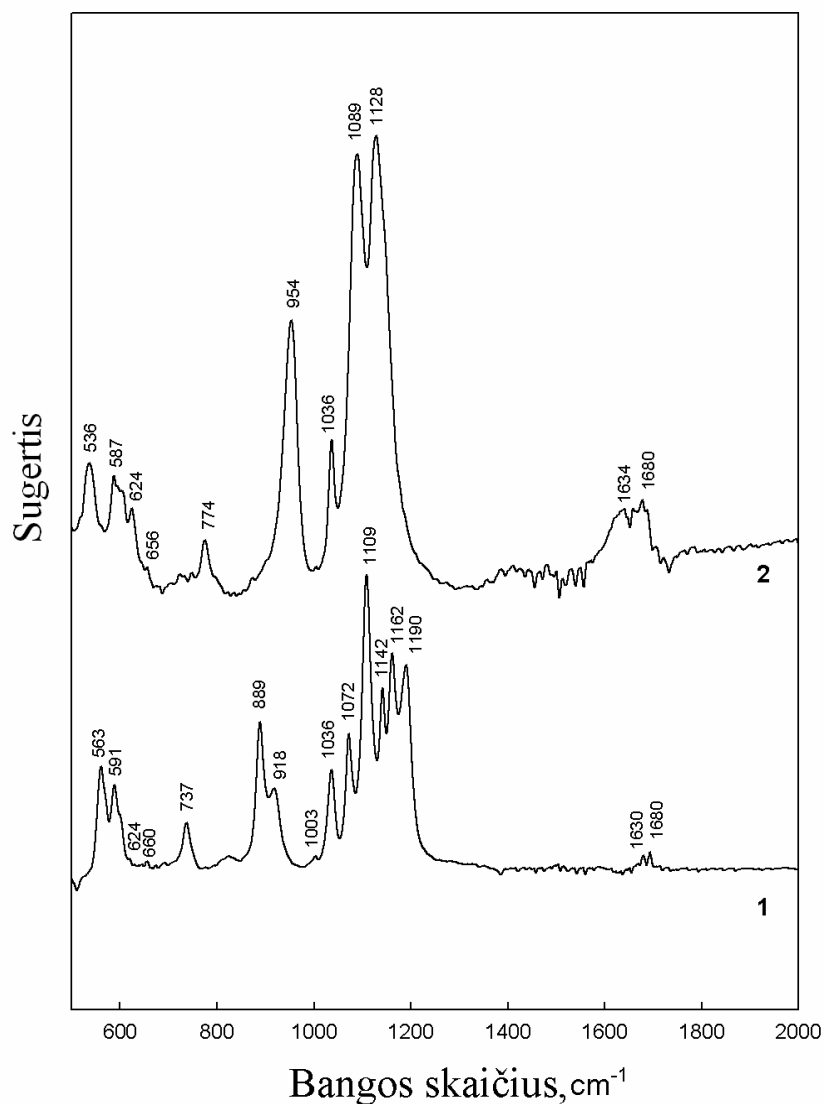
Mėginiai buvo imami ir filtruojami kiekvieną dieną, nuosėdos kruopščiai plaunamos distiliuotu vandeniu ir užrašomos jų difraktogramos. Jeigu eksperimentas truko daugiau kaip 30 parų, mėginiai buvo imami kas 5 paros. Ištyrę perėjimo trukmės priklausomybę nuo pH, esant pastoviam $n = 1$ (3 lentelė), matome, kad perėjimo trukmė mažiausia, kai $\text{pH} = 5,5$. Padidinus pH iki 6, perėjimo trukmė išauga beveik dešimteriopai (iki ~ 80 parų). Mažinant pH iki 5 ir 4 perėjimo trukmė labai padidėja: maždaug dvigubai ir keturgubai atitinkamai (iki ~ 8 ir ~ 20 parų). Nuosekliai didinant n nuo 1 iki 1,75 (esant pastoviai $|\text{Cu}^{2+}| = 0,05 \text{ M}$ ir $\text{pH} = 5$), perėjimo trukmė mažėja, *Dimorfas B* sistemoje atsiranda vis greičiau. Aišku, kad laisvų difosfato jonų

(pagrindinė difosfato jono forma tirpale – $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$) koncentracijos didėjimas tirpale greitina polimorfinio perėjimo procesą. Vidutiniškas rezultatų atsikartojimas rodo, kad perėjimui turi įtakos kai kurie nekontroliuojami arba atsitiktiniai veiksniai.

Lygindami *Dimorfo A* ir *Dimorfo B* FTIR spektrus matome, kad jie labai skiriasi (4 lentelė, 4 pav.).

4 lentelė. $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfo A* ir *B*, ir $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfo B* [82] svyravimo dažniai, (cm^{-1}).

| $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | | $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Priskyrimas |
|---|-------------------|--|-------------------------------|
| <i>Dimorfas A</i> | <i>Dimorfas B</i> | <i>Dimorfas B</i> | |
| 1670 w | 1680 w | 1683 m | $\delta \text{H}_2\text{O}$ |
| 1630 w | 1634 w | | |
| | | 1440 s | δNH_4^+ |
| | | 1411 m | |
| 1190 s | 1128 s | 1127 s | νPO_3 |
| 1162 s | 1089 s | 1083 s | |
| 1142 s | 1037 m | 1034 m | |
| 1109 s | | | |
| 1072 m | | | |
| 1036 m | | | |
| 1003 w | | | |
| 918 m | 954 s | 960 s | |
| 889 s | | | $\nu_{\text{s}} \text{P-O-P}$ |
| 737 s | 774 m | 769 m | $\gamma \text{POH?}$ |
| 660 sh | 656 w | 664 w | |
| 624 w | 624 w | 607 sh | δPO_3 |
| 591 s | 587 m | 590 m | |
| 563 s | 536 m | 541 m | |



4 pav. FTIR spektrai: 1 – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas A*), 2 – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas B*).

Dimorfo A septynios juostos priskiriamos galinių PO_3 grupių P – O ryšio svyravimams: 1190, 1162, 1142, 1109, 1072, 1036, 1003 cm^{-1} . *Dimorfo B* spektre yra tik 3 atitinkamos juostos: 1128, 1089, 1036 cm^{-1} , kas rodo, kad *Dimorfo B* P – O – P kampas artimesnis 180° , palyginti su *Dimorfo A*.

Dimorfo B spektre, palyginti su *Dimorfo A* spektru, juostos, atitinkančios $\nu_{\text{as}}\text{P} - \text{O} - \text{P}$ ir $\nu_{\text{s}}\text{P} - \text{O} - \text{P}$ svyravimus, pasislenka į trumpesnių bangų pusę (954 cm^{-1} vietoj 918 ir 889 cm^{-1} ; 774 cm^{-1} vietoj 737 cm^{-1} atitinkamai).

Tai, kad IR spektruose matomi simetrinio ir asimetrinio ryšio svyravimai, rodo, kad P – O – P kampas yra $< 180^\circ$. ν_s P – O – P svyravimų nėra, kai P – O – P kampas yra 180° .

Įdomu tai, kad vario – kalio *Dimorfo A* spektre juosta, priskiriama ν_{as} P – O – P (kaip ir vario – amonio *Dimorfo A* spektre) [82], susideda iš dviejų komponentų. Tai rodo, kad *Dimorfu A* (vario – kalio ir vario – amonio) kristalinių gardelių simetrija yra žemesnė, palyginti su *Dimorfu B* simetrija, nes vario – kalio bei vario – amonio *Dimorfu B* spektruose ν_{as} P – O – P juosta yra vienkomentė.

Kadangi vario – amonio bei vario – kalio *Dimorfu B* tarpplokštuminiai atstumai ir svyravimų dažniai yra artimi, galima manyti, kad jie yra izostrukūriniai.

Vario – amonio bei vario – kalio dimorfu ir $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kampų P – O – P vertės buvo apskaičiuotos naudojant Lazarevo ir Rulmonto priklausomybes [98, 99] (5 lentelė).

5 lentelė. $\text{Cu}_3\text{Kat}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Kat = K, NH_4) ir $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kampų P – O – P vertės.

| Junginiai | 100 Δ | P – O – P kampų vertės ($^\circ$) |
|--|--------------|-------------------------------------|
| $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (<i>Dimorfas A</i>) | 10,15 | $124,5 \pm 0,6$ |
| $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (<i>Dimorfas B</i>) | 10,34 | $125,1 \pm 0,5$ |
| $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (<i>Dimorfas A</i>) | 9,87 | $123,1 \pm 0,4$ |
| $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (<i>Dimorfas B</i>) | 10,67 | $126,2 \pm 0,5$ |
| $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 10,88 | $127,1 \pm 0,6$ |

Visi kampai ženkliai skiriasi nuo 180° ir mažai keičiasi siaurame $123,1 - 127,1^\circ$ intervale. *Dimorfu B* P – O – P kampai labiau artimi 180° , palyginti

su *Dimorfu A* kampais. Įvykus polimorfiam perėjimui pastebėjome ryškų $v_{as}P - O - P$ ir $v_sP - O - P$ juostų poslinkį, tačiau $P - O - P$ kampai mažai keitėsi, kadangi skirtumas $(v_{as}P - O - P) - (v_sP - O - P)$ taip pat mažai pakito. Tai rodo, kad iš esmės pasikeitė PO_4 tetraedrų tarpusavio erdvinė orientacija.

3.2. Nuosėdų formavimosi sistemose $CuSO_4 - K_4P_2O_7 - H_2O$ ir $CuSO_4 - (NH_4)_4P_2O_7 - H_2O$ mechanizmo tyrimas

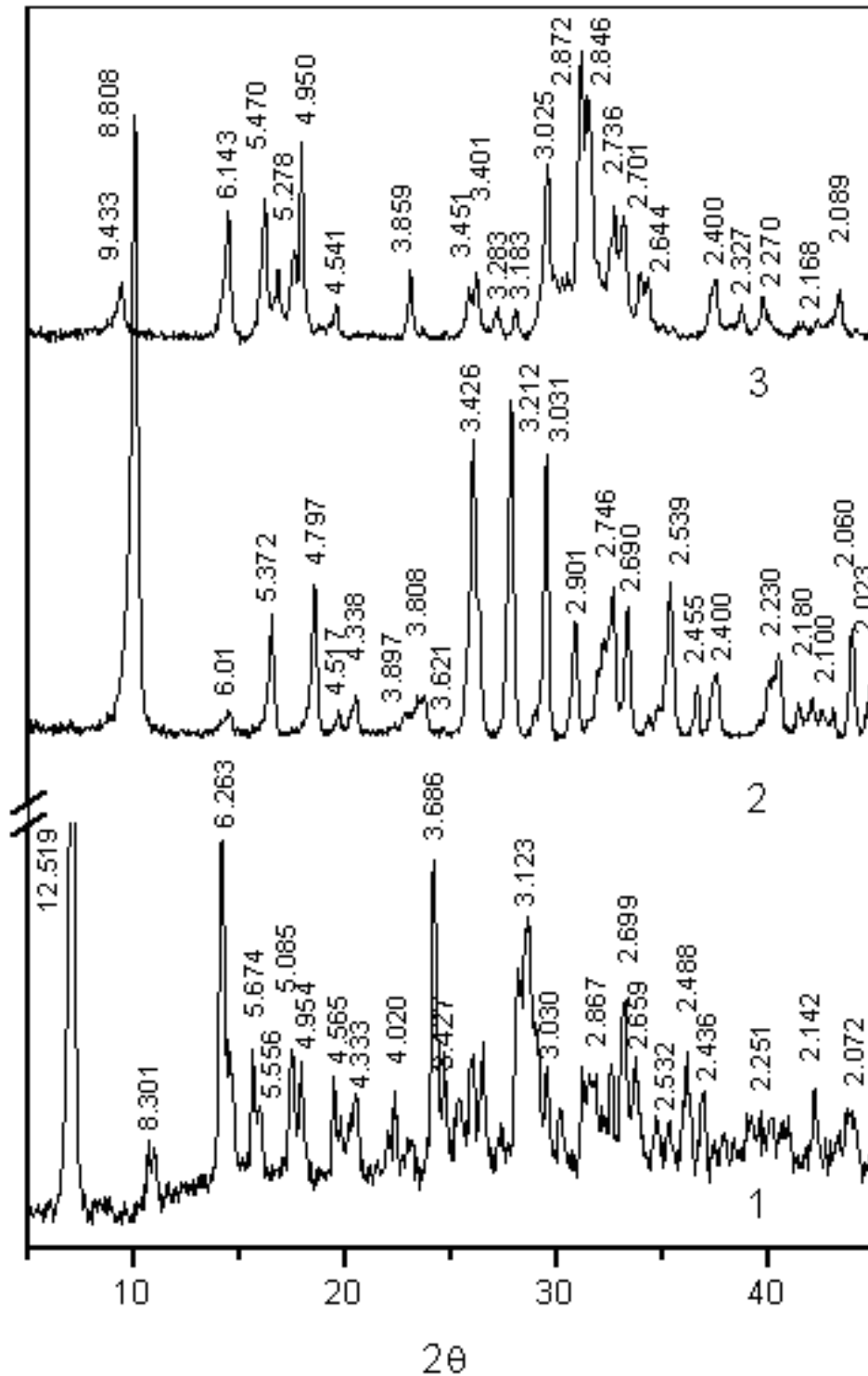
3.2.1. Nuosėdų susidarymo $CuSO_4 - K_4P_2O_7 - H_2O$ sistemoje tyrimas

3.2.1.1. pH ir $[Cu^{2+} + P_2O_7^{4-}]$, $n = 1$ įtaka nuosėdų susidarymui

Vario druskų ir vienvalečių katijonų difosfatų tirpalų sąveika ir susidarantys mažai tirpūs junginiai mokslinėje literatūroje menkai aprašyti. Siekėme nuosekliai ištirti procesus, vykstančius sumaišius $CuSO_4$ ir $K_4P_2O_7$ tirpalus, ir susidarantių mažai tirpių junginių formavimosi dėsninumus.

Kaip matyti iš literatūros apžvalgos, mažai tirpių difosfatų cheminė sudėtis priklauso nuo eksperimento sąlygų: $[Me^{n+}]$ ir $[P_2O_7^{4-}]$, n , reakcijos mišinio pH, sąveikos trukmės. Atliekant tyrimą stengėmės įvertinti jų įtaką susidarantių junginių sudėčiai, struktūrai, vykstančių reakcijų greičiams.

Pradžioje tyrėme mažai tirpių nuosėdų susidarymą, kai $[Cu^{2+} + P_2O_7^{4-}] = 0,1$ M, $n = 1$, keisdami pH 3,5 – 6,5 intervale. Mūsų tyrimas parodė, kad sistemoje $CuSO_4 - K_4P_2O_7 - H_2O$ susidaro trys mažai tirpūs junginiai: paprastoji druska $Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ ir dvi dvigubosios druskos $Cu_3K_2(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ polimorfines modifikacijos, sąlyginai pavadintos *Dimorfu A* ir *Dimorfu B*. Jų rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 5 pav.

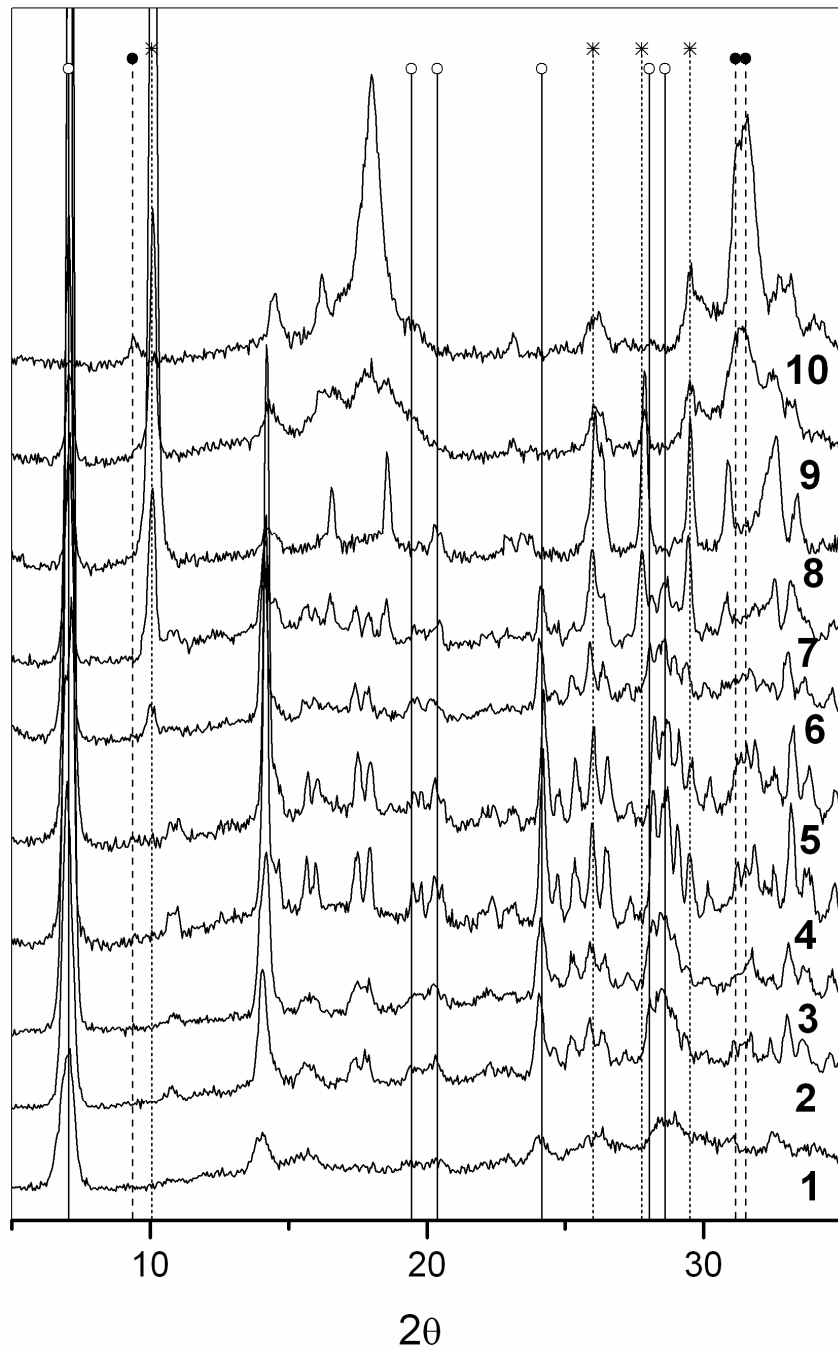


5 pav. Mažai tirpių vario difosfatų rentgeno spindulių difraktogramos: 1 – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfis A*), 3 – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfis B*).

Tyrimas parodė, kad sąveikos pradžioje susidaro koloidiniai vario difosfatų tirpalai, kurie po kelių minučių virsta didelio tūrio, geliškomis

nuosėdomis. Difraktogramos nuosėdų, gautų po 10 – 15 min. mišinio maišymo, parodė, kad nuosėdos yra dalinai amorfinės, difrakcijos smailių palyginti nedaug, jos išplitusios, difraktogramos gana panašios, identifikuoti susidariusių junginių dažniausiai nepavyko. Sąveikos pradžioje buvo matomas pastovus, nedidelis pH didėjimas. Siekiant palaikyti pastovų pH, pirmąsias 2 – 3 sąveikos valandas reakcijos mišinio pH kas 15 min. buvo koreguojamas 0,5 ir 0,1 M H₂SO₄ tirpalais. Reakcijos mišinio pH didėjimas rodo, kad sąveikos pradžioje susidarę metastabilūs junginiai pereina į patvaresnius. Reakcijos metu išsiskiria OH⁻ jonai, arba prijungiami H⁺ jonai.

Pradžioje buvo tiriamas mažai tirpių junginių susidarymas, kai $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,1 \text{ M}$, pH = 5 ir $n = 1$. Tam, kad galima būtų įvertinti rezultatų atsikartojimą, vienodomis sąlygomis buvo atlikti šeši eksperimentai. Po 1 val. maišymo gautų nuosėdų difraktogramos rodo, kad formuojasi smulkiakristalė paprastoji druska $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Tęsiant maišymą jos kristalinė struktūra tobulėja, reakcijos mišinio pH nekinta. Po tam tikro laiko reakcijos mišinio pH pradeda mažėti, tačiau difraktogramose žymesnių pokyčių nematyti (4 pav., 5 difraktograma). Ilgėjant maišymo trukmei, nuosėdų difraktogramos rodo, kad formuojasi kristalinė dviguboji druska $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfas A*. Laikui bėgant dvigubosios druskos smailių intensyvumas didėja, o paprastosios druskos – mažėja. Vėliau, kai pH nebemažėja, įvyksta perėjimas iš $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfo A* į *Dimorfo B*. Pagrindinės vieno eksperimento difraktogramos parodytos 6 paveiksle.



6 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1$ M, $n = 1$, pradinis pH = 5,0. Maišymo trukmė ir pH: 1 – 15 min., 5,0; 2 – 1 val., 5,0; 3 – 2 val., 5,0; 4 – 18 val., 5,0; 5 – 30 val., 3,75; 6 – 40 val., 3,65; 7 – 48 val., 3,50; 8 – 4 paros, 2,70; 9 – 10 parų, 2,52; 10 – 20 parų, 2,44. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, × – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfą A*), ● – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfą B*)).

Reakcijos mišinių pH pradėjo mažėti (indukcijos laikas) po 15 – 24 val., šis mažėjimas truko 90 – 130 val., perėjimas iš *Dimorfo A* į *Dimorfą B*

prasidedo po 5 – 11 parų ir tęsėsi 1 – 3 paras. Rezultatų atsikartojimas – vidutinis.

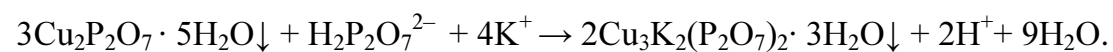
Vienos eksperimentų serijos nuosėdose buvo tiriama $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ santykio priklausomybė nuo sąveikos trukmės. Pradžioje šis santykis mažas ir mažėja, kol pH pradeda mažėti. Greičiausiai, santykio $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ sumažėjimo priežastis yra žymus paprastosios druskos kristalitų stambėjimas, sumažinantis tarp kristalitų įsiterpusio pagrindinio tirpalo, turinčio didelę K^+ jonų koncentraciją, kiekį. Papildomai šį sumažėjimą gali sukelti sąveikos pradžioje susidariusių metastabilių, K^+ turinčių, mažai tirpių druskų skilimas. Kai pH pradeda mažėti, santykis pradeda augti ir pasiekia vertę, artimą 0,(6), – tai dvigubosios druskos $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ molinis $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ santykis (6 lentelė).

6 lentelė. Reakcijos mišinių pH ir $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ nuosėdose priklausomybė nuo reakcijos mišinių maišymo trukmės, $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$.

| Pradinis pH | Sąveikos trukmė | pH | $ \text{K}^+ / \text{Cu}^{2+} $ |
|-------------|-----------------|------|-----------------------------------|
| 4.0 | 15 min. | 4.0 | 0.050 |
| | 1 val. | 4.0 | 0.0085 |
| | 20 val. | 4.00 | 0.0057 |
| | 4 paros | 4.00 | 0.0058 |
| | 7 paros | 4.00 | 0.0039 |
| | 10 paros | 4.00 | 0.0059 |
| | 12 paros | 3.82 | 0.019 |
| | 16 paros | 3.22 | 0.04 |
| | 18 paros | 3.07 | 0.13 |
| | 20 paros | 2.86 | 0.225 |
| | 22 paros | 2.65 | 0.63 |
| | 26 paros | 2.39 | 0.65 |
| | 30 parų | 2.26 | 0.67 |
| 5.0 | 15 min. | 5.0 | 0.043 |
| | 1 val. | 5.0 | 0.028 |
| | 18 val. | 5.00 | 0.025 |
| | 28 val. | 4.26 | 0.11 |
| | 30 val. | 3.75 | 0.28 |
| | 40 val. | 3.65 | 0.34 |
| | 48 val. | 3.51 | 0.39 |

| | | | |
|-----|---------|------|------|
| | 4 paros | 2.69 | 0.50 |
| | 10 parų | 2.52 | 0.64 |
| | 20 parų | 2.44 | 0.66 |
| 5.5 | 15 min. | 5.5 | 0.26 |
| | 2 val. | 5.5 | 0.17 |
| | 12 val. | 5.50 | 0.21 |
| | 18 val. | 5.38 | 0.28 |
| | 24 val. | 4.73 | 0.43 |
| | 2 paros | 4.50 | 0.50 |
| | 4 paros | 3.43 | 0.61 |
| | 5 paros | 3.06 | 0.66 |
| 6.0 | 15 min. | 6.0 | 0.15 |
| | 2 val. | 6.0 | 0.26 |
| | 4 val. | 6.00 | 0.30 |
| | 18 val. | 6.00 | 0.42 |
| | 24 val. | 5.98 | 0.63 |
| | 3 paros | 5.97 | 0.65 |
| | 10 parų | 5.96 | 0.66 |

Tirpalų pH mažėjimas ir dvigubosios druskos susidarymas rodo, kad vyksta heterogeninė reakcija



$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ yra pagrindinė difosfato jonų forma pH 2 – 6 intervale [58]. Aišku, kad ši reakcija gali vykti tik per nestabilius tarpinius junginius.

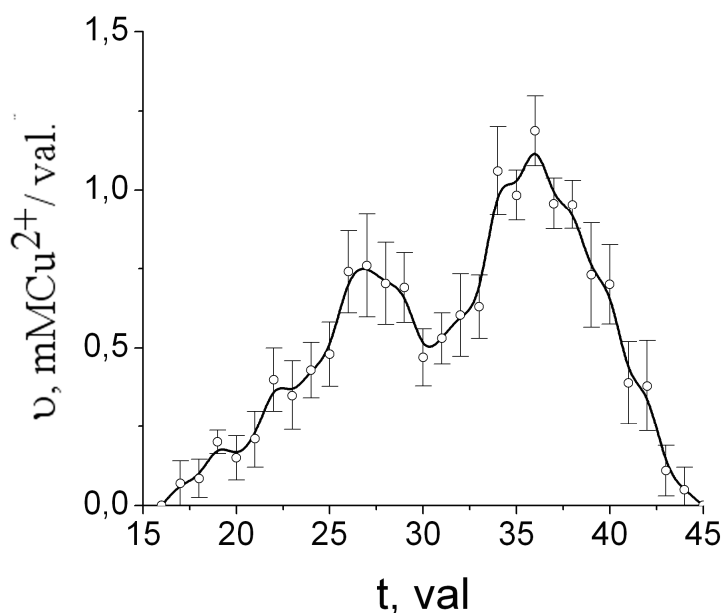
Mūsų gauti rezultatai apie dvigubosios druskos susidarymo iš paprastosios druskos reakciją yra nauji ir originalūs, mokslinėje literatūroje neaprašyti jokiai polifosfatų sistemai.

Reakcijos greitis (v) gali būti lengvai kontroliuojamas periodiškai gražinant pH vertę iki pradinės, naudojant stipraus šarmo tirpalą. Buvo naudojamas KOH (0,35 N) tirpalas, jį naudojant sistema netampa sudėtingesnė. Kadangi reakcijos greitis yra vidutinis, šarmas buvo lašinamas į tirpalą kas valandą ir tai, kaip įprasta, tęsėsi ne ilgiau kaip vieną minutę. Tiriant rezultatų atsikartojimą, vienodomis sąlygomis buvo atlikti šeši eksperimentai (7 lentelė).

7 lentelė. Heterogeninės reakcijos indukcijos laikas, trukmė ir išeiga, gauti atlikus eksperimentus vienodomis sąlygomis $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$, $\text{pH} = 5,0$.

| Indukcijos laikas, val. | Heterogeninės reakcijos trukmė, val. | Heterogeninės reakcijos išeigos, % |
|-------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 16 | 21 | 92 |
| 17 | 23 | 98 |
| 20 | 23 | 95 |
| 21 | 26 | 94 |
| 23 | 20 | 96 |
| 26 | 25 | 95 |
| 20 ± 4 | 23 ± 2 | 95 ± 2 |

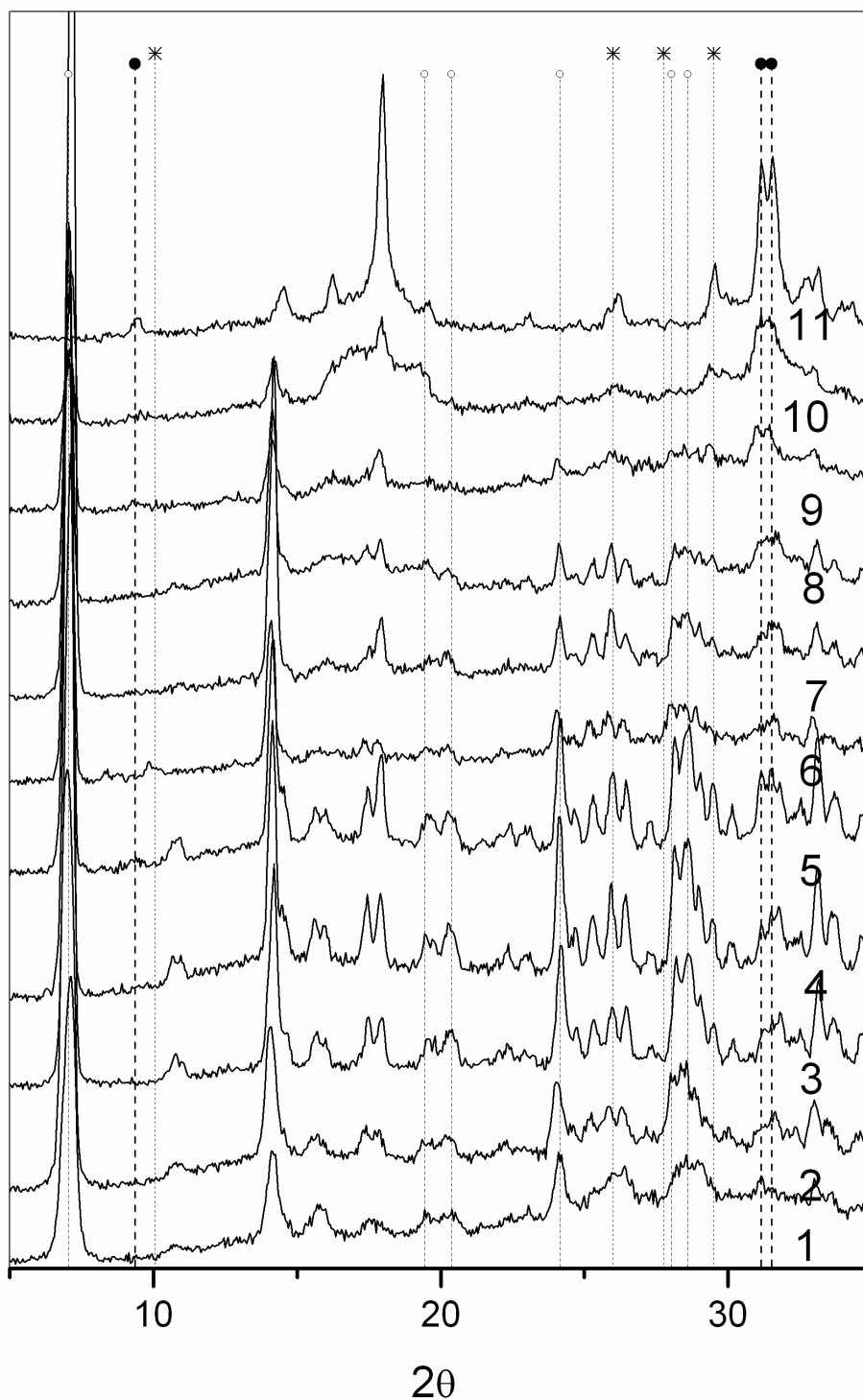
Reakcija vyksta netolygiai, ji gali netikėtai sustoti ir vėl prasidėti (7 paveiksle pateikti trijų eksperimentų rezultatai). Rezultatų atsikartojimas vidutinis.



7 pav. Heterogeninės reakcijos greičio priklausomybė nuo sąveikos trukmės, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$, $\text{pH} = 5,0$, pateikti trijų eksperimentų, atliktų vienodomis sąlygomis, rezultatai.

Heterogeninės reakcijos indukcijos laikas buvo 16 – 26 (21 ± 3) val., jo trukmė – 24 – 32 (28 ± 3) val., maksimalus greitis buvo ne didesnis kaip 1,3 – 1,7 $\text{mM Cu}^{2+}/\text{val.}$ Reakcijos išeiga – 92 – 98 (95 ± 2) %, taigi artima 100 %. Panašios vario išeigos vertės 94 – 100 (97 ± 2) % buvo gautos baigus ankstesnius eksperimentus, tai yra, pasibaigus heterogeninei reakcijai, reakcijos mišinius titruojant KOH tirpalu.

Nustačius pradinį pH 4,0 buvo atlikti trys identiški eksperimentai. Gauti rezultatai labai skyrėsi nuo ankstesnių (8 pav.).



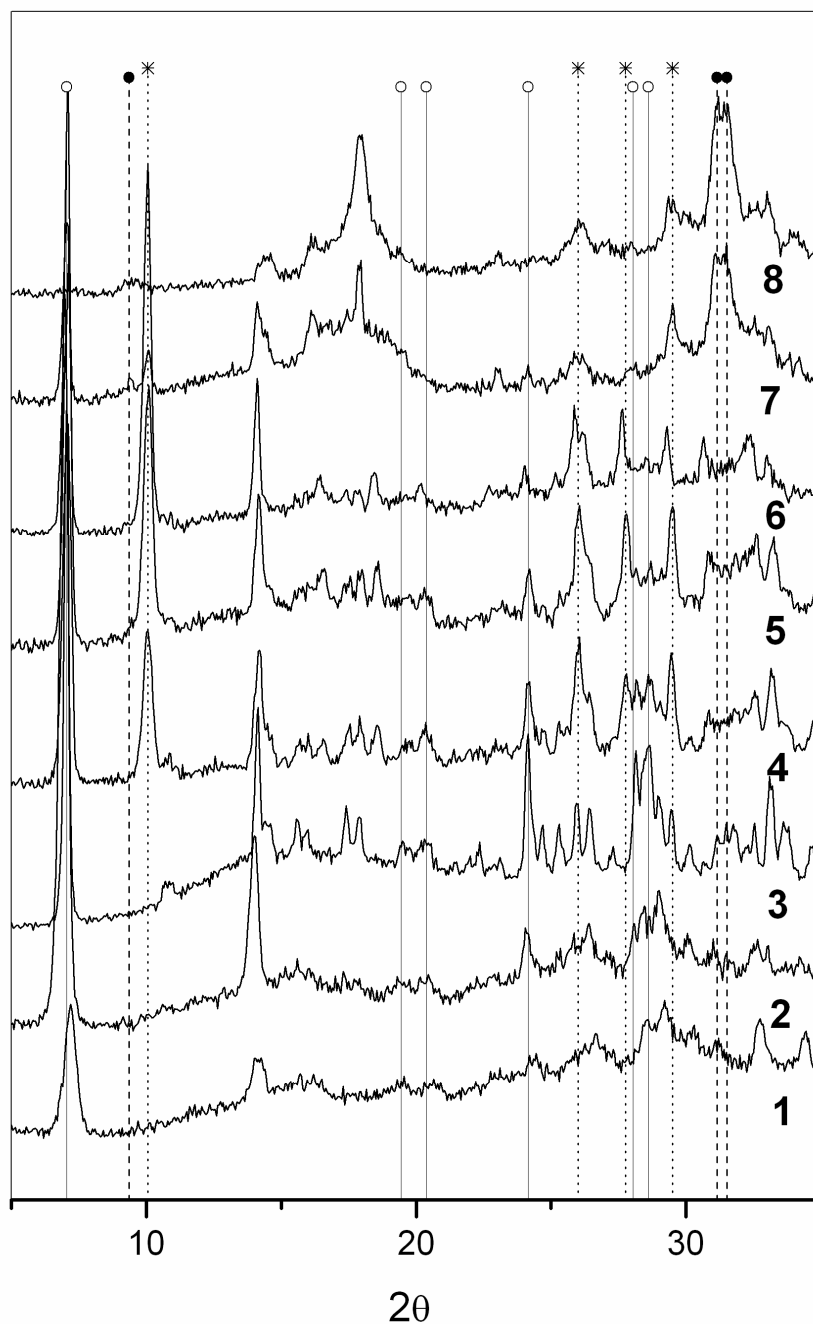
8 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1$ M, $n = 1$, pradinis pH = 4,0. Maišymo trukmė ir pH: 1 – 15 min., 4,0; 2 – 1 val., 4,0; 3 – 10 parų, 4,0; 4 – 12 parų, 3,82; 5 – 15 parų, 3,35; 6 – 16 parų, 3,22; 7 – 18 parų, 3,07; 8 – 20 parų, 2,86; 9 – 24 paros, 2,55; 10 – 26 paros, 2,39; 11 – 30 parų, 2,26. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, * – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorf A), ● – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorf B)).

Difraktogramose nuosėdų, gautų po 15 min. maišymo, jau galima matyti labai netobulos struktūros paprastosios druskos $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ smailės. Po 1 val. maišymo paprastosios druskos struktūra pagerėjo. Reakcijos mišinio pH nesikeitė 10 – 16 parų. Reakcijos mišinio pH mažėjimas (heterogeninė reakcija) prasidėjo daug vėliau nei ankstesniame tyrime, kai pradinis pH = 5,0. Panašiai, prasidėjus heterogeninei reakcijai, kuri laiką difraktogramose pasikeitimų nematyti. pH gerokai sumažėjus, nuosėdų struktūra tapo žymiai netvarkingesnė, greičiausiai dėl naujos kristalinės fazės atsiradimo. Toliau mažėjant pH, difraktogramose ryškėja ir pradeda dominuoti *Dimorfo B* smailės. Kai pH mažėjimas baigiasi, difraktogramose matomos tik *Dimorfo B* smailės.

Taigi šiuo atveju (pradinis pH = 4) difraktogramose *Dimorfo A* smailių nematyti. Matyt, kai pH mažas, *Dimorfo A* perėjimo į *Dimorfo B* greitis toks didelis, kad difraktogramose nematyti *Dimorfo A* smailių dėl per mažo jo kiekio nuosėdose. Nustatyta heterogeninės reakcijos išeiga pagal Cu^{2+} – 97, 99 ir 102 (99 ± 2) %, taigi, šiek tiek didesnė nei esant pradiniam pH = 5.

Heterogeninei reakcijai neprasidėjus, molinis $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ santykis, didinant reakcijos mišinio maišymo trukmę, palaipsniui mažėja ir yra beveik viena eile mažesnis, palyginti su ankstesniais rezultatais, kai pradinis reakcijos mišinio pH buvo 5,0. Vykstant heterogeninei reakcijai šis santykis didėja ir reakcijai pasibaigus pasiekia vertę, artimą 0,(6) (6 lentelė).

Nustačius pH = 5,5, trys eksperimentai atlikti vienodomis sąlygomis. Perėjimas iš dalinai amorfinių nuosėdų į paprastąją druską vyksta 6 – 10 val., ir yra daug letesnis, palyginti su ankstesniais eksperimentais. Heterogeninė reakcija prasideda po 14 – 20 val., taigi indukcijos laikas panašus į indukcijos laiką, nustačius pH = 5,0, panaši ir reakcijos trukmė – 80 – 120 val. Jau po 3 – 6 parų prasideda perėjimas iš *Dimorfo A* į *Dimorfo B*, jis trunka ne ilgiau kaip dvi paras. Pagrindinės vieno eksperimento difraktogramos pateiktos 7 paveiksle.



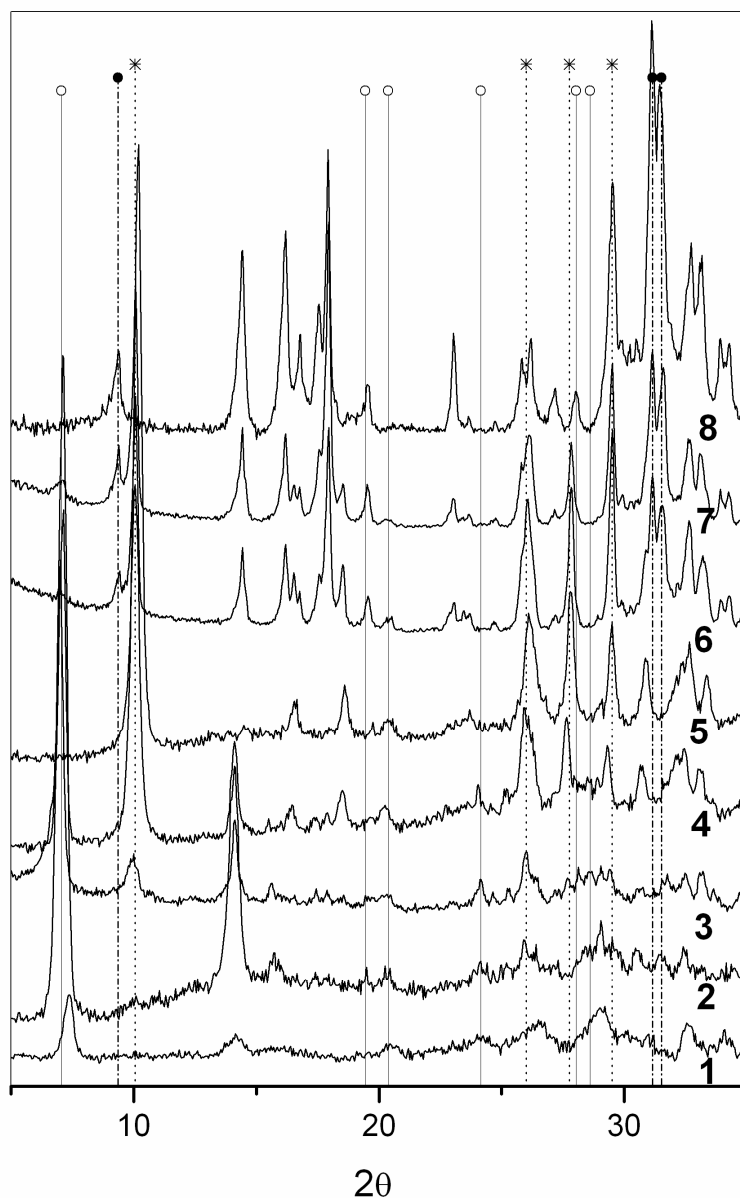
9 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1$ M, $n = 1$, pradinis pH = 5,5. Maišymo trukmė ir pH: 1 – 15 min., 5,50; 2 – 2 val., 5,50; 3 – 12 val., 5,50; 4 – 18 val., 5,38; 5 – 24 val., 4,73; 6 – 2 paros, 4,50; 7 – 3 paros, 3,45; 8 – 7 paros, 3,06. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, * – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorf A), ● – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorf B).

Heterogeninei reakcijai neprasidėjus, $[\text{K}^+] / [\text{Cu}^{2+}]$ santykis nuosėdose daug didesnis, nei nustatytas, atlikus ankstesnius eksperimentus (6 lentelė).

Heterogeninės reakcijos išeiga buvo nustatyta jai pasibaigus ir siekė tik 47, 55 ir 59 (53 ± 6) %. Gautus rezultatus galima paašškinti taip: nustačius šį pH, dalis

Cu^{2+} jonų nusėdo amorfinės dvigubosios druskos pavidalu jau sąveikos pradžioje (remiantis rentgenofazinės ir cheminės analizės rezultatais). Kadangi dalis Cu^{2+} jonų jau nusėdo, heterogeninės reakcijos išeiga maža (apie 50 %).

Nustačius maksimalius pH (6,0 ir 6,5), pH mažėjimas beveik nepastebimas. Nustačius pH = 6,0, po 15 min. ir 4 val. maišymo gautos nuosėdos buvo dalinai amorfinės (10 pav.).



10 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1$ M, $n = 1$, pradinis pH = 6,0. Maišymo trukmė ir pH: 1 – 15 min., 6,0; 2 – 4 val., 6,0; 3 – 8 val., 6,0; 4 – 18 val., 6,0; 5 – 24 val., 5,98; 6 – 50 parų, 5,96; 7 – 55 paros, 5,95; 8 – 70 parų, 5,95. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, * – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorf A), ● – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorf B).

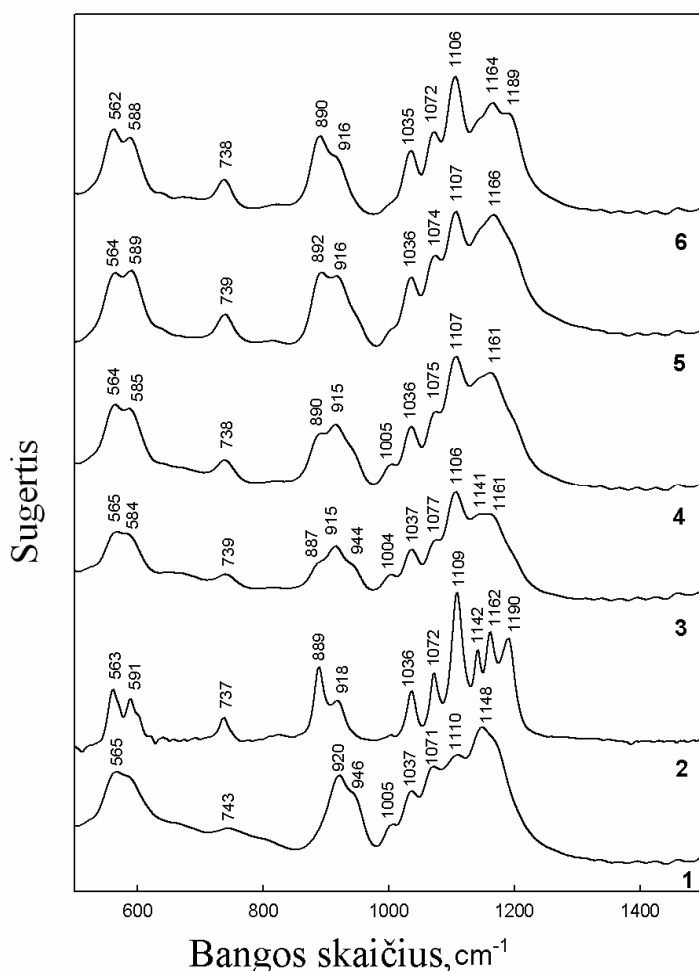
Nuosėdų, gautų po 4 val. maišymo, difraktogramų smailės buvo šiek tiek ryškesnės, tačiau nuosėdų sudėtis – neaiški. Nuosėdų, gautų po 8 val. maišymo, difraktogramos yra sudėtingos, rodo paprastosios ir dvigubosios druskos *Dimorfo A* mišinį. Po 18 val. sąveikos nuosėdų difraktogramose dominuoja *Dimorfo A* smailės, o po 24 val. – difraktogramose matyti tik *Dimorfo A* smailės. Ilgą laiką (45 ir 75 paras) buvo pastebimas tik *Dimorfo A* struktūros gerėjimas, pH sumažėjimas buvo nežymus – ~ 0,2, po to 15 ir 30 parų vyko perėjimas iš *Dimorfo A* į *Dimorfo B*.

Nuosėdų cheminė analizė parodė greitą santykio $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ augimą nuo 0,15 (po 15 min. maišymo) iki 0,63 po vienos paros maišymo ir 0,66 po 10 parų

maišymo (6 lentelė).

Nuosėdų FTIR spektrų analizės rezultatai patvirtino rentgeno spindulių difrakcijos ir cheminės analizės rezultatus (11 pav.).

Spektre nuosėdų, gautų po 15 min. sąveikos, matomas paprastosios druskos ir dvigubosios druskos (*Dimorfo A*) mišinys. Tęsiant sąveiką nuosėdų FTIR spektruose paprastosios druskos juostos silpnėja ir pradeda vyrauti dvigubosios druskos (*Dimorfo A*) juostos.



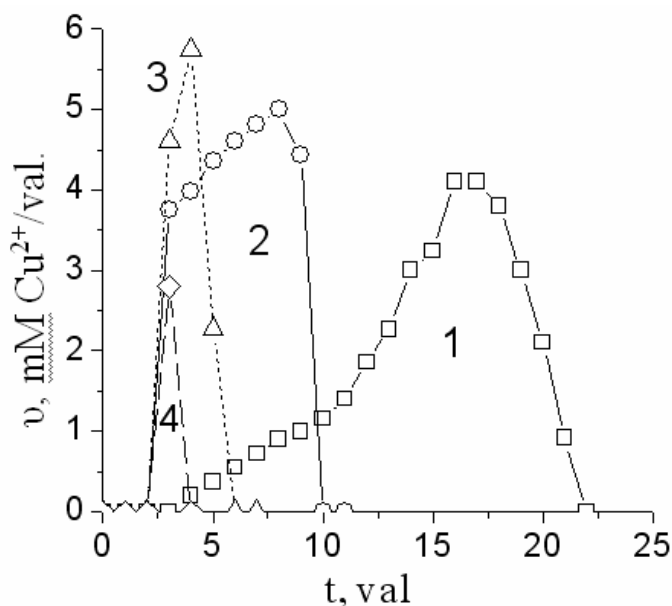
11 pav. FTIR spektrai 1 – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfai A*) ir nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$, pradinis pH = 6,0, maišymo trukmė: 3 – 15 min., 4 – 4 val., 5 – 18 val., 6 – 24 val.

Priežastis, kodėl heterogeninė reakcija nevyksta, yra neaiški.

CuSO_4 ir $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ koncentracijas reakcijos mišinyje sumažinus dvigubai, esant $n = 1$, dvigubosios druskos formavimasis labai apsunkinamas. Nustačius $\text{pH} = 5,0$, susidarė paprastoji druska ir tik po 12 ir 17 parų prasidėjo heterogeninė reakcija, ji tęsėsi 16 ir 20 parų. Heterogeninės reakcijos išeiga buvo 92 ir 95 (93 ± 2) %.

Kai koncentracija $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ buvo padidinta iki 0,25 M, $n = 1$, heterogeninė reakcija prasidėjo jau po 2 – 3 valandų ir tęsėsi ne ilgiau kaip dvi paras. Pradinio pH įtaka reakcijos greičiui tirta $\text{pH} 4,0 - 6,0$ intervale, vienodomis sąlygomis atliekant po tris eksperimentus.

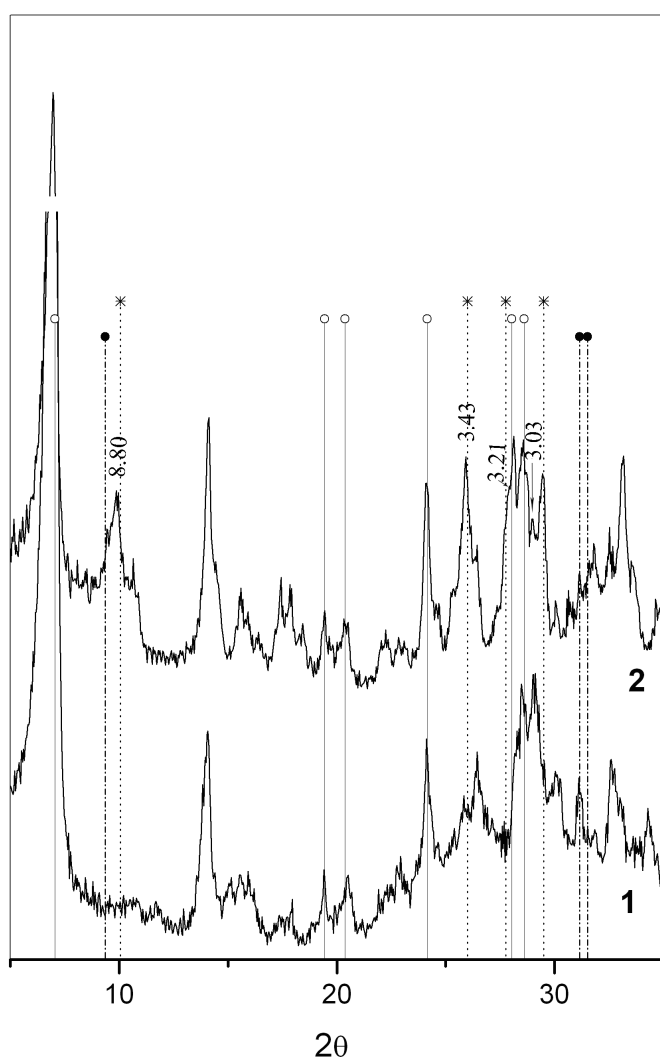
Šiuo atveju rezultatų atsikartojimas buvo žymiai geresnis, negu tuo atveju, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$. Heterogeninės reakcijos trukmė, didinant pradinį pH , smarkiai mažėjo (12 pav.).



12 pav. Heterogeninės reakcijos greičio priklausomybė nuo sąveikos trukmės, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,25 \text{ M}$, $n = 1$. Pradinis nustatytas pH : 1 – 4,0; 2 – 4,5; 3 – 5,0; 4 – 5,2.

Maksimalūs greičiai pasiekti nustačius $\text{pH} 5,0$: 5,5, 5,6 ir 6,0 ($5,7 \pm 0,3$) mM/val. Cu^{2+} . Kai $\text{pH} = 5,5$, heterogeninė reakcija nebevyksta, nematyti žymesnio pH sumažėjimo. Taigi, padidinus reaguojančių jonų koncentracijas (palyginti su ankstesniu eksperimentu, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1 \text{ M}$), heterogeninė reakcija nebevyksta esant mažesnėms pH vertėms. Heterogeninės

reakcijos išeiga, kai pradinis pH = 4,0, buvo 80, 85 ir 89 (85 ± 4) %, kai pH = 4,5 – 73, 74 ir 77 (75 ± 2) %, kai pH = 5,0 – 35, 37 ir 40 (37 ± 2) %, kai pH = 5,2 – 7,1, 7,4 ir 7,5 ($7 \pm 0,2$) %, kai pH = 5,5 ir 6,0 – 0,0 ir 0,0 %. Pasibaigus heterogeninei reakcijai nustatytas molinis $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ santykis buvo artimas 0,66, tai yra artimas dvigubosios druskos $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ santykiui. AAS analize nustatyta, kad nuosėdose, gautose po 1 val. maišymo, kai pradinis reakcijos mišinio pH = 4,0, santykis $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}| = 0,061$, o kai pH = 4,5, šis santykis padidėjo iki 0,068. Gauti rezultatai rodo, kad šiuo atveju kai pH vertės



13 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,25 \text{ M}$, $n = 1$, pradinis pH = 4,0. Reakcijos mišinys buvo maišytas 15 min., nuosėdų difraktograma buvo užrašyta: 1 – praėjus 15 min. po filtravimo; 2 – po 12 parų. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, * – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorf A*), ● – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorf B*)).

palyginti mažos, heterogeninei reakcijai dar neprasidėjus, reakcijos mišinyje sąveikos pradžioje susidaro gana didelis amorfinės dvigubosios druskos kiekis, todėl heterogeninės reakcijos išeigos nesiekia 100 %. Tai patvirtina ir nuosėdų senėjimo tyrimas. Pastebėta, kad išdžiūvusiose nuosėdose palaipsniui formuojasi kristalinė fazė (fazės). Nuosėdų, gautų nustatius pH = 4,0, po 15 min. maišymo, difraktograma

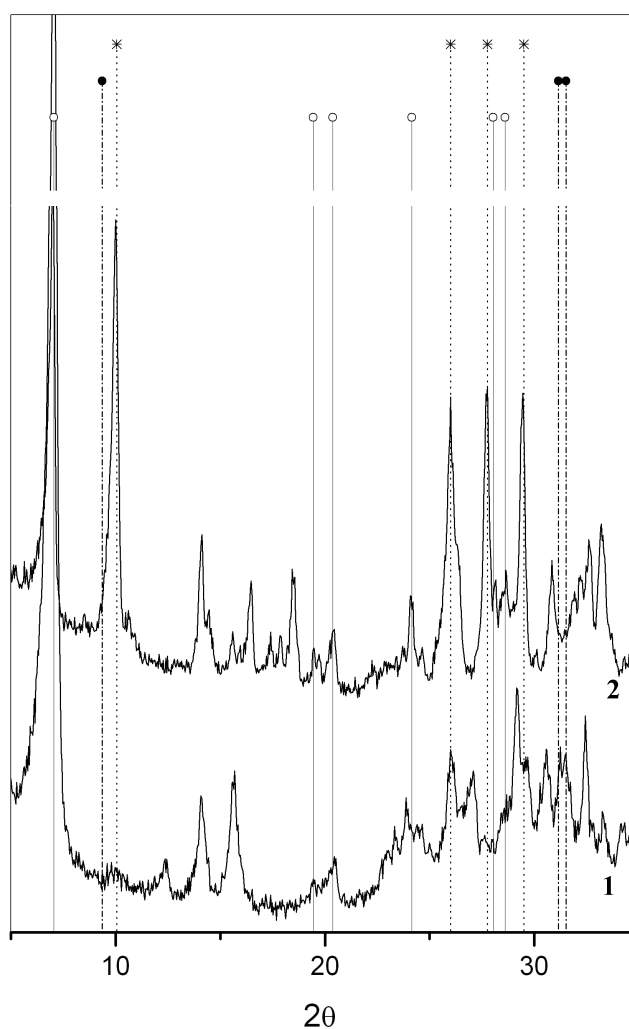
rodo labai defektyvią paprastosios druskos struktūrą (13 pav., 1 difraktograma).

Sausų, išlaikytų 12 parų tamsoje, kambario temperatūroje, nuosėdų difraktogramoje atsirado smailė $d = 8,80 \text{ \AA}$, atitinkanti intensyviausią dvigubosios druskos $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfo A* smailę, bei mažo intensyvumo smailė, atitinkanti $d = 3,21 \text{ \AA}$. Šios smailės būdingos tik dvigubosios druskos *Dimorfui A*. Pastovėjusių nuosėdų difraktogramoje matomos gana intensyvios smailės, atitinkančios $d = 3,43 \text{ \AA}$ ir $d = 3,03 \text{ \AA}$, – tai būdingos intensyvios dvigubosios druskos *Dimorfo A* smailės. Paprastosios druskos difraktogramose yra mažo intensyvumo smailės, atitinkančios $d = 3,43 \text{ \AA}$ ir $d = 3,03 \text{ \AA}$ (13 pav.), tačiau žymus šių smailių santykinio intensyvumo padidėjimas pastovėjusių nuosėdų difraktogramoje

rodo kristalinės dvigubosios druskos buvimą. Šiuo atveju didelių dvigubosios druskos kiekių nuosėdose ir negalima buvo tikėtis, kadangi heterogeninės reakcijos išeiga – ~ 85 %.

Nuosėdų, gautų nustačius $\text{pH} = 5,0$, po 1 val. maišymo, difraktogramos rodo, kad nuosėdos yra dalinai amorfinės, susidariusių junginių identifikuoti nepavyko (14 pav.).

Heterogeninė reakcija dar neprasidėjusi. Išlaikius sausas nuosėdas 12 parų, jų

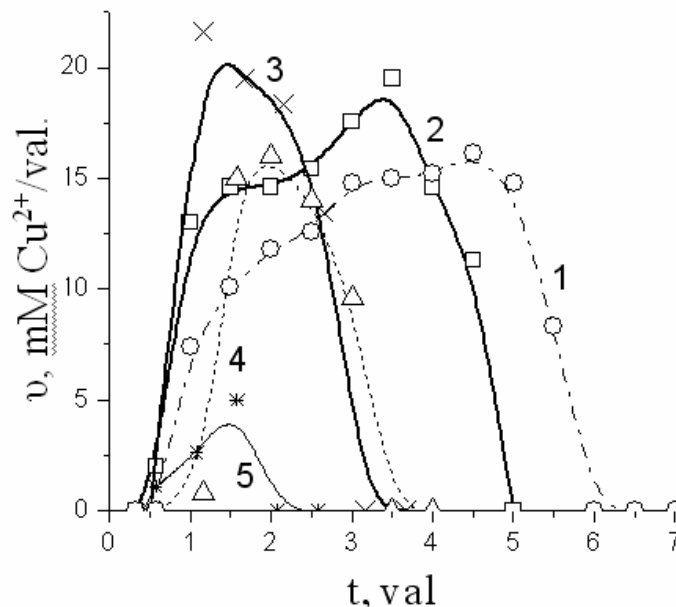


14 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,25 \text{ M}$, $n = 1$, pradinis $\text{pH} = 5,0$. Nuosėdų difraktogramos užrašytos po filtravimo praėjus: 1 – 15 min.; 2 – 12 parų. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, × – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas A*), ● – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas B*)).

difraktogramos aiškiai rodo paprastosios $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir dvigubosios $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo A*) druskų mišinį (12 pav.) – dominuoja dvigubosios druskos smailės, ko ir galima buvo tikėtis, kadangi heterogeninės reakcijos išėigos, nustačius $\text{pH} = 5,0$, siekė tik $\sim 37\%$.

Paliekant $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,25 \text{ M}$, n buvo sumažintas nuo 1 iki 0,67. Heterogeninės reakcijos indukcijos laikas, esant $\text{pH} 4,0 - 6,0$, labai pailgėjo – nuo 2 – 3 val. iki 8 – 26 val. Šios reakcijos trukmė taip pat pailgėjo keletą kartų (pvz., nuo 8 val. iki ~ 60 val., kai pradinis $\text{pH} = 4,5$). Heterogeninės reakcijos greitis labai sumažėjo. Jis maksimalus ($1,8 - 2,1 \text{ mM/val. Cu}^{2+}$), kai $\text{pH} = 5,5$, o kai $n = 1$, greitis maksimalus ($5,5 - 6,0 \text{ mM Cu}^{2+}/\text{val.}$), nustačius pradinį $\text{pH} = 5,0$.

Koncentracija $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}|$ buvo padidinta iki $0,5 \text{ M}$, $n = 1$. Heterogeninė reakcija prasidėjo jau po pusės valandos maišymo ir tęsėsi ne ilgiau kaip parą. Heterogeninės reakcijos produktas visais atvejais buvo $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas A*), vėliau pereinantis į $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo B*). Tyrėme nustatyto pradinio pH įtaką heterogeninės reakcijos greičiui esant $\text{pH} 3,5 - 5,5$ (14 pav.).



14 pav. Heterogeninės reakcijos greičio priklausomybė nuo sąveikos trukmės, kai $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,5 \text{ M}$, $n = 1$, nustatytas pradinis reakcijos mišinio pH : 1 – 3,5; 2 – 3,7; 3 – 4,0; 4 – 4,2; 5 – 4,5.

Vienodomis sąlygomis atlikome po tris eksperimentus, rezultatų pasikartojimas geras. Heterogeninės reakcijos trukmė buvo didžiausia (~ 5,5 val.) nustačius minimalią pH vertę – 3,5 ir palaipsniui mažėjo didinant pradinę reakcijos mišinio pH vertę. Maksimalūs greičiai pasiekti nustačius pH 4,0: 20,1, 20,4 ir 21,8 ($21,1 \pm 1,0$) mM/val. Cu^{2+} . Nustačius pH = 5,0 ir 5,5, heterogeninė reakcija nebevyksta, taigi, didinant $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$, heterogeninė reakcija nebevyksta esant vis mažesnėms pradinio pH vertėms.

Heterogeninės reakcijos išeigos, nustatytos susumavus standartizuoto KOH tirpalo kiekius, sunaudotus nustatant heterogeninės reakcijos greitį, pateiktos 8 lentelėje.

8 lentelė. Heterogeninės reakcijos išeigų priklausomybė nuo pradinių reakcijos mišinio pH verčių, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,5 \text{ M}$, $n = 1$.

| pH | Išeiga, % |
|-----|---------------------------------|
| 3,5 | 72; 74; 76 (74 ± 2) |
| 3,7 | 74; 75; 78 (76 ± 2) |
| 4,0 | 48; 50; 50 (49 ± 1) |
| 4,2 | 33; 34; 36 (34 ± 2) |
| 4,5 | 5,3; 5,6; 5,7 ($5,5 \pm 0,2$) |
| 5,0 | 0; 0 |
| 5,5 | 0; 0 |

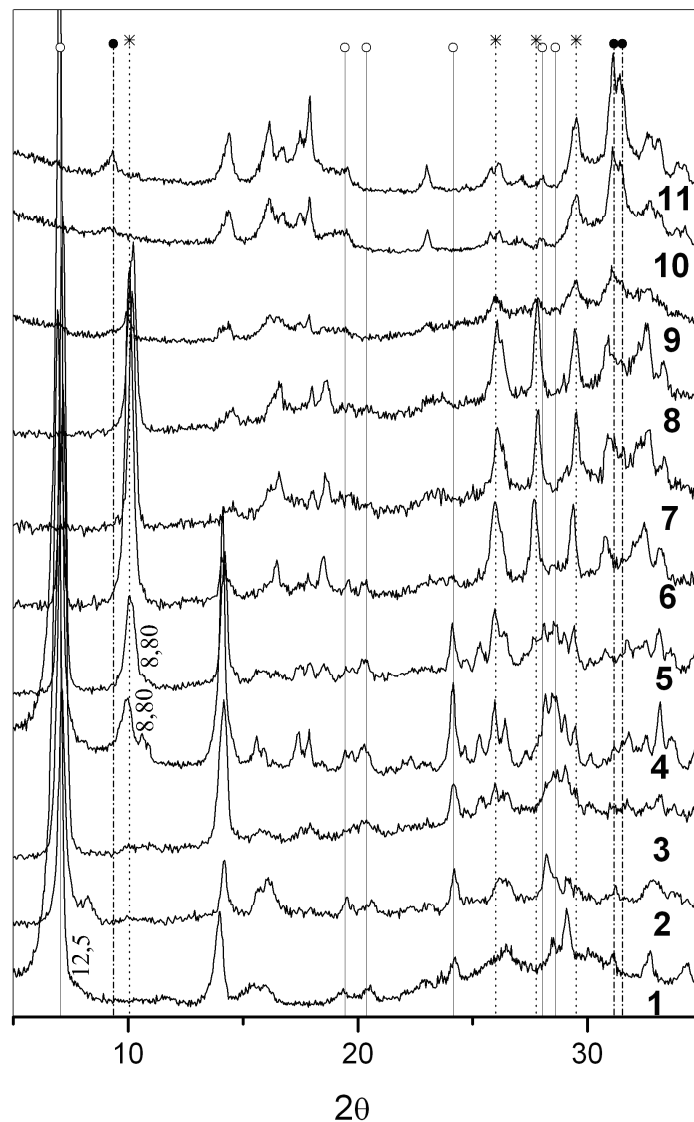
Taigi maksimalios išeigos, padidinus $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$, dar labiau sumažėjo. Matyt, didinant $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$, sąveikos pradžioje susidaro vis didesni amorfinės dvigubosios druskos kiekiai.

Gauti rezultatai rodo, kad, didinant reaguojančių jonų koncentracijas, heterogeninė reakcija prasideda greičiau, jos trukmė mažėja, maksimalūs greičiai didėja. Maksimalios išeigos pasiekiamos ir heterogeninė reakcija nebevyksta esant vis mažesnėms pH vertėms.

3.2.1.2. Difosfato jonų įtaka nuosėdų susidarymui

Difosfato jonų pertekliaus įtaka buvo tirta padidinus difosfato jonų koncentracijas iki $n = 1,25, 1,5$ ir $1,75$, esant pastoviai pradinei $[\text{Cu}^{2+}] = 0,05$ M.

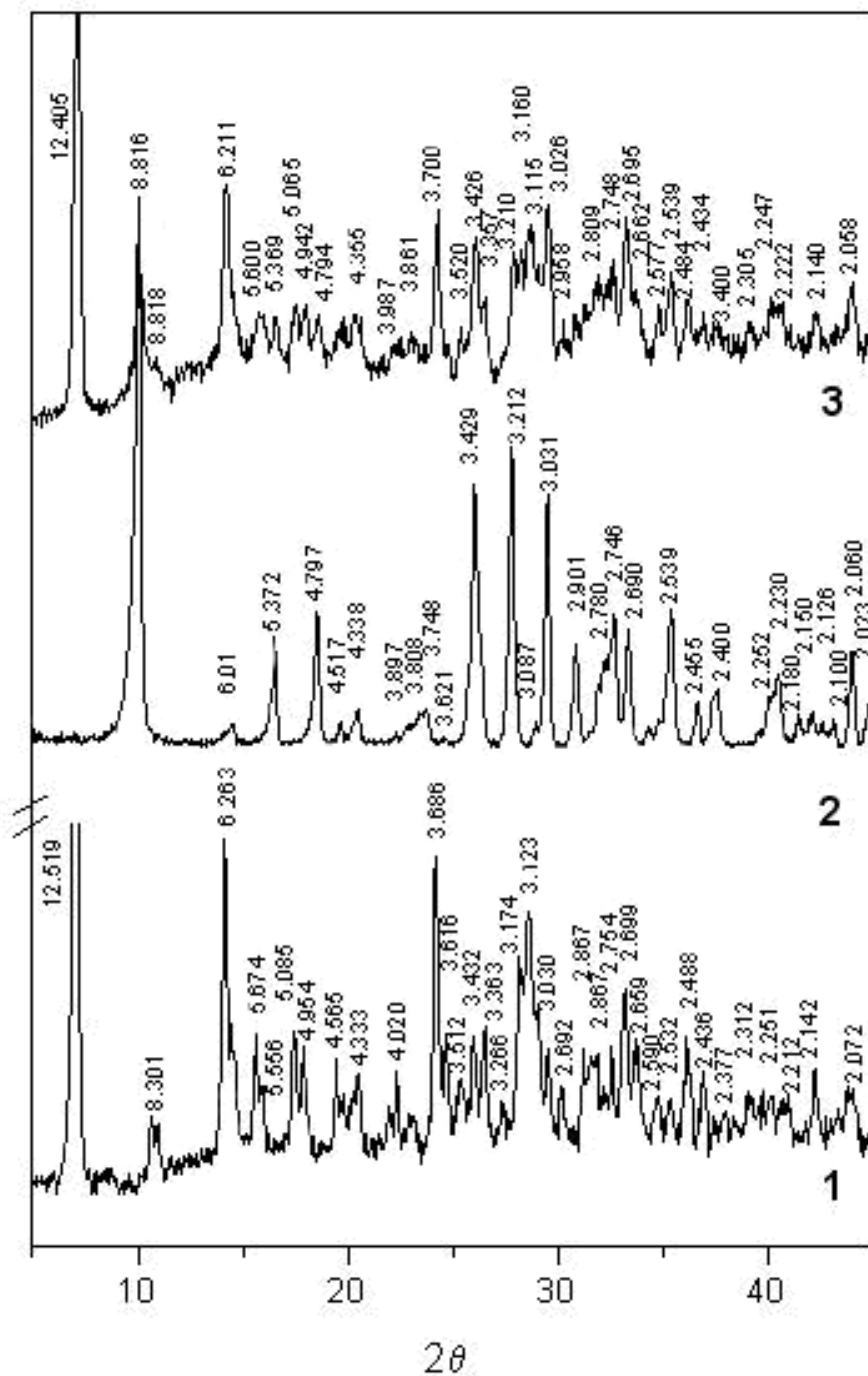
Reakcijos mišinyje nustatius $n = 1,5$ ir $\text{pH} = 5,0$, vienodomis sąlygomis buvo atlikti keturi eksperimentai. Pagrindinės vieno eksperimento difraktogramos pateiktos 15 paveiksle.



15 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai pastovi pradine $[\text{Cu}^{2+}] = 0,05$ M, $n = 1,5$, pradinis $\text{pH} = 5,0$. Maišymo trukmė ir pH : 1 – 15 min., 5,0; 2 – 1 val., 5,0; 3 – 2 val., 5,0; 4 – 4 val., 5,0; 5 – 6 val., 4,92; 6 – 20 val., 4,01; 7 – 28 val., 3,60; 8 – 48 val., 3,58; 9 – 3 paros, 3,56; 10 – 4 paros, 3,56; 11 – 6 paros, 3,55. (\circ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, \times – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorfus A), \bullet – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorfus B).

Nuosėdų difraktogramos rodo, kad po 15 min. ir 1 val. maišymo susidariusios nuosėdos yra dalinai amorfinės. Difraktogramų smailių neįmanoma priskirti žinomam vario difosfatui ar jų mišiniui. Tik intensyviausia smailė, atitinkanti tarplokštuminį atstumą $d = 12,5 \text{ \AA}$, būdinga paprastajai druskai $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Po 2 val. maišymo susidarė smulkiakristalė defektyvios struktūros paprastoji druska $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Toliau maišant (po 4 – 6 val. sąveikos), reakcijos mišinio pH dar nepradėjus mažėti, difraktogramose atsiranda difrakcijos smailė $d = 8,80 \text{ \AA}$, atitinkanti intensyviausią didžiausio tarplokštuminio atstumo dvigubosios druskos $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo A*) smailę. Tęsiant maišymą, nedaug sumažėjus pH, šios smailės ($d = 8,80 \text{ \AA}$) intensyvumas labai padidėjo. Matyt, šiuo atveju, sąveikos pradžioje susidariusi amorfinė dviguboji druska $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pradėjo kristalizuotis. Tą patvirtino nuosėdų, gautų po 1 val. reakcijos mišinio maišymo, cheminės analizės rezultatai. Nuosėdose rasti gana dideli K^+ kiekiai, molinis $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ santykis buvo 0,19.

Šioms nuosėdoms senėjant, difraktogramose ryškėjo dviejų kristalinių fazių smailės: paprastosios druskos $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir dvigubosios druskos $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo A*). Pažymėtina, kad daug paprastosios ir dvigubosios druskų difrakcijos smailių sutampa, tačiau skiriasi jų intensyvumai (16 pav.).



16 pav. Difraktogramos: 1 – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorf A*), 3 – nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $[\text{Cu}^{2+}] = 0,05 \text{ M}$, $n = 1,5$, pradinis pH = 5,0, maišymo trukmė 1 val. Difraktograma užrašyta po 30 parų nuosėdų senėjimo.

Difraktogramoje šalia paprastosios druskos smailių aiškiai matoma smailė $d = 8,81 \text{ \AA}$, atitinkanti intensyviausią dvigubosios druskos smaile, bei smailės, atitinkančios $d = 5,37 \text{ \AA}$, $d = 4,79 \text{ \AA}$ ir $d = 3,21 \text{ \AA}$, būdingos tik dvigubajai druskai. Be to, smailių, atitinkančių $d = 3,43 \text{ \AA}$ ir $d = 3,03 \text{ \AA}$, ryškus santykinio

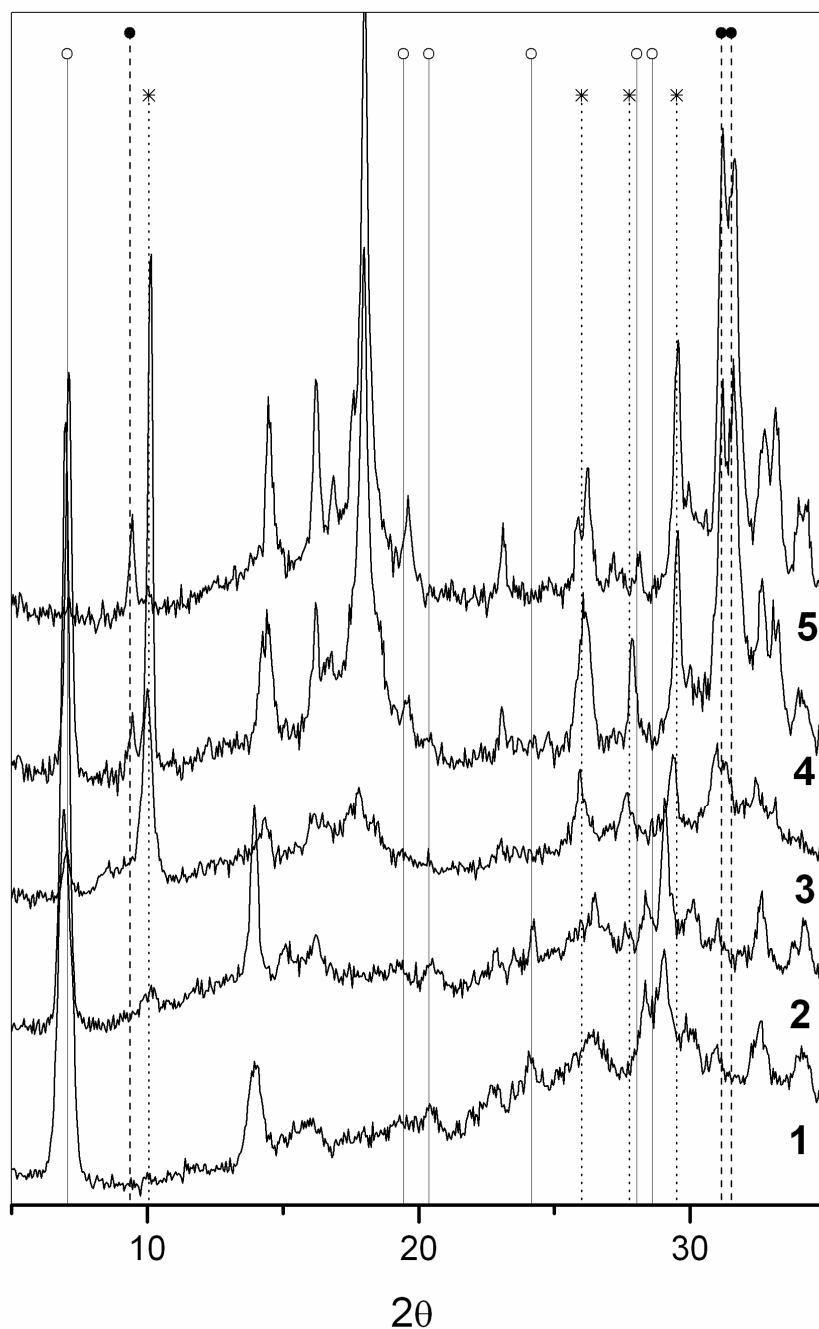
intensyvumo padidėjimas, palyginti su paprastosios druskos difraktograma, rodo, kad sumuojasi paprastosios ir dvigubosios druskų rentgeno spindulių difrakcijos smailių intensyvumai.

Toliau maišant, reakcijos mišinio pH pradėjo mažėti, o difraktogramose paprastosios druskos $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ smailės keitė dvigubosios druskos $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo A*) smailės (15 pav.), – vyko heterogeninė reakcija. Ji prasidėjo po 4 – 6 val. maišymo ir tęsėsi apie 48 val., polimorfinis perėjimas vyko po 3 – 5 parų. Gautus rezultatus palyginę su rezultatais, gautais, kai reakcijos mišinyje $n = 1$, o vario (II) koncentracija ir nustatytas pradinis pH tokie patys, matome, kad šiuo atveju heterogeninė reakcija ir polimorfinis perėjimas prasideda daug anksčiau. Šios reakcijos trukmė – mažesnė, o reakcija baigiasi esant daug didesnėms pH vertėms (3,5 – 3,6). Todėl heterogeninės reakcijos išėigos daug mažesnės: 36, 40 ir 42 (39 ± 3) % – tai patvirtina prielaidą, kad vario jonai iš dalies nusėda amorfinės dvigubosios druskos pavidalu jau sąveikos pradžioje.

Sumažinus nustatytą pradinį reakcijos mišinio pH iki 4,0 ($n = 1,5$), kaip ir tikėtasi, heterogeninė reakcija prasidėjo vėliau – po 8 – 10 val. ir truko ilgiau – apie 3 paras. Heterogeninės reakcijos išėigos, kaip ir tikėtasi, daug didesnės: 79, 82 ir 83 (81 ± 2)%.

Kai $n = 1,25$, o nustatytas pradinis pH = 5,0, heterogeninė reakcija prasideda pastebimai anksčiau, palyginti su ankstesniais eksperimentais, kai $n = 1$, t. y. po 10 – 13 val., ir trunka 50 – 80 val. Heterogeninės reakcijos išėigos gerokai mažesnės: 75, 78 ir 80 (78 ± 3) %, o K^+ kiekis nuosėdose didesnis. AAS analize nustatyta, kad nuosėdose, gautose po 1 val. reakcijos mišinio maišymo, molinis santykis $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}| = 0,043$.

Kai $n = 1,75$, o nustatytas pradinis reakcijos mišinio pH = 5,0, difraktogramos rodo, kad dalinai amorfinės nuosėdos išlieka reakcijos mišinyje 3 – 4 valandas, tai yra ilgesnį laiką, palyginti su nuosėdomis, susidarančiomis esant mažesniems n . Po 3 – 4 val. prasideda heterogeninė reakcija, trunkanti tik 2 – 3 val. Pagrindinės vieno eksperimento difraktogramos pateiktos 17 paveiksle.

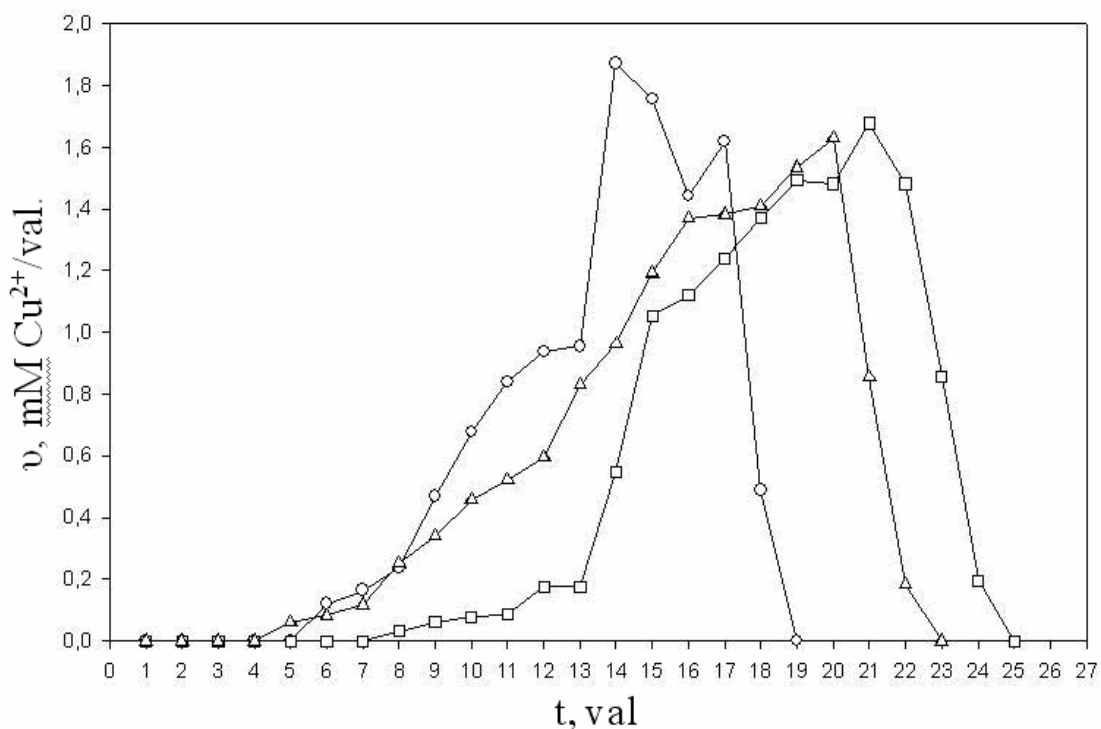


17 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai pastovi pradinė $[\text{Cu}^{2+}] = 0,05 \text{ M}$, $n = 1,75$, pradinis $\text{pH} = 5,0$. Maišymo trukmė ir pH : 1 – 15 min., 5,0; 2 – 4 val., 5,0; 3 – 5 val., 4,56; 4 – 1 para, 4,48; 5 – 3 paros, 4,46. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, * – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfus A*), ● – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfus B*)).

pH sumažėjo iki 4,4 – 4,5, tai yra pH pokytis dar mažesnis, negu nustatytas eksperimentuose, kai $n = 1,5$. Atitinkamai dar mažesnės ir heterogeninės reakcijos išeigos 27, 30 ir 31 (29 ± 2) %, o K^+ jonų kiekis nuosėdose –

didesnis. Nustatyta, kad nuosėdose, gautose po 1 val. maišymo, molinis santykis $|\text{K}^+| / |\text{Cu}^{2+}| = 0,24$. Daug greičiau (po 1 – 2 parų) įvyksta ir polimorfinis perėjimas.

Sumažinus pH iki 4,0, kaip ir galima buvo tikėtis, padidėjo indukcijos laikas (iki 5 – 8 val.), labai padidėjo heterogeninės reakcijos trukmė (iki 1 – 2 parų) bei heterogeninės reakcijos išėiga 82, 84 ir 85 (84 ± 2) %. Reakcijos greičiai netolygiai, lėtai didėja, greičio maksimumai nėra aiškiai išreikšti, siekia 1,6 – 1,8 mM Cu^{2+} /val. Po to, kai maksimalios greičio vertės pasiektos, reakcija gana greitai (po 3 – 4 val.) baigiasi (18 pav.).



18 pav. Heterogeninės reakcijos greičio priklausomybė nuo sąveikos trukmės, kai $|\text{Cu}^{2+}| = 0,05 \text{ M}$, $n = 1,75$, $\text{pH} = 4,0$, pateikti trijų eksperimentų, atliktų vienodomis sąlygomis, rezultatai.

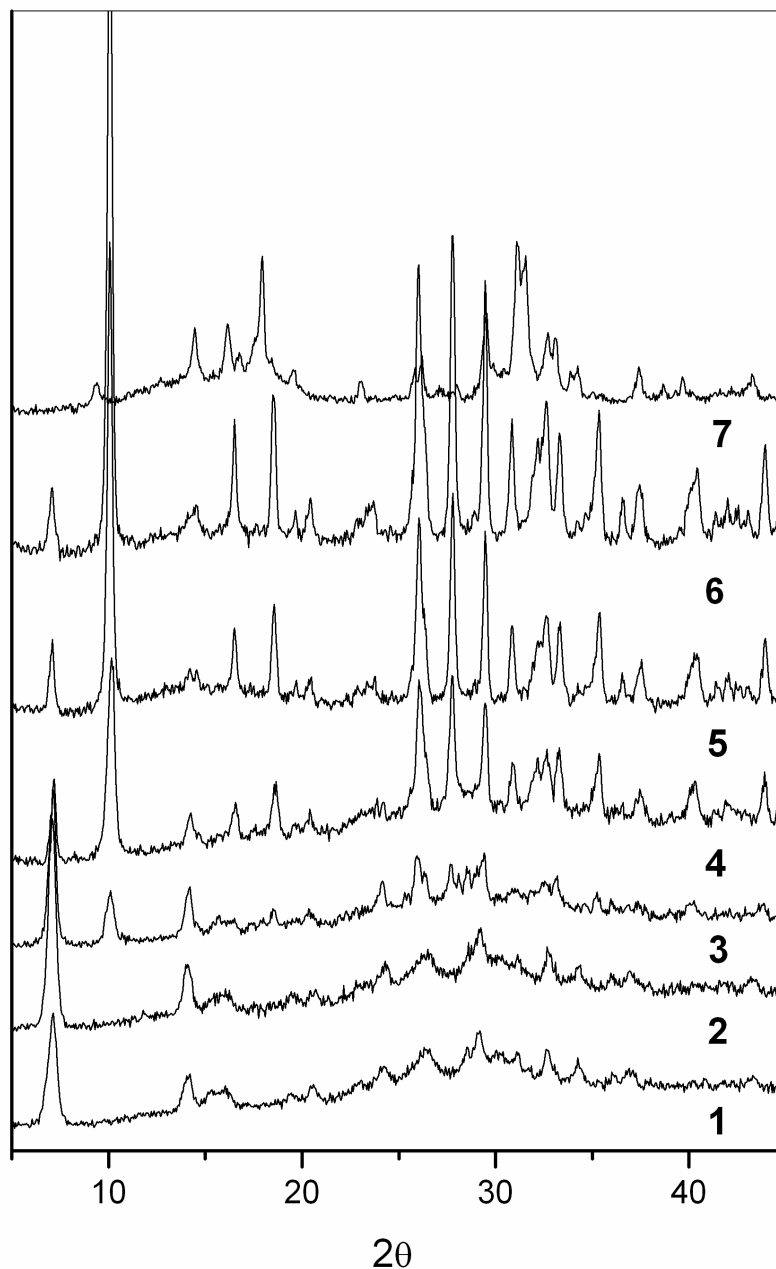
Palyginę gautus rezultatus su analogiškais, gautais tiriant sistemą, kai $n = 1$, o nustatytas reakcijos mišinio $\text{pH} = 5,0$ (5 pav.), matome, kad šiuo atveju heterogeninės reakcijos greičiai kinta daug tolygiau.

Taigi reakcijos mišiniuose esant pastoviai Cu^{2+} jonų koncentracijai ir nuosekliai didinant n (t. y. $|\text{P}_2\text{O}_7^{4-}| / |\text{Cu}^{2+}|$), mažėja heterogeninės reakcijos indukcijos laikas, trukmė ir išėiga, greičiau įvyksta polimorfinis perėjimas, nuosėdose nuosekliai didėja K^+ jonų koncentracija.

3.2.1.3. Kalio jonų įtaka nuosėdų susidarymui

K^+ jonų įtaka buvo tirta reakcijos mišinyje, kai $[Cu^{2+} + P_2O_7^{4-}] = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$ ir $pH = 5,0$, padidinus šių jonų koncentraciją nuo $0,2 \text{ M}$ iki $0,6 \text{ M}$, įpilant į reakcijos mišinį $0,6 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ tirpalo.

Vienodomis sąlygomis buvo atlikti trys eksperimentai. Nuosėdų difraktogramos rodo, kad sąveikos pradžioje po 15 min. ir 1 val. maišymo susidariusios nuosėdos yra dalinai amorfinės, susidariusių junginių nepavyko identifikuoti. Po 2 val. maišymo pH kiek sumažėjo (iki $4,80 - 4,85$). Nuosėdų difraktogramos rodo susidariusį defektyvios struktūros paprastosios druskos $Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ ir dvigubosios druskos $Cu_3K_2(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ (*Dimorfo A*) mišinį. Jau po 4 val. maišymo pH sumažėjo iki $3,8 - 3,9$, difraktogramose aiškiai matomos dvigubosios druskos $Cu_3K_2(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ (*Dimorfo A*) smailės, o paprastosios druskos aiškiai matoma tik intensyviausia smailė, kurios tarpplokštuminis atstumas $d = 12,4 \text{ \AA}$. Toliau maišant, nuosėdų difraktogramos ir reakcijos mišinių pH vertės beveik nekinta. Polimorfinis perėjimas prasidėjo po 13, 17 ir 22 (17 ± 4) parų ir tęsiasi 5 – 7 paras. Pagrindinės vieno eksperimento difraktogramos pateiktos 19 paveiksle.



19 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1$ M, $n = 1$, pradinis pH = 5,0, į reakcijos mišinį įvestas 0,6 M K_2SO_4 tirpalas iki 0,6 M K^+ . Maišymo trukmė ir pH: 1 – 15 min., 5,0; 2 – 1 val., 5,0; 3 – 2 val., 4,81; 4 – 4 val., 3,80; 5 – 24 val., 3,79; 6 – 15 parų, 3,75; 7 – 22 parų, 3,77. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, × – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorfis A), ● – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorfis B)).

Buvo nustatytos heterogeninės reakcijos išeigos: 41, 44 ir 46 (44 ± 2) %.

ASS analizė parodė, kad nuosėdose, gautose po 1 val. reakcijos mišinio maišymo, molinis $[\text{K}^+] / [\text{Cu}^{2+}]$ santykis yra 0,22, t. y. maždaug viena eile didesnis, palyginti su eksperimentu, kai reakcijos mišinyje K^+ jonai papildomai nebuvo naudojami (6 lentelė).

Atliktas tyrimas rodo, kad, reakcijos mišinyje padidinus K^+ jonų koncentraciją 3 kartus, heterogeninės reakcijos indukcijos laikas sumažėjo nuo 15 – 24 val. iki ~ 2 val., reakcijos trukmė – nuo 90 – 130 val. iki ~ 4 val., o pH vertės pasibaigus reakcijai – padidėjo nuo 2,2 – 2,4 iki 3,9 lyginant su sistema kai papildomai K^+ jonai nebuvo įvedami.

Tai, kad po 2 val. maišymo ir nežymaus pH sumažėjimo difraktogramose aiškiai matomos $Cu_3K_2(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ (*Dimorfo A*) smailės, rodo, kad prasidėjo sąveikos pradžioje susidariusios amorfinės dvigubosios druskos $Cu_3K_2(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ (*Dimorfo A*) kristalizacija.

Dvigubosios druskos susidarymą sąveikos pradžioje patvirtina ir labai sumažėjusi heterogeninės reakcijos išėiga ir labai padidėję K^+ jonų kiekiai nuosėdose.

3.2.2. Kristalizacijos centrų įtaka procesams vykstantiems

$CuSO_4 - K_4P_2O_7 - H_2O$

Gauti rezultatai leidžia manyti, kad heterogeninė reakcija yra autokatalitinė reakcija, kuri, priklausomai nuo eksperimento sąlygų, yra daugiau ar mažiau stabdoma. Autokatalizė – tai cheminės reakcijos pagreitinimas vienu iš jos galutinių arba tarpinių produktų, veikiančių kaip katalizatorius. Katalizatorius nėra dedamas į sistemą, o pasigamina joje kaip reakcijos produktas. Autokatalitinėms reakcijoms būdingas tam tikras indukcijos periodas, kai reakcija nevyksta. Įvedus į reakcijos mišinį kristalizacijos centrus, reakcija ženkliai pagreitėja.

Pradžioje buvo tirta susiformavusios dvigubosios druskos $Cu_3K_2(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ (*Dimorfo A*) įtaka reakcijos mišiniui, kai $|Cu^{2+} + P_2O_7^{4-}| = 0,1$ M, $n = 1$, nustatytas pH = 5,0. Į tiriamą sistemą santykiu 1:4 buvo įvestas homogenizuotas reakcijos mišinys, gautas tokioje pat sistemoje po 4 parų maišymo. Dalis šio reakcijos mišinio buvo filtruota ir plauta, nuosėdų difraktograma patvirtino, kad po sąveikos susidarė dvigubosios druskos $Cu_3K_2(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ *Dimorfas A*. Tyrimas parodė, kad heterogeninė reakcija

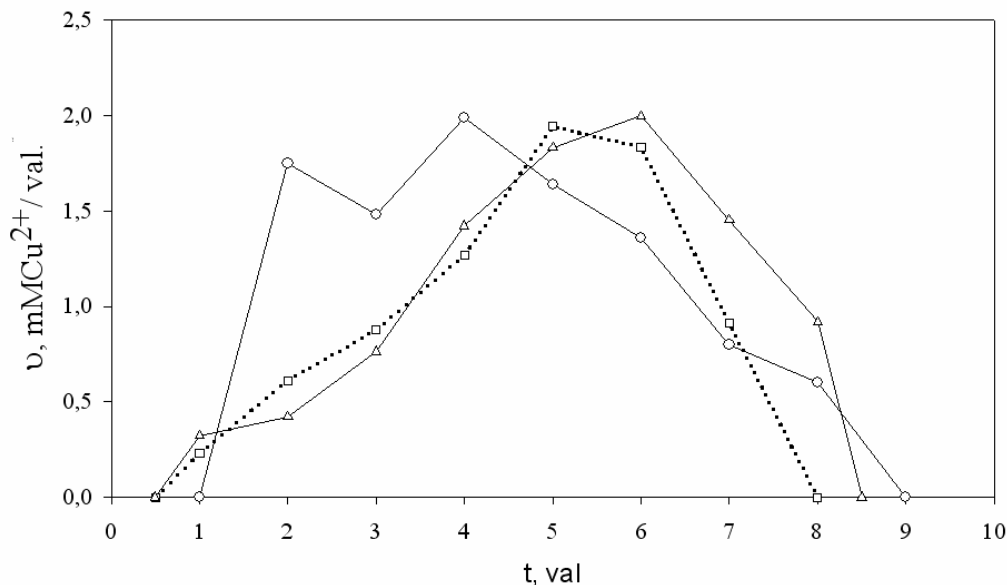
prasideda daug anksčiau (po ~ 0,5 val.), o nepanaudojus kristalizacijos centrų, indukcijos periodas truko 15 – 24 val. Reakcijos mišinio pH mažėjimas vyko greičiais, panašiais kaip sistemoje be kristalizacijos centrų, tačiau heterogeninė reakcija baigdavosi pasiekus daug didesnius pH. Pasibaigus heterogeninei reakcijai be kristalizacijos centrų, pH sumažėdavo iki 2,4–2,5, o šiuo atveju pH sumažėjo iki pH 2,92; 2,97; 3,15 ($3,01 \pm 0,12$). Išeigos, nustatytos pasibaigus heterogeninei reakcijai ir gražinus pradinį pH = 5,0, buvo daug mažesnės: 38, 43 ir 47 (43 ± 4) %, o sistemoje be kristalizacijos centrų išeigos buvo artimos 100 %. Taigi gauti rezultatai rodo, kad sistemoje panaudojus $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfo A* suspensiją, indukcijos laikas labai sutrumpėja, tai leidžia manyti, kad heterogeninė reakcija yra autokatalitinė ir kristalizacijos centrų panaudojimas labai pagreitina jos pradžią.

Taip pat buvo tirta, ar kiti dvigubieji vario difosfatai – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas B*), $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas A*) bei $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas B*) veikia kaip kristalizacijos centrai.

Tiriant kristalizacijos centrų įtaką reakcijos mišiniui, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$, pH = 5,0, į sistemą santykiu 1:4 įvestas reakcijos mišinys, gautas po 10 parų tokios pat sistemos maišymo. Atlikus nuosėdų rentgenofazinę analizę, buvo įsitikinta, kad susidarė $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas B*). Tyrimas parodė, kad, kaip ir anksčiau tirtu atveju, heterogeninė reakcija prasideda labai greitai, jau po maždaug 0,5 – 1 val. Reakcijos mišinio pH greitai mažėjo ir reakcija baigėsi pasiekus mažesnius pH (2,88; 2,79 ir 2,72), palyginti su ankstesniais eksperimentais, kai buvo naudota $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfo A* suspensija, bet didesnius pH nei eksperimente be kristalizacijos centrų.

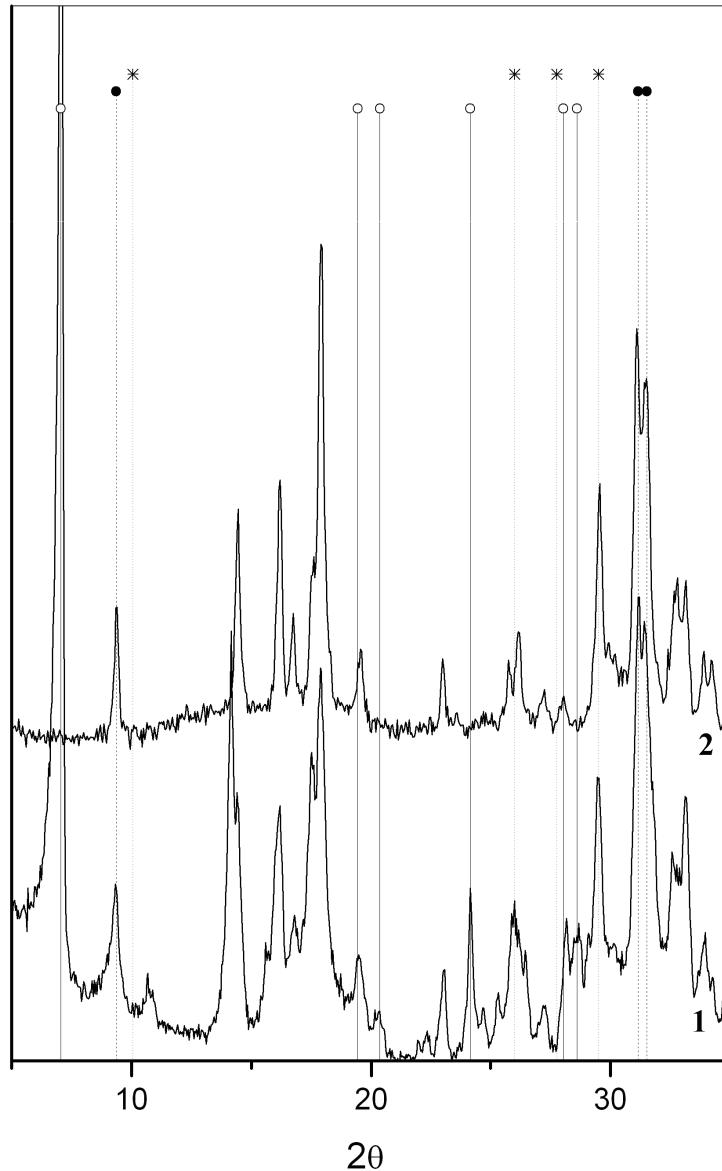
Nustatytos heterogeninės reakcijos išeigos buvo 54, 58 ir 63 (58 ± 4) %, tai yra didesnės nei panaudojus $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfo A*, bet mažesnės nei eksperimentuose be kristalizacijos centrų.

Heterogeninės reakcijos greičiai netolygiai didėjo ir, pasiekus maksimalias vertes – ~ 2 mM/val. Cu^{2+} , reakcija gana greitai baigdavosi (20 pav.).



20 pav. Kristalizacijos centrų įtaka heterogeninės reakcijos greičiui, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$, $\text{pH} = 5,0$. Į reakcijos mišinį santykiu 1 : 4 įvesta $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo B*) suspensija, gauta po 10 parų tokio pat reakcijos mišinio maišymo, pateikti trijų eksperimentų, atliktų vienodomis sąlygomis, rezultatai.

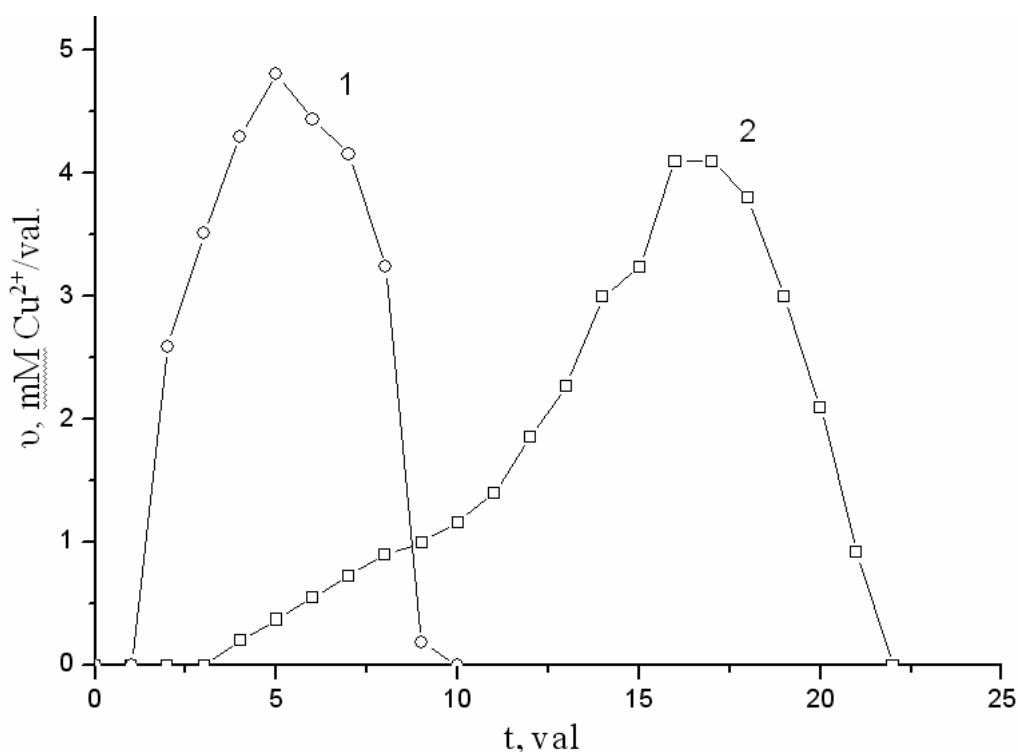
Rentgeno spindulių difraktogramos rodo, kad heterogeninės reakcijos kristalinis produktas yra tik $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas B*), tai yra naudojami kristalizacijos centrai nulemia reakcijos produkto fazinę sudėtį. 21 paveiksle pateiktos nuosėdų, gautų po 1 ir 3 parų reakcijos mišinio maišymo, rentgeno spindulių difraktogramos. Nuosėdų, gautų po 1 paros maišymo, difraktogramoje matome paprastosios $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir dvigubosios $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo B*) druskų mišinį, o po 3 parų – tvarkingos struktūros aukštas ir siauras $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo B*) smailes. Neįvedus kristalizacijos centrų, heterogeninės reakcijos rezultate susidaręs $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas A*) perėjo į *Dimorfo B* tik po 5 – 11 parų.



21 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,1$ M, $n = 1$, pradinis pH = 5,0, į reakcijos mišinį santykiu 1 : 4 įvesta $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo B*) suspensija, gauta po 10 parų tokio pat reakcijos mišinio maišymo. Sąveikos trukmė: 1 – 1 para, 2 – 3 paros. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, * – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas A*), ● – $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas B*)).

Dvigubosios druskos $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo B*), kaip kristalizacijos centrų įtaka heterogeninės reakcijos greičiui buvo tirta papildomai padidinus $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}|$ iki 0,25 M, $n = 1$, ir nustačius reakcijos mišinio pH = 4,0. Į sistemą santykiu 1:4 buvo įvedamas reakcijos mišinys, gautas po 7 parų tokios pat sistemos maišymo. Rentgenofazinė analizė patvirtino, kad susidarė gana defektyvi $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo B*)

kristalinė fazė. Panaudojus kristalizacijos centrus heterogeninė reakcija prasidėjo jau po 0,5 val., po 5 val. reakcijos greičiai pasiekė maksimalias vertes – 4,6; 4,8 ir 4,9 ($4,7 \pm 0,2$) mM Cu²⁺/val., o dar po 5 val. reakcija baigėsi (22 pav.).



22 pav. Kristalizacijos centrų įtaka heterogeninės reakcijos greičiui, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,25 \text{ M}$, $n = 1$, $\text{pH} = 4,0$. 1 – be kristalizacijos centrų; 2 – į reakcijos mišinį santykiu 1 : 4 įvesta $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfo B*) suspensija, gauta po 7 parų tokio pat reakcijos mišinio maišymo.

Taigi, procesas truko beveik 2 kartus trumpiau, palyginti su analogiška sistema be kristalizacijos centrų, kur reakcijos greičiai didėjo lėčiau ir pasiekė maksimalias vertes – 4,0 – 4,3 mM Cu²⁺/val. po 16 – 18 val. maišymo. Heterogeninės reakcijos išėigos ir šiuo atveju gerokai mažesnės 65, 67 ir 68 (67 ± 2) %, palyginti su analogiška sistema be kristalizacijos centrų 80, 85 ir 89 (85 ± 4) %.

Įdomu tai, kad kaip kristalizacijos centrai efektyviai veikia ir $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfu A ir B* suspensijos. Preliminarūs tyrimai buvo atlikti su reakcijos mišiniu, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$, nustatytas $\text{pH} = 5,0$, įvedus į jį dekantuojuant kruopščiai plautas atitinkamų *Dimorfu* nuosėdas. Šiuo atveju netiko įvesti kristalizacijos centrus reakcijos mišiniuose,

nes į sistemą su pagrindiniu tirpalu būtų patekę dideli amonio jonų kiekiai. Nenaudojome ir sausų nuosėdų, nes, joms džiūstant, gali labai sumažėti kristalizacijos centrų aktyvumas.

Nustatyta, kad šių dimorfų suspensijos labai pagreitina heterogeninės reakcijos pradžią. Nuosėdų difraktogramos rodo, kad, panaudojus reakcijos mišinyje $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfą B*, heterogeninės reakcijos produktas buvo, kaip ir panaudojus $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfą B*, tik $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfą B*.

3.2.3. Nuosėdų susidarymo $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje tyrimas

Kaip matyti iš literatūros apžvalgos, sistemose $\text{Me}^{\text{II}}\text{An} - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Me}^{\text{II}}\text{An} - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sąveika vyksta panašiai. Paprastai, esant panašioms eksperimento sąlygoms, susidaro tokios pat cheminės sudėties junginiai. Tai, matyt, lemia K^+ ir NH_4^+ jonų dydžių panašumas: K^+ spindulys – 1,33 Å, o NH_4^+ – 1,43 Å. Todėl atlikome palyginamąjį sistemų $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ir $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ tyrimą, siekdami išryškinti sąveikos panašumus ir skirtumus.

Anksčiau instituto Ekologinės chemijos skyriuje A. Pigaga ir kiti [82] tyrė mažai tirpius junginius, susidarančius sistemoje $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$. Buvo nustatyta, kad žinoma dviguboji druska $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ reakcijos mišinyje po tam tikro laiko patiria polimorfinį perėjimą į mokslinėje literatūroje neaprašytą junginį, autorių sąlyginai pavadintą *Dimorfu B*. Kaip ir atliekant daugumą tokių tyrimų, reakcijos mišinių pH nebuvo keičiamas (nustatomas). Atliekant šį darbą visų pirma išsiaiškinta, ar šioje sistemoje vyksta heterogeninė reakcija. Atliktas tyrimas, nustatius pradinis reakcijos mišinio pH 3,0 – 6,0, kai $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$, parodė, kad heterogeninė reakcija vyksta panašiai kaip sistemoje $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$. Tyrimo rezultatai pateikti 9 lentelėje.

9 lentelė. Heterogeninės reakcijos indukcijos laiko, trukmės ir išeigos priklausomybė nuo pradinių reakcijos mišinių pH.

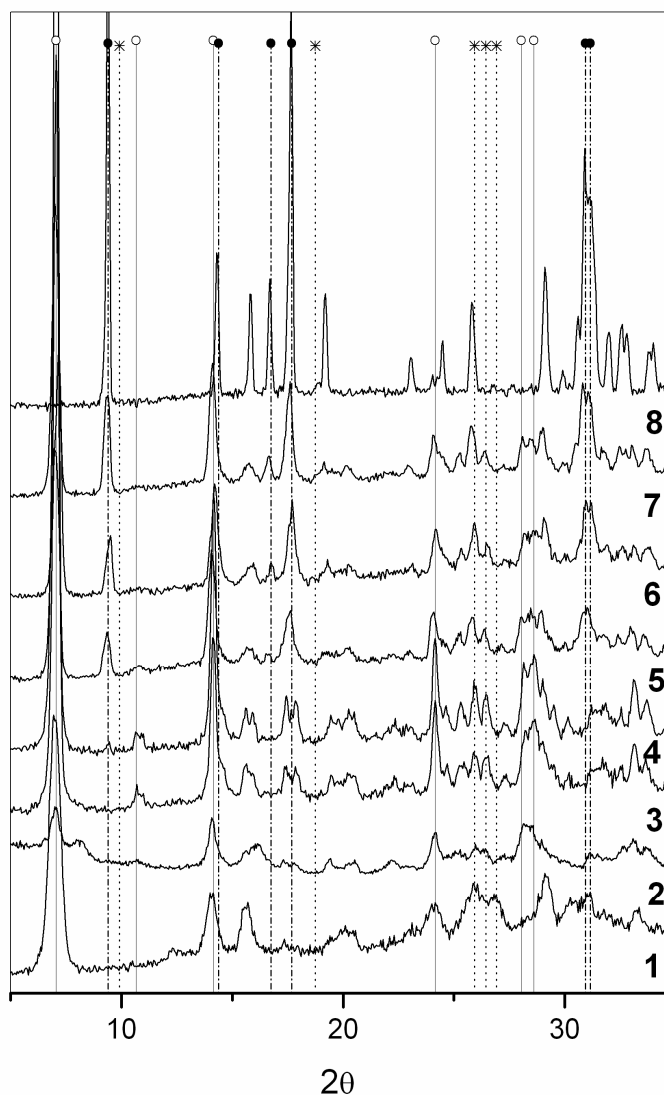
| Nustatytas pradinis pH | Heterogeninė reakcija | | |
|---------------------------|---|--|--------------------------------------|
| | Indukcijos laikas | Reakcijos trukmė | Heterogeninės reakcijos išeiga, % |
| 3,0 | 6,6 paros; 8,2 paros (7,4 ± 1,1) | 12 parų; 16 parų (14 ± 3) | 97; 100 (98 ± 2) |
| 3,2 | 5,0 paros; 5,7 paros (5,3 ± 0,5) | 7 paros; 10 parų (8 ± 2) | 94; 99 (96 ± 3) |
| 3,5 | 2,5 paros; 3,0 paros (2,7 ± 0,3) | 5 paros; 8 paros (6 ± 2) | 95; 98 (96 ± 2) |
| 3,7 | 17 val.; 24 val. (20 ± 5) | 4 paros; 4 paros | 94; 95 (94 ± 1) |
| 4,0 | 16 val.; 18 val.; 23 val.; 24 val. (20 ± 4) | 1,1 paros; 1,2 paros; 1,5 paros; 1,6 paros (1,3 ± 0,2) | 48; 48; 50; 55 (50 ± 3) |
| 5,0 | 3 val.; 3 val. | 19 val.; 22 val. (21 ± 2) | 37; 41 (39 ± 3) |
| 5,5 | 3 val.; 3 val. | | 21; 23 (22 ± 1) |
| 6,0 | | | 0; 0 |

Detalesnis tyrimas atliktas esant pH 3,7 – 6,0, kai mus dominantys procesai vyksta palyginti greitai. Rentgeno spindulių difraktogramos rodo, kad, nustačius pH = 3,7, po 15 min. ir 2 val. reakcijos mišinio maišymo atskirtos nuosėdos yra dalinai amorfinės, susidariusių junginių identifikuoti nepavyko. Vienodomis sąlygomis buvo atlikti du eksperimentai. Kristalinė paprastosios druskos $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ fazė difraktogramose išryškėjo po maždaug 4 val. maišymo ir mažai keitėsi po 16 ir 22 val. Po 17 ir 24 val. maišymo prasidėjus heterogeninei reakcijai, reakcijos mišinio pH sumažėjus tik 0,1 vieneto, difraktogramose jau aiškiai matoma mažo intensyvumo smailė, atitinkanti $d = 9,42 \text{ \AA}$, – tai būdinga intensyvi didžiausio tarpplokštuminio atstumo

dvigubosios druskos $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfo B* smailė. Tęsiant maišymą, mažėjo paprastosios druskos smailių intensyvumas, atsirado kitos dvigubosios druskos *Dimorfo B* smailės, didėjo jų intensyvumas. Po maždaug 4 parų heterogeninė reakcija baigėsi. Difraktogramose matyti aukštos siauros dvigubosios druskos *Dimorfo B* smailės, tai rodo, kad susidariusios druskos struktūra yra tvarkinga ir mažai defektyvi. Taigi, kaip ir sistemoje $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, nustačius

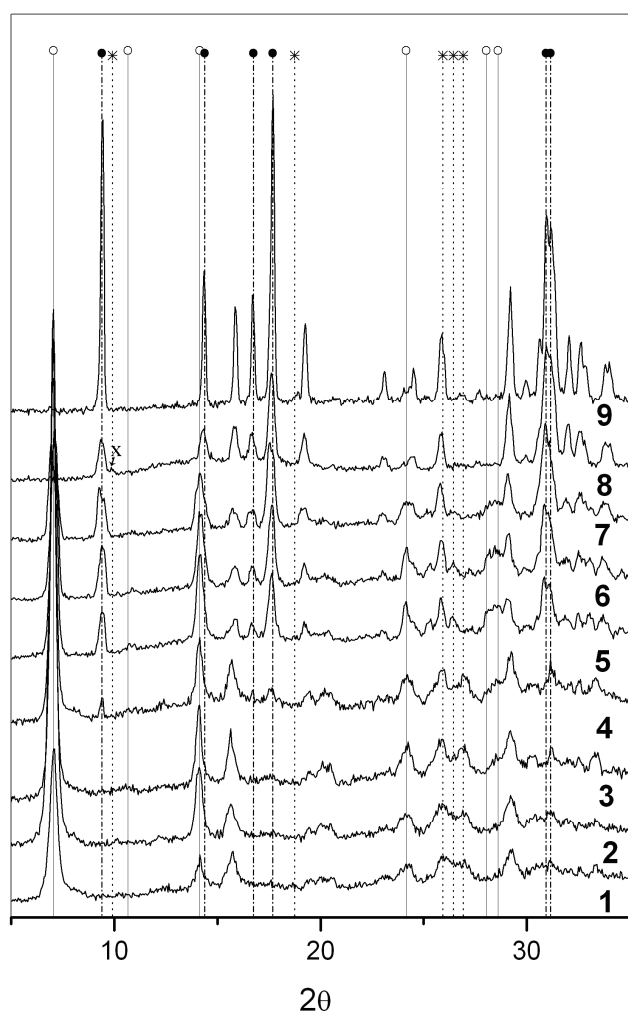
palyginti mažą pH, vykstant heterogeninei reakcijai, nuosėdų difraktogramose nematyti dvigubosios druskos *Dimorfo A* smailių. Greičiausiai polimorfinis perėjimas vyksta taip greitai, kad *Dimorfo A* kiekis nuosėdose nepakankamas, kad būtų pastebimas difraktogramose. Svarbesnės vieno eksperimento difraktogramos pateiktos 23 pav.

Nuosėdų cheminės sudėties rezultatai rodo, kad sąveikos pradžioje (maišymo trukmė – 15 min. ir 2 val.) susidariusiose nuosėdose



23 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$, pradinis pH = 3,7. Maišymo trukmė ir pH: 1 – 15 min., 3,70; 2 – 2 val., 3,70; 3 – 4 val., 3,70; 4 – 17 val., 3,60; 5 – 24 val., 3,18; 6 – 30 val., 3,0; 7 – 36 val., 2,82; 8 – 4 paros, 2,18. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, * – $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfai A*), ● – $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfai B*)).

yra gana dideli NH_4^+ kiekiai. Jie greitai mažėja ir pasiekia $|\text{NH}_4^+| / |\text{Cu}^{2+}| < 0,04$. Tiksliau nustatyti $|\text{NH}_4^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ nebuvo galimybės, nes NH_4^+ jonų nustatymui pradeda trukdyti palyginti didelės Cu^{2+} jonų koncentracijos analizuojamame tirpale. Prasidėjus heterogeninei reakcijai, santykis $|\text{NH}_4^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ nuosekliai didėjo ir pasiekė vertes, artimas 0,(6). Tyrimas parodė, kad šiuo atveju, kaip ir nustatius mažesnius pH 3,0, 3,2 ir 3,5, heterogeninės reakcijos išeigos artimos 100 % (9 lentelė).



24 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$, pradinis pH = 4,0. Maišymo trukmė ir pH: 1 – 15 min., 4,0; 2 – 2 val., 4,0; 3 – 18 val., 4,01; 4 – 20 val., 3,97; 5 – 24 val., 3,60; 6 – 28 val., 3,30; 7 – 31 val., 2,95; 8 – 2 paros, 2,53; 9 – 5 paros, 2,55. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, × – $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorf A), ● – $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorf B).

NH_4^+ jonų koncentracijų sumažėjimą nuosėdose dar neprasidėjus heterogeninei reakcijai galima paaikškinti kristalitų didėjimu, ko pasekoje žymiai sumažėja tarp kristalitų įsiterpusio pagrindinio tirpalo, turinčio didelę amonio jonų koncentraciją, kiekis, o taip pat sąveikos pradžioje susidariusių metastabilių amonių turinčių mažai tirpių druskų skilimu.

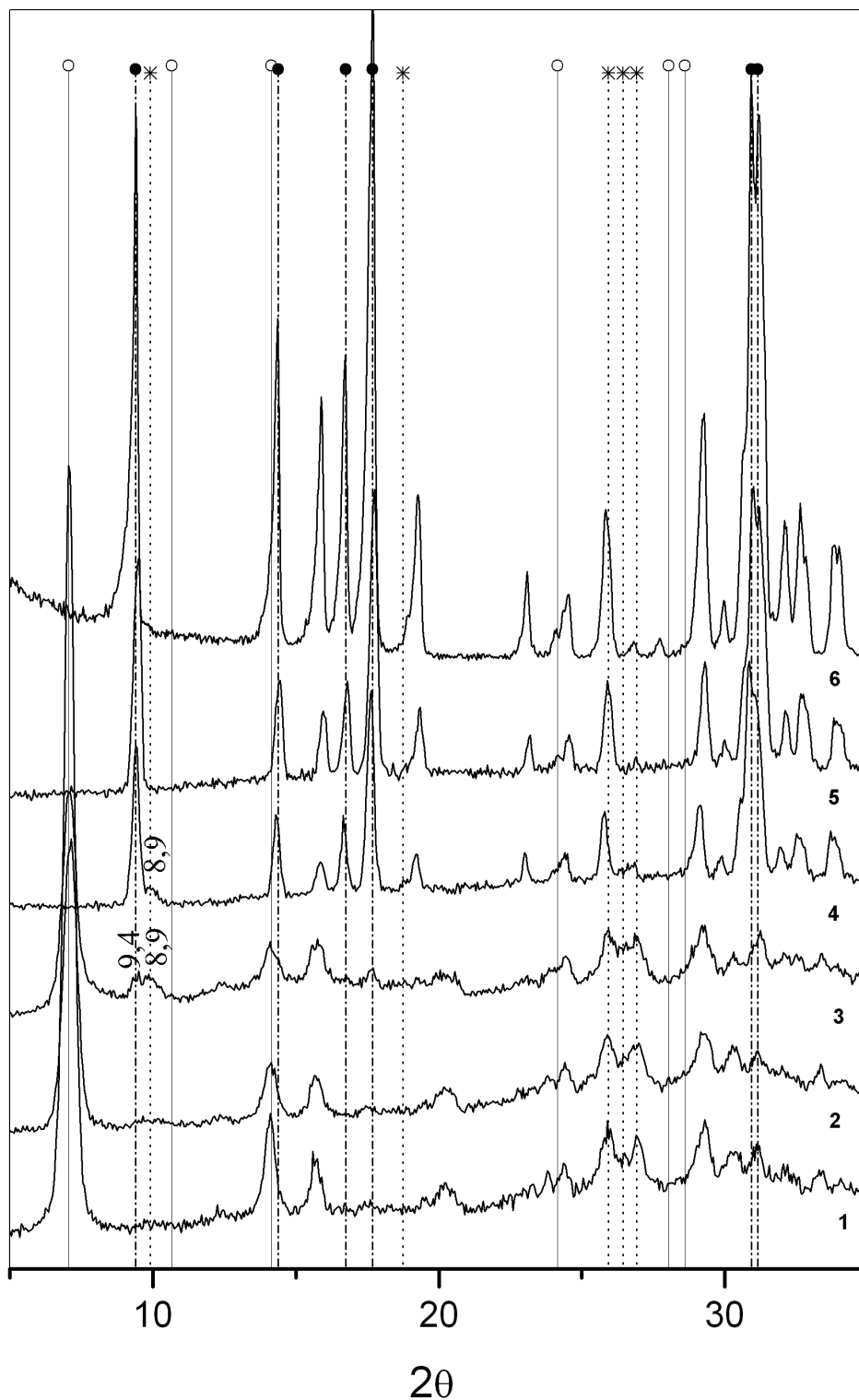
Padidinus pradinį reakcijos mišinio pH iki 4,0, nuosėdos išlieka dalinai

amorfines apie 1 parą, tai yra žymiai ilgiau, nei nustatius pH = 3,7 (24 pav.).

Po maždaug 1 paros prasidėjus heterogeninei reakcijai, nuosėdų difraktogramose atsiranda ir ryškėja dvigubosios druskos *Dimorfo B* smailės. Reakcijos mišinio pH sumažėjus tik 0,05 vieneto, difraktogramoje jau matoma mažo intensyvumo aiški siaura smailė, atitinkanti $d = 9,42 \text{ \AA}$. Tai būdinga intensyvi dvigubosios druskos *Dimorfo B* smailė. Reikia pažymėti, kad ir šiuo atveju paprastosios druskos smailių difraktogramose nematyti, taigi tam, kad vyktų heterogeninė reakcija, nebūtina, kad susiformuotų smulkiakristalė paprastoji druska. Rentgeno spindulių difraktogramos rodo, kad šiuo atveju dvigubosios druskos *Dimorfo A* perėjimas į *Dimorfo B* vyksta greitai, ir tik vienoje difraktogramoje (24 pav., 8 difraktograma) matoma mažo intensyvumo smailė, atitinkanti $d = 8,92 \text{ \AA}$, – tai didžiausio intensyvumo dvigubosios druskos *Dimorfo A* smailė. Heterogeninės reakcijos išėiga sumažėjo iki maždaug 50 % (9 lentelė).

Nuosėdų cheminės analizės rezultatai (10 lentelė) rodo, kad dar neprasidėjus heterogeninei reakcijai NH_4^+ jonų kiekis nuosėdose daug didesnis, nei nustatytus pradinį $\text{pH} = 3,7$, bet ir šiuo atveju NH_4^+ jonų koncentracija nuosėdose sąveikos pradžioje buvo daug didesnė, nei vėliau, dar neprasidėjus heterogeninei reakcijai.

Padidinus pradinį reakcijos mišinio pH iki 5,0, kaip ir anksčiau aprašytais atvejais, sąveikos pradžioje susidaro dalinai amorfinės nuosėdos (25 pav.).



25 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1$ M, $n = 1$, pradinis pH = 5,0. Maišymo trukmė ir pH: 1 – 15 min., 5,0; 2 – 4 val., 4,63; 3 – 8 val., 4,58; 4 – 12 val., 4,13; 5 – 1 paros, 4,09; 6 – 4 paros, 4,06. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, * – $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorfus A), ● – $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dimorfus B).

Po maždaug 3 val. prasidėjo heterogeninė reakcija, bet nuosėdų gautų po 4 ir 8 val., difraktogramose dar nematyti aiškių smulkiakristalių difosfatų smailių. Tiesa, nuosėdų gautų po 8 val. maišymo, difraktogramose matyti dvi mažo intensyvumo plačios smailės, atitinkančios $d \sim 9,4$ ir $\sim 8,9$ Å, kurios gali būti priskirtos dvigubųjų druskų *Dimorfu* A ir B didžiausių tarpplokštuminių atstumų smailėm. Tęsiant maišymą, difraktogramose atsirado ir ryškėjo dvigubosios druskos *Dimorfo* B smailės. Po 12 val. maišymo heterogeninei reakcijai beveik pasibaigus, difraktogramose matomos aukštos siauros dvigubosios druskos *Dimorfo* B smailės, be to, vis dar matoma neaukšta ir plati smailė, atitinkanti $d \sim 8,9$ Å, būdinga dvigubosios druskos *Dimorfui* A. Pasibaigus heterogeninei reakcijai po 24 val. difraktogramose matomos tik gana tvarkingos struktūros *Dimorfo* B smailės. Pratęsus reakcijos mišinio maišymą iki 4 parų, jo kristalai tapo didesni.

Taigi, heterogeninė reakcija prasideda daug anksčiau ir trunka trumpiau, nei nustačius mažesnius pH. Paprastosios druskos smailių difraktogramose nematyti, dvigubosios druskos *Dimorfo* A pastebėti tik pėdsakai. Heterogeninės reakcijos išeiga sumažėjo iki ~ 40 % (10 lentelė).

10 lentelė. Reakcijos mišinių pH ir $|\text{NH}_4^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ nuosėdose priklausomybė nuo maišymo trukmės, $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$.

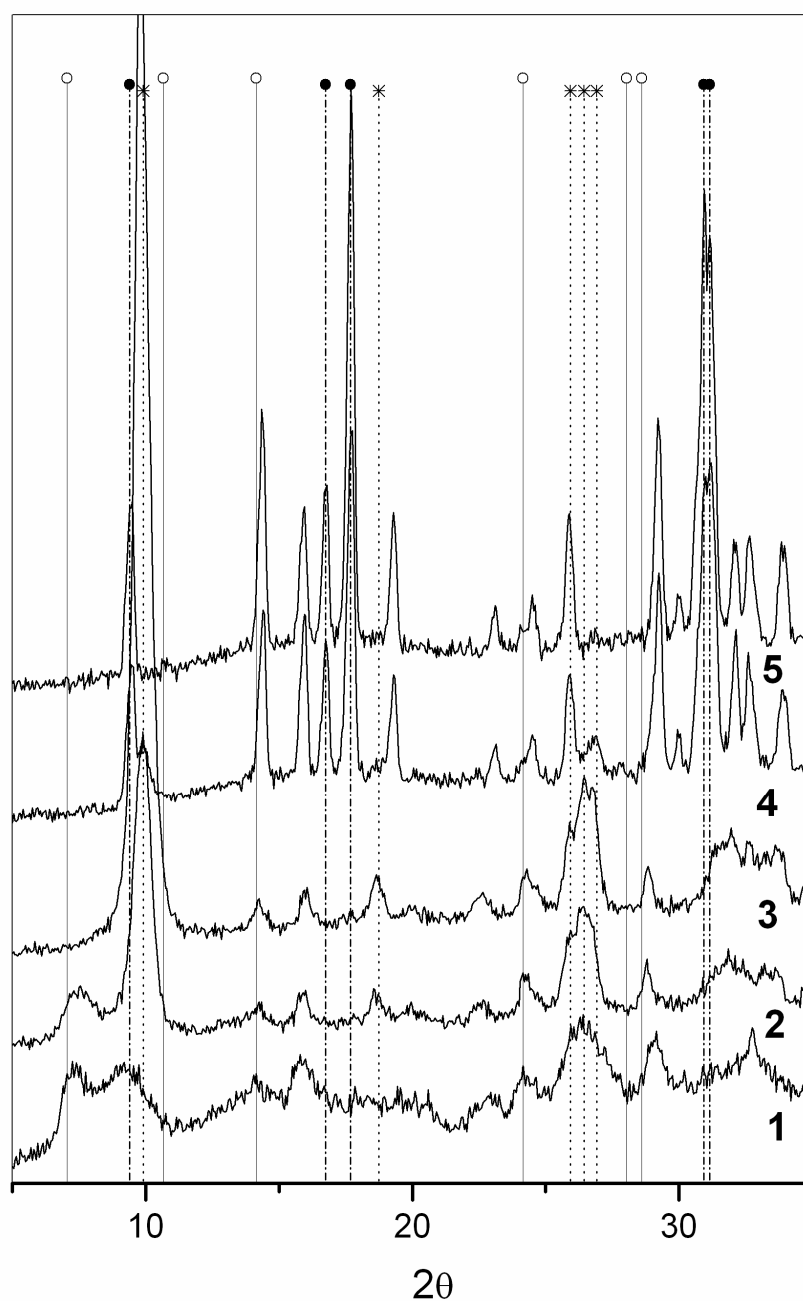
| Pradinis nustatytas pH | Maišymo trukmė | Reakcijos mišinio pH | $ \text{NH}_4^+ / \text{Cu}^{2+} $ |
|------------------------|----------------|----------------------|--------------------------------------|
| 3,7 | 15 min. | 3,7 | 0,20; 0,21 |
| | 2 val. | 3,7 | 0,08; 0,10 |
| | 4 val. | 3,69 | < 0,04; < 0,04 |
| | 16 val. | 3,72 | < 0,04; < 0,04 |
| | 18 val. | 3,60 | < 0,04 |
| | 24 val. | 3,18 | 0,20 |
| | 30 val. | 3,00 | 0,29 |
| | 36 val. | 2,82 | 0,34 |

| | | | |
|---------|----------|---------|------|
| | 48 val. | 2,33 | 0,52 |
| | 72 val. | 2,18 | 0,64 |
| 4,0 | 15 min. | 4,0 | 0,28 |
| | 2 val. | 4,0 | 0,18 |
| | 18 val. | 4,01 | 0,22 |
| | 20 val. | 3,95 | 0,26 |
| | 30 val. | 3,18 | 0,54 |
| | 120 val. | 2,55 | 0,65 |
| | 5,0 | 15 min. | 5,0 |
| 2 val. | | 5,0 | 0,24 |
| 4 val. | | 4,60 | 0,32 |
| 8 val. | | 4,54 | 0,40 |
| 12 val. | | 4,13 | 0,63 |
| 48 val. | | 4,08 | 0,62 |
| 6,0 | | 15 min. | 6,0 |
| | 2 val. | 6,0 | 0,61 |
| | 6 val. | 6,0 | 0,64 |
| | 24 val. | 6,01 | 0,63 |
| | 120 val. | 5,97 | 0,64 |

Kaip ir reikėjo tikėtis, NH_4^+ jonų kiekiai nuosėdose buvo daug didesni, nei nustačius $\text{pH} = 4,0$. Kaip ir ankstesniais atvejais, maišymo pradžioje susidariusiose nuosėdose rasti gerokai didesni NH_4^+ kiekiai nei vėliau, heterogeninei reakcijai dar neprasidėjus. Vykstant heterogeninei reakcijai $|\text{NH}_4^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ nuosekliai didėjo ir pasiekė vertes, artimas 0,(6). Gauti rezultatai rodo, kad, nustačius palyginti didelius pH , dviguboji druska susidaro jau sąveikos pradžioje.

Padidinus nustatytą pH iki 5,5 heterogeninės reakcijos išeiga sumažėjo beveik 2 kartus (iki 21 ir 23 %), palyginti su ankstesniu eksperimentu, kai pradinis $\text{pH} = 5,0$.

Nustačius $\text{pH} = 6,0$, žymesnio reakcijos mišinio pH sumažėjimo nebuvo, tai rodo, kad heterogeninė reakcija nevyksta. Nuosėdų, gautų po 15 min. reakcijos mišinio maišymo, difraktogramos rodo dalinai amorfinę struktūrą, kuriai tobulėjant susidaro smulkiakristalės defektyvios dvigubosios druskos *Dimorfai A* (26 pav.).



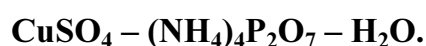
26 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,1$ M, $n = 1$, pradinis $\text{pH} = 6,0$. Maišymo trukmė: 1 – 15 min.; 2 – 2 val.; 3 – 6 val.; 4 – 12 val.; 5 – 24 val. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, × – $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfai A*), ● – $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfai B*)).

Be to, nuosėdų, gautų po 15 min. ir 2 val. maišymo, difraktogramose matomos plačios vidutinio intensyvumo juostos, kurių maksimumas atitinka $d \sim 12,5 \text{ \AA}$. Jos gali būti labai defektyvios struktūros paprastosios druskos smailės. Sąveikos trukmę padidinus iki 12 val. difraktogramose jau dominuoja aukštos siauros dvigubosios druskos *Dimorfo B* smailės, o *Dimorfui A* galima priskirti tik tris nedidelio intensyvumo smailes (26 pav.). Nuosėdų, gautų po 24 val. reakcijos mišinio maišymo, difraktogramose matomos tik intensyvios siauros *Dimorfo B* smailės.

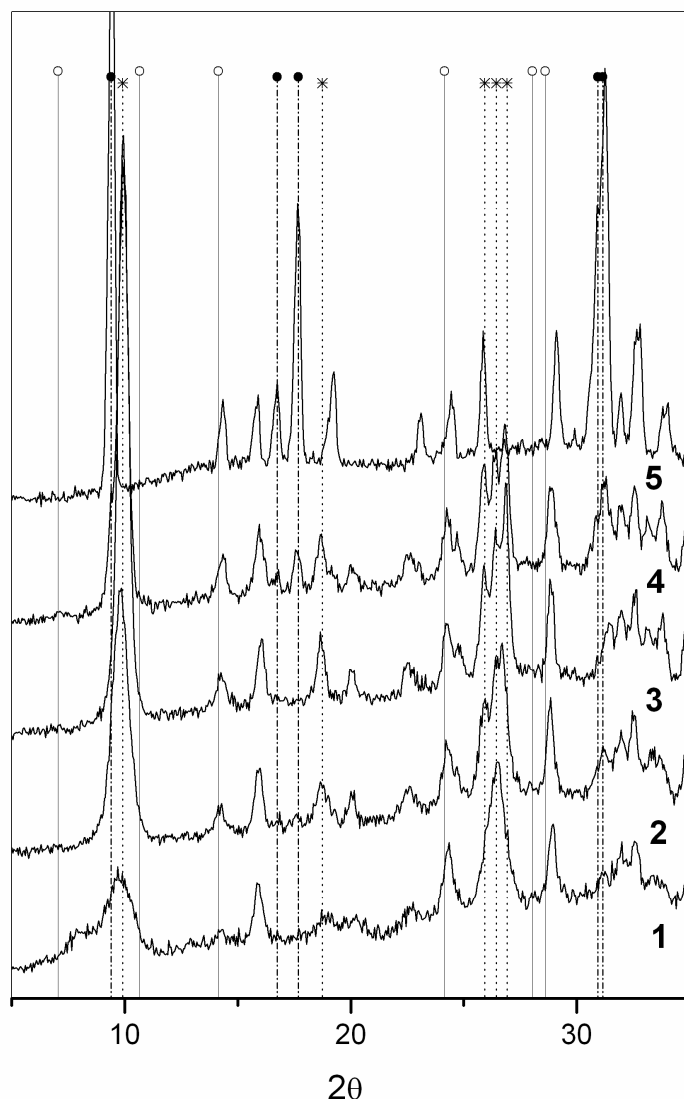
Nuosėdų cheminės analizės rezultatai rodo, kad jau sąveikos pradžioje susidariusių nuosėdų pagrindinis komponentas turėtų būti dviguboji druska ($\sim 70 \%$) (10 lentelė). Jos kiekis greitai didėja ir jau po 6 val. sąveikos santykis $|\text{NH}_4^+| / |\text{Cu}^{2+}|$ pasiekia vertes, artimas 0,(6).

Padvigubinus reaguojančių medžiagų koncentracijas, susidaręs *Dimorfas A* jau po 8 val. sąveikos buvo gana tobulos struktūros ir daug stabilesnis tirpale. *Dimorfo A* perėjimas į *Dimorfą B* prasidėjo po beveik 2 parų, o nuosėdų, gautų po 3 parų sąveikos, difraktogramose matyti tik intensyvios siauros *Dimorfo B* smailės.

3.2.4. Amonio jonų įtaka nuosėdų susidarymui sistemoje



Buvo tirta NH_4^+ jonų įtaka reakcijos mišinyje, kai $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$ ir $\text{pH} = 3,7$. NH_4^+ jonų koncentracija buvo padidinta iki 5 M įpylus į reakcijos mišinį 4M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tirpalo. Vienodomis sąlygomis buvo atlikti du eksperimentai. Sąveikos pradžioje po 15 min. maišymo atskirtų nuosėdų difraktogramos rodo labai smulkiakristalę ir defektyvią *Dimorfo A* struktūrą (27 pav.).



27 pav. Difraktogramos nuosėdų, gautų iš reakcijos mišinio, kai $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}| = 0,1$ M, $n = 1$, pradinis pH = 3,7, į reakcijos mišinį įvestas 4M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tirpalas iki 5 M NH_4^+ . Maišymo trukmė ir pH: 1 – 15 min., 3,65; 2 – 1 val., 3,44; 3 – 24 val., 3,37; 4 – 48 val., 3,38; 5 – 60 val., 3,35. (○ – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, × – $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas A*), ● – $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas B*)).

Reakcijos mišinio pH mažėjimas (heterogeninė reakcija) buvo pastebėtas jau po 15 min. sąveikos ir baigėsi po beveik 1 valandos. pH sumažėjimas nedidelis – tik iki 3,4. Nuosėdų, gautų po 1 val. maišymo, difraktogramoje matome tik aiškias netobulos struktūros *Dimorfo A* smailes. Maišant toliau nuosėdų struktūra tobulėjo. Difraktogramose, gautose po 48 val. maišymo, matyti, kad prasidėjo polimorfinis perėjimas (26 pav.). Pratęsus sąveiką iki 60 val., nuosėdų difraktogramose matomos tik intensyvios ir siauros *Dimorfo B* smailes.

Nuosėdų cheminė analizė parodė, kad po 15 min. sąveikos santykis $[\text{NH}_4^+] / [\text{Cu}^{2+}]$ buvo 0,22, o po 1 val. – 0,67, po 24 val. – 0,66. Taigi heterogeninė reakcija greitai prasidėjo (pH sumažėjimą pastebėjome jau po 15 min.) ir greitai baigėsi (jau po 1 val.).

Nustatyta, kad heterogeninės reakcijos išeigos sumažėjo iki 51 ir 55 (53 ± 3) %, tuo tarpu tiriant sistemą be $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nustatyta, kad jos artimos 100 %.

Taigi, dideli NH_4^+ jonų kiekiai turi didelės įtakos sistemoje vykstantiems procesams. Neįpylus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sistemoje po beveik 4 val. sąveikos susiformuoja smulkiakristalė paprastoji druska, o heterogeninė reakcija prasideda po beveik 1 paros sąveikos ir trunka maždaug 4 paras. Nuosėdų rentgeno spindulių difraktogramose nematėme dvigubosios druskos *Dimorfo A* smailių. Vykstant heterogeninei reakcijai mažėjo paprastosios druskos smailių intensyvumas, o *Dimorfo B* – didėjo. Į sistemą įpylus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, susidariusių nuosėdų difraktogramose nematyti paprastosios druskos smailių, heterogeninė reakcija prasidėjo ir baigėsi greitai, susidarant smulkiakristaliam dvigubosios druskos *Dimorfui A*, kuris reakcijos mišinyje gana ilgą laiką (~ 1,5 paros) buvo stabilus.

3.2.5. Nuosėdų formavimosi sistemose $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ir

$\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ palyginimas.

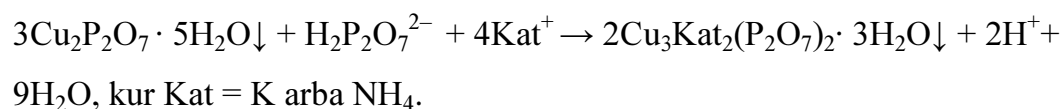
Lyginant nuosėdų formavimosi dėsningumus sistemose $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ (vėliau K – sistemoje) ir $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ (vėliau NH_4 – sistemoje) matyti, kad nuosėdų formavimasis vyksta panašiai: dalinai amorfinės didelio tūrio nuosėdos \rightarrow žinoma paprastoji druska $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ dviguboji druska $\text{Cu}_3(\text{Kat})_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas A*) \rightarrow dviguboji druska $\text{Cu}_3(\text{Kat})_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfas B*), kur Kat = K arba NH_4 .

Kadangi $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Dimorfų B* rentgeno spindulių difrakcijos duomenys labai panašūs, abi medžiagos neabejotinai priklauso tai pačiai erdvinei grupei. Jų IR spektrai taip pat labai

panašūs. Tai rodo, kad difosfato jonų energetinė būseną šiuose junginiuose labai panaši.

Nustatyta, kad polimorfino perėjimo trukmė labai priklauso nuo reakcijos mišinio pH, $[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ ir n . Didinant pH, polimorfino perėjimo trukmė mažėja, vėliau didėja ir, tam tikrais atvejais, K – sistemoje jo nepavyko pastebėti, nors nuosėdų fazinė sudėtis buvo tiriama ir po 150 sąveikos parų, o NH_4 – sistemoje ši trukmė neviršijo kelių parų. Taigi, dvigubosios druskos *Dimorfai B* K – sistemoje susidaro daug vėliau, palyginti su NH_4 – sistema. Šis perėjimas abiejose sistemose vyksta ne palapsniui: tam tikrą laiką pastebime tik *Dimorfą A*, po to gana greitai įvyksta polimorfis perėjimas. Tikėtina, kad polimorfis perėjimas yra autokatalitinė reakcija. Įvedus į sistemą nedidelius *Dimorfo B* kiekius polimorfis perėjimas įvyksta daug greičiau.

Nustatėme, kad abiejose sistemose vyksta heterogeninė reakcija:

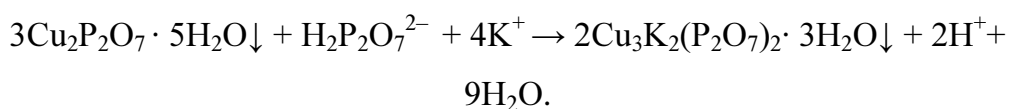


Heterogeninės reakcijos indukcijos laikas ir jos trukmė mažėja, didinant reakcijos mišinio pradinį (nustatytą) pH. Esant vienodoms eksperimento sąlygoms heterogeninė reakcija K – sistemoje prasideda žymiai vėliau, palyginti su NH_4 – sistema. Kai reakcijos mišinių pradiniai (nustatyti) pH sąlyginai maži, heterogeninės reakcijos išeiga artima 100 %. K – sistemoje, kai pradinis pH > 5, o NH_4 – sistemoje, kai pradinis pH > 3,7, išeigos pradeda mažėti ($[\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,1 \text{ M}$, $n = 1$). Taigi, NH_4 – sistemoje išeigos mažėjimas prasideda nustačius žymiai mažesnius pH, palyginti su K – sistema. Nustačius pH ≥ 6 heterogeninė reakcija abiejose sistemose nebevyksta. Kai pradiniai reakcijos mišinio pH yra gana maži, difraktogramose nematyti *Dimorfo A* smailių, o NH_4 – sistemoje nustačius gana didelius pradinius pH, nebematyti smulkiakristalės paprastosios druskos $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ smailių.

Tiriamose sistemose papildomai įvedus K^+ arba NH_4^+ jonus (atitinkamai), heterogeninė reakcija prasideda žymiai anksčiau, reakcijos išeigos labai sumažėja, *Dimorfai A* reakcijos mišiniuose išlieka daug ilgesnį laiką.

4. IŠVADOS

1. Sistemoje $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, be jau žinomų mažai tirpių junginių (paprastosios druskos $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir dvigubosios druskos $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), susidaro ir naujas mokslinėje literatūroje neaprašytas junginys (*Dimorfas B*), dvigubajai druskai patiriant polimorfinį perėjimą. Polimorfinio perėjimo trukmė labai priklauso nuo pH ir reaguojančių jonų koncentracijų.
2. FTIR duomenų analizė parodė, kad difosfato jonų energetinė būseną $\text{Cu} - \text{K}$ ir $\text{Cu} - \text{NH}_4$ *Dimorfuose B* panaši. Jų rentgenogramos yra panašios, tikėtina, kad šie junginiai – izostrukūriniai, jų kristalinės gardelės tipas – monoklininis.
3. $\text{Cu} - \text{K}$ ir $\text{Cu} - \text{NH}_4$ *Dimorfu A* ir *B* bei paprastosios druskos $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ kampai žymiai skiriasi nuo 180° ir mažai keičiasi siaurame $123,1 - 127,1^\circ$ intervale. *Dimorfu B* $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ kampai bukesni nei *Dimorfu A* kampai. Vykstant polimorfiniam perėjimui, matyt, iš esmės pasikeičia PO_4 tetraedrų tarpusavio erdvinė orientacija.
4. Nustatyta, kad dviguboji druska susidaro iš paprastosios, vykstant heterogeninei reakcijai:



Mokslinėje literatūroje tokia reakcija neaprašyta jokiai polifosfatų sistemai, jos tyrimo duomenys yra nauji.

5. Heterogeninės reakcijos indukcijos laikas, greitis, trukmė ir išeiga labai priklauso nuo reakcijos mišinių pH, $|\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}|$ ir $n (|\text{P}_2\text{O}_7^{4-}| / |\text{Cu}^{2+}|)$. Kai reakcijos mišinių pH santykinai maži, heterogeninė reakcija prasideda po gana ilgo indukcijos laiko, jos greičiai – nedideli, trukmė – ilga, reakcijos išeiga artima 100 %. Didinant pH, reakcijos indukcijos laikas ir trukmė trumpėja, greitis didėja, o vėliau mažėja, išeiga mažėja. Kai $\text{pH} \geq 6$ heterogeninė reakcija nebevyksta, nors nuosėdų rentgeno

spindulių difraktogramos rodo, kad pagrindinis sąveikos produktas yra dviguboji druska.

6. Heterogeninė reakcija vyksta ir sistemoje $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$. Nuosėdų formavimasis $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ir $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ sistemose vyksta panašiai, susidarant: dalinai amorfinėms didelio tūrio nuosėdoms \rightarrow paprastajai druskai $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ dvigubajai druskai $\text{Cu}_3(\text{Kat})_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfās A*) \rightarrow dvigubajai druskai $\text{Cu}_3(\text{Kat})_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Dimorfās B*), kur Kat = K arba NH_4 . Esant vienodoms eksperimento sąlygoms, NH_4 – sistemoje heterogeninė reakcija ir polimorfinis perėjimas prasideda ir baigiasi daug anksčiau nei K – sistemoje. Heterogeninės reakcijos išeigos NH_4 – sistemoje pradeda mažėti, nustačius daug mažesnius pradinis reakcijos mišinio pH, palyginti su K – sistema.

5. LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. В.В. Кохановский, О.Э. Борич, Исследование неравновесных малорастворимых твердых фаз в системе $K_4P_2O_7 - Sr(NO_3)_2 - H_2O$, Журнал неорганической химии, **40 (1)** (1995) 169 – 172.
2. R. Barauskas, Copper plating, Metal Finishing, **101 (1A)** (2003) 187 – 199.
3. A.C. Hamilton, Acid sulphate and pyrophosphate copper plating, Plating and Surface Finishing, **91 (8)** (2004) 6 – 7.
4. I.F. Senna, S.L. Diaz, L. Sathler, Electrodeposition of copper–zinc alloys in pyrophosphate–based electrolytes, Journal of Applied Electrochemistry, **33 (12)** (2003) 1155 – 1161.
5. M. Ishikawa, H. Enomoto, M. Matsuoka, C. Iwakura, Effect of some factors on electrodeposition of nickel–copper alloy from pyrophosphate–tetraborate bath, Electrochimica Acta, **40 (11)** (1995) 1663 – 1668.
6. S. Arai, Y. Funaoka, N. Kaneko, N. Shinohara, Electrodeposition of Sn–Cu alloy from pyrophosphate bath, Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, **69 (5)** (2001) 319 – 323.
7. S. Arai, N. Kaneko, N. Shinohara, Polarographic Study on the Smoothing of Sn–Ag Alloy Film Electrodeposited from Pyrophosphate–Iodide Bath, Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, **69 (4)** (2001) 254 – 258.
8. J. Daukšas, Aplinkos apsaugos technologijos, Šiaulių universiteto leidykla, Šiauliai, 2004.
9. J. Sitonytė, Aplinkos chemija, Šiaulių universiteto leidykla, Šiauliai, 2003.
10. К. К. Палкина, С. И. Максимова, Н. Т. Чибискова, Кристаллохимия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов, Журнал неорганической химии, **38 (5)** (1993) 809 – 840.
11. К.К. Палкина, Кристаллохимия конденсированных фосфатов, Неорганические материалы, **14 (5)** (1978) 789 – 802.
12. A. Durif, Crystal Chemistry of condensed phosphates, Plenum Press, New York 1995.
13. K. Sbai, S. Belaouad, and K. Brouzi, Chemical preparation, crystallographic data, thermal behavior, and IR studies of $MnNa_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$, Phosphorus, Sulfur and Silicon, **177 (5)** (2002) 1085 – 1092.
14. M.S. Wickleder, Inorganic Lanthanide Compounds with Complex Anions, Chemical Reviews, **102 (6)** (2002) 2011 – 2088.
15. G. Gongyi, C. Yuli, Optical properties of a chemically durable phosphate glass, Journal of Materials Science Letters, **12 (5)** (1993) 265 – 267.
16. M. Elisa, C. Grigorescu, I. Vasiliu, M. Bulinski, V. Kuncser, D. Predoi, G. Filoti, A. Meghea, N. Jftimie, M. Giurginea, C. Onose, Optical

- characterization of the phosphate glasses containing pair transition ions, *Optical and Quantum Electronics*, **39** (4 – 6) (2007) 523 – 531.
17. D.E.C. Corbridge, Phosphorus, Elsevier, New York 1980.
 18. Г.Н. Роусон, Неорганические стеклообразующие системы, Мир, Москва 1970.
 19. V.O. Makarov, I.D. Seikovskii, A.S. Tonkoshkur, I. M. Chernenko, Electrical properties of metal – vanadium – phosphate – glass contacts in various gaseous media, *Russian Physics Journal*, **26** (6) (1983) 503 – 506.
 20. A. Bhardwaj, L. Agrawal, S. Pal, A. Kumar, Optimization of passively Q-switched Er:Yb:Cr:phosphate glass laser: theoretical analysis and experimental results, *Applied Physics. B, Lasers and Optics*, **86** (2) (2007) 293 – 301.
 21. Н. Е. Алексеев, Т. И. Волконская, А. А. Изынеев, В. Б. Кравченко, И. Н. Куликова, Л. С. Парфенова, И. А. Смирнов, Теплофизические свойства фосфатных лазерных стекол, *Физика и химия стекла*, **8** (1) (1982) 101 – 105.
 22. Kasuga Toshihiro, Development of phosphate glass – ceramics for biomedical applications, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **115** (8) (2007) 455 – 459.
 23. Л.Н. Щегров, Н.М. Антраптсева, И.Г. Пономарева, Процесс и продукты термоллиза $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, *Известия академии наук СССР, Неорганические материалы*, **25** (2) (1989) 308 – 312.
 24. З.А. Констант, А.П. Диндуне, Фосфаты двухвалентных металлов, Зинатне, Рига 1987.
 25. И.А. Спинце, А.П. Диндуне, З.А. Констант, Образование $Cu_3(NH_4)_2(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ при термическом взаимодействии CuO с $NH_4H_2PO_4$, *Известия академии наук Латвийской ССР, Серия химических наук*, **2** (1988) 134 – 137.
 26. И.А. Спинце, А.П. Диндуне, З.А. Констант, Образование фосфатов меди при термическом взаимодействии CuO с $NH_4H_2PO_4$, *Известия академии наук СССР, Неорганические материалы*, **25** (8) (1989) 1356 – 1359.
 27. Л. Атстинга, А. Диндуне, З. Констант, Образование конденсированных фосфатов при твердофазовом взаимодействии MgO с $NH_4H_2PO_4$, *Известия академии наук СССР, Неорганические материалы*, **20** (9) (1984) 1548 – 1552.
 28. R.W. Mooney, M.A. Aia, Alkaline earth phosphates, *Chemical Reviews*, **61** (1961) 433.

29. N. Antraptseva, N. Tkachova, I. Ponomaryeva, Particular features of formation of the anhydrous solid solution of Mg, Mn (II), Co (II) and Zn diphosphates, Polish Journal of Chemistry, **80 (10)** (2006) 1623 – 1631.
30. A. Jonini, J.C. Garon, M. Ferid, M. Trabelski – Ayudi, Luminescence and scintillation properties of praseodymium poly and diphosphates, Optical Material, **(24)** (2003) 175 – 180.
31. A. Durif, M.T. Averbuch– Pouchot, Structure du diphosphate acide de manganèse(III): MnHP_2O_7 , Acta Crystallographica, **B38** (1982) 2883 – 2885.
32. G.S. Mandel, K.M. Renne, A.M. Kolbach, W.D. Kaplan, J.D. Miller and N.S. Mandel, Calcium pyrophosphate crystal deposition disease: preparation and characterization of crystals, Journal Crystal Growth, **(87)** (1988) 453 – 462.
33. M.T. Averbuch – Pouchot, A. Durif, Crystal Structure of Silver–dihydrogeno–disphosphate: $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Eur. Journal Solid State Inorganic Chemistry, **6** (1992) 993 – 999.
34. D.D. Vasovic, D.R. Stojakovic, S.P. Zec, Metal phosphate preparation using boron phosphate, Materials Research Bulletin, **32 (6)** (1997) 779 – 784.
35. C.E. Bamberger, Preparation of Metal Phosphates by Metathesis Reaction with BPO_4 , Journal of the American Ceramic Society, **65 (7)** (1982) 107 – 108.
36. В.В. Кохановский, З.Н. Земцова, С.Г. Терешкова, Исследование образования и состава осадков в системе пирофосфат калия – азотнокислый магний – вода при 20° , Журнал неорганической химии, **25 (9)** (1980) 2362 – 2367.
37. K.O. Kongshaug, H. Fjellvag, K.P. Lillerud, Synthesis and crystal structure of the hydrated magnesium diphosphate $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ and its high temperature variant $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Solid State Sciences **(2)** (2000) 205 – 214.
38. В.В. Кохановский, З.Н. Земцова, Термическая дегидратация кристаллогидратов дифосфата магния, Известия академии наук СССР, Неорганические материалы, **20 (4)** (1984) 620 – 623.
39. Л.Н. Щегров, Фосфаты двухвалентных металлов, Наукова Думка, Киев 1987.
40. M. T. Averbuch-Pouchot, and A. Durif, Topics in Phosphate Chemistry, World Scientific Publishing Co Inc, Singapore – New Jersey – London – Hong Kong 1996.
41. J. K. Heinonen, Biological Role of Inorganic Pyrophosphate, Kluwer Academic Publishers, Boston – Dodrecht – London 2001.

42. Н.М. Антрапцева, И.Г. Пономарева, Н.В. Ткачева, Л.А. Бондарь, Дифосфаты марганца и цинка как ингибиторы коррозии для водооборотных систем охлаждения, Сантехника, отопление, кондиционирование, **2** (2007).
43. J.E. Scott, Pyrophosphate–zinc corrosion inhibitor, United States Patent 4089651 (1978).
44. Н.М. Антрапцева, И.Г. Пономарева, Н.В. Ткачева, О перспективах использования дифосфатов для очистки промышленных сточных вод, Сантехника, отопление, кондиционирование, **11** (2006).
45. В.В. Кохановский, Синтез, свойства и термические превращения двойного дифосфата $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$, Журнал неорганической химии, **42** (5) (1997) 713 – 717.
46. H. Assaoudi, I.S. Butler, J. Kozinski, F. Belanger – Gariery, Crystal structure, vibrational spectra and thermal decomposition study of a new, dicationic, acidic pyrophosphate: $KHMgP_2O_7 \cdot 2H_2O$, Journal of Chemical Crystallography, **35** (10) (2005) 809 – 820.
47. З.Н. Земцова, В.В. Кохановский, Термические превращения кристаллогидратов двойных пиррофосфатов аммония – магния, Журнал неорганической химии, **27** (9) (1982) 2219 – 2223.
48. З.Н. Земцова, В.В. Кохановский, С.Г. Терешкова, Взаимодействие пиррофосфата аммония с азотнокислым магнием в водном растворе, Известия академии наук БССР, Серия химических наук, (3) (1980) 12 – 16.
49. J.R. Lehr, E.H. Brown, A.W. Frazier, J.P. Smith, and R.D. Thrasher, Crystallographic properties of fertilizer compounds, Chemistry Enginery Bull, (6) (1967).
50. T. Baltic–Zunic, M.R. Christoffersen and J. Christoffersen, Structure of the β form of calcium pyrophosphate tetrahydrate, Acta Crystallographica, **B56** (2000) 953 – 958.
51. E.H. Brown, J.R. Lehr, A.W. Frazier, J.P. Smith, Calcium ammonium and calcium potassium pyrophosphate systems, Jornal of Agriculture and Food Chemistry, **12** (1964) 70 – 73.
52. В.В. Кохановский, З.Н. Земцова, Взаимодействие пиррофосфата калия с азотнокислым кальцием в водном растворе, Журнал неорганической химии, **27** (10) (1982) 2641–2645.
53. P.S. Rainbow, Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what?, Environmental Pollution **120** (3) (2002) 497 – 507.
54. P.S. Rainbow, Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity, Environmental Pollution **33** (4) (2007) 576 – 582.

55. O. Masala, P. O'Brien, P.S. Rainbow, Analysis of metal-containing granules in the barnacle *Tetraclita squamosa*, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **98** (6) (2004) 1095 – 1102.
56. D.J.H. Phillips, *Quantitative Aquatic Biological Indicators*, Applied Science Publishers, London 1980.
57. W. Fialkowski, W.A. Newman, A pilot study of heavy metal accumulations in a barnacle from the salton Sea, Southern California, *Marine Pollution Bull.* **36** (1998) 138 – 143.
58. O. Masala, E.J.L. McInnes, P. O'Brien, Modelling the formation of granules: the influence of manganese ions on calcium pyrophosphate precipitates, *Inorganica Chimica Acta*, **339** (2002) 366 – 372.
59. O. Masala, P. O'Brien, G. Rafeletos, Formation of Spherical Granules of Calcium Pyrophosphate, *Crystal Growth & Design*, **3** (3) (2003) 431 – 434.
60. B.B. Parekh, M.J. Joshi, Growth and characterization of gel grown calcium pyrophosphate tetrahydrate crystals, *Crystal Research Technology*, **42** (2) (2007) 127 – 132.
61. E.H. Brown, J.R. Lehr, J.P. Smith, A.W. Frazier, Preparation and characterization of some calcium pyrophosphates, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **11** (1963) 214 – 222.
62. З. Камалов, А.Т. Здукос, В.А. Свистунов, О кристаллооптических свойствах некоторых пирофосфатов кальция, *Узбекский химический журнал*, **17** (4) (1973).
63. M.R. Christoffersen, N. Seierby, T.B. Zunic, J. Christoffersen, Kinetics of dissolution of triclinic calcium pyrophosphate dihydrate crystals, *Journal of Crystal Growth*, **203** (1999) 234 – 243.
64. В.В. Кохановский, О.Э. Борич, Е.А. Продан, Исследование взаимодействия дифосфата калия с азотнокислым барием, *Весті НАН Беларусі, Серія химических наук*, (3) (1993) 3 – 7.
65. В.В. Кохановский, Исследование взаимодействия дифосфата калия с азотнокислым марганцем в водном растворе, *Журнал неорганической химии*, **37** (10) (1992) 2180 – 2184.
66. М.В. Голощанов, Б.В. Мармыненко, Изучение пирофосфатов Mn(II), *Известия академии наук СССР, Неорганические материалы*, **12** (3) (1976) 485 – 490.
67. K. Brouzi, A. Ennaciri, F. Capitelli, V. Valentini, G. Mattei, M. Harcharras, Vibration Study of Manganese Ammonium Dihydrogendiphosphate Hydrated $Mn_{0.5}NH_4H_2P_2O_7 \cdot H_2O$, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **180** (2005) 545 – 553.
68. В.В. Кохановский, Е.А. Продан, Исследование взаимодействия дифосфата калия с азотнокислым кобальтом в водном растворе, *Журнал неорганической химии*, **33** (3) (1988) 761 – 765.

69. M. Harchrass, A. Ennaciri, F. Capitelli, G. Mattei, Vibrational spectra and thermal dehydration of $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diphosphate, *Vibrational Spectroscopy*, **33** (1) (2003) 189 – 196.
70. З.Н. Земцова, Синтез и термические превращения кристаллогидратов двойного дифосфата аммония – кобальта, *Известия академии наук СССР, Неорганические материалы*, **25** (1) (1989) 103 – 106.
71. В.В. Кохановский, Малорастворимые соединения в системе $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (изомольный разрез 0,5 моль/л), *Журнал неорганической химии*, **38** (12) (1993) 2054 – 2057.
72. В.В. Кохановский, Малорастворимые соединения в системе $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (изомольный разрез 1,5 моль/л), *Журнал неорганической химии*, **41** (8) (1996) 1382 – 1386.
73. А.В. Лавров, Т.А. Быканова, Ю.М. Кесслер, Влияние pH на взаимодействие ионов никеля с пирофосфатом калия, *Известия академии наук СССР, Неорганические материалы*, **12** (3) (1976) 491 – 494.
74. М.В. Голощапов, А.В. Лавров, Т.А. Быконова, Исследование пирофосфатов никеля, *Известия академии наук СССР, Неорганические материалы*, **11** (8) (1975) 1466 – 1470.
75. А.В. Лавров, Т.А. Быконова, Ю.М. Кесслер, Влияние pH на взаимодействие ионов никеля с пирофосфатом калия, *Известия академии наук СССР, Неорганические материалы*, **12** (3) (1976) 491 – 494.
76. В.В. Кохановский, З.Н. Земцова, Взаимодействие водных растворов пирофосфата калия и азотнокислой меди, *Весці НАН Беларусі, Серия химических наук*, (5) (1981) 5 – 9.
77. В.В. Кохановский, Исследование малорастворимых соединений в системе $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, *Журнал неорганической химии*, **40** (1) (1995) 173 – 176.
78. В. А. Копилевич, Л. Н. Щегров, Т. К. Панчук, Термические превращения $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5.3 \text{H}_2\text{O}$, *Журнал неорганической химии*, **38** (5) (1993) 792 – 795.
79. А. Акбаев, Система пирофосфат меди – пирофосфат аммония – вода при 30°C, *Журнал неорганической химии*, **20** (11) (1975) 3114 – 3116.
80. М.А. Сулейманова, М.А. Мукхамеджанов, Взаимодействие микроэлемента меди с пирофосфатом аммония в растворах, *Узбекский химический журнал*, **1**(1985) 61 – 63.
81. В.А. Копилевич, Т.К. Панчук, Л.Н. Щегров, Об условиях образования $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Журнал неорганической химии*, **37** (4) (1992) 762 – 766.

82. A. Pigaga, R. Juškėnas, and A. Selskis, A novel copper ammonium diphosphate–dimorphic $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **177** (2002) 1237 – 1243.
83. A.N. Frazier, J.P. Smith, J.R. Lehr, Precipitated Impurities in Fertilizers Prepared from Wet–Process Phosphoric Acid, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **14** (5) (1966) 522 – 529.
84. T. Flora, Die untersuchung der thermischen und infrarots – eigenschaften von den zinkammoniumpyrophosphaten, *Thermochimica Acta*, **76** (1984) 1 – 23.
85. J.F. McCullough, J.D. Hatfield, Solubility in system $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 - (\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C, *Journal Chemistry Enginery Data*, **17** (3) (1972) 334 – 337.
86. F. Capitelli, R. Khaoulaf, M. Harcharras, A. Ennaciri, S. Hmad Habyby, V. Valentini, G. Mattei, V. Bertolasi, Crystal structure and vibrational spectroscopy of the new acidic diphosphate $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Kristallographie*, **220** (1) (2005) 25 – 30.
87. R. Essehi, M. Lachkar, I. Svoboda, H. Fuess and B. El Bali, Synthesis, crystal structure and vibrational spectra of a new diammonium zinc (II) dihydrogendiphosphate dihydrate, $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallographica*, **61** (3) (2005) 32 – 34.
88. В.В. Кохановский, Химические взаимодействия дифосфата калия с азотнокислым кадмием в водном растворе, *Журнал неорганической химии*, **38** (6) (1993) 960 – 964.
89. Г.А. Селиванова, Н.Т. Кудрявцев, Система $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 - (\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C, *Неорганическая химия*, **19** (7) (1974) 1951 – 1954.
90. В.В. Кохановский, Исследование взаимодействия дифосфата калия с азотнокислым хромом в водном растворе, *Журнал неорганической химии*, **34** (1) (1989) 218 – 222.
91. В.А. Лейцин, С.Д. Греков, О природе железа (III), *Журнал неорганической химии*, **11** (9) (1966) 2116 – 2119.
92. В.В. Кохановский, О дифосфатах калия– железа, *Журнал неорганической химии*, **32** (6) (1987) 1420 – 1424.
93. Л.Ф. Ястребов, Л.Ф. Полина, И.В. Тананаев, Взаимодействие хлорида алюминия с пирофосфатами натрия и калия в водных растворах, *Известия академии наук СССР, Неорганические матерьялы*, **7** (9) (1971) 1533 – 1538.
94. Л.Ф. Ястребов, Л.Ф. Полина, Взаимодействие хлорида алюминия с пирофосфатами рубидия и цезия в водных растворах, *Известия академии наук СССР, Неорганические матерьялы*, **8** (2) (1972) 308 – 311.

95. Л.Ф. Ястребов, Л.Ю. Аликверова, Взаимодействие хлорида алюминия с пирофосфатом лития в водном растворе, Известия академии наук СССР, Неорганические матерьялы, **10 (1)** (1974) 174 – 176.
96. В.В. Кохановский, Е.А. Продан, О дифосфатах калия – алюминия, Журнал неорганической химии, **31 (7)** (1986) 1850 – 1854.
97. A. Hamady, T. Jouini, $\text{Na}_7\text{Y}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ – A new layer and tunnel structure, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **622** (1996) 1987 – 1990.
98. M. Harcharras, A. Ennaciri, A. Rulmont, B. Gilbert, Vibrational spectra and structures of double diphosphates $\text{M}_2\text{CdP}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), Spectrochimica Acta, **A53** (1997) 345 – 352.
99. N.A. Lazarev, Vibrational Spektra and Structure of Silicates, Consultants Bureau, New York 1972.
100. N. Khay, A. Ennaciri, M. Harcharras, Vibrational spectra of double diphosphates RbLnP_2O_7 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), Vibrational Spectroscopy, **27** (2001) 119 – 126.
101. O. Sarr, L. Diop, I.r. and Raman spectra of $\text{M}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}; n = 0, 1, 9$). Correlation between the POP bridge vibrational frequencies and the POP angle value, Spectrochimica Acta, **43A (8)** (1987) 999 – 1005.
102. B. Težak, Croatica Chemica Acta, Solid/Liquid Interfaces, **42 (2)** (1970) 81 – 110.
103. A.E. Nielsen, Croatica Chemica Acta, Precipitation, **42 (2)** (1970) 319 – 333.
104. J. Janickis, Fizikinė chemija, Mokslas, Vilnius 1987.
105. И.М. Вассерман, Химическое осаждения из растворов, Химия, Ленинград 1980.
106. А. Пигага, О. Тимофеева, О количественном выражении эффекта Тананаева, Журнал прикладной химии, **77 (7)** (2004) 1213 – 1214.
107. M.R. Christoffersen, T. Balic– Zunic, S. Pehrson, J. Christoffersen, Growth and precipitation of a monoclinic calcium pyrophosphate tetrahydrate indicating autoinhibition at pH 7, Journal of Crystal Growth, **212 (3 – 4)** (2000) 500–506.

6. AUTORIAUS MOKLO DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO

DISERTACIJOJE, SAŖAŠAS

1. A. Pigaga, O. Timofejeva, Quantitative Representation of Tananaev's Effect, *Rus. J. Appl. Sci.*, 2004, 77 (7).
2. A. Pigaga, O. Timofejeva, V. Pakštas, R. Butkienė, J. Vaičiūnienė, Formation of barely soluble compounds in the system $\text{CuSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, *Chemija*, 1 (2009) 19 – 26.
3. A. Pigaga, O. Timofejeva, V. Pakštas, R. Butkienė, J. Vaičiūnienė, A novel copper potassium diphosphate – dimorphic $\text{Cu}_3\text{K}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Chemija*, 1 (2009) 27 – 32.

7. PADĖKOS

Už pagalbą eksperimentinio darbo metu bei naudingus patarimus bei diskusijas rašant disertaciją dėkoju darbo vadovui vyr. m. dr. A. Pigagai.

Už pagalbą atliekant Rentgeno difraktometrinę analizę dėkoju habil.. dr. R. Juškėnui ir dr. V. Pakštui.

Nuoširdžiai dėkoju visiems kolegoms iš Chemijos instituto už pagalbą ir supratimą.