

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 538.911; 546.05

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СУЛЬФАМАТА КАДМИЯ $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

© 2019 г. И. С. Тимаков^{1,*}, В. А. Коморников¹, В. В. Гребенев¹, М. В. Цыганкова^{1,2},
Е. И. Лысакова^{1,2}, П. В. Андреев^{1,3}, Д. А. Семиков^{1,3}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Московский институт тонких химических технологий, Москва, Россия

³Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

* E-mail: selos93@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2017 г.

После доработки 25.09.2017 г.

Принята к публикации 24.10.2017 г.

Получена зависимость растворимости соединения $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ в интервале температур от 25 до 80°C. Выявлено, что ниже 40°C из водного раствора кристаллизуется $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выше этой температуры — $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$. Получены монокристаллы $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, определена их структура и исследованы некоторые физико-химические свойства.

DOI: 10.1134/S0023476119010302

ВВЕДЕНИЕ

Отработанные никель-кадмиевые аккумуляторы, основными компонентами которых являются весьма ценные, но токсичные соединения кадмия и никеля, в полной мере относятся к техногенным отходам, подлежащим обязательной переработке. Перспективный метод переработки — гидрометаллургический, а его ключевая стадия — выщелачивание [1]. Эффективным выщелачивающим агентом является сульфаминовая кислота. Но свойства получаемого на стадии выщелачивания сульфамата кадмия практически не изучены. Данные о термической устойчивости и растворимости сульфамата кадмия помогут объяснить его поведение в растворе и подобрать условия выщелачивания при переработке никель-кадмиевых аккумуляторов для наилучшего извлечения кадмия.

Настоящая работа посвящена определению условий получения качественных монокристаллических образцов сульфамата кадмия и исследованию их структуры и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза в качестве исходных веществ использовали сульфаминовую кислоту квалификации “ч.” (ТУ 6-09-2437-79) и оксид кадмия квалификации “ос. ч.” (ТУ 6-09-02-480-89). Чистоту используемого реактива предварительно проверяли методом рентгенофазового анализа (РФА).

Сульфаминовую кислоту квалификации “ч.”, содержащую только 86% основного компонента, дополнительно перекристаллизовывали для получения более чистого реактива. Качество перекристаллизованной сульфаминовой кислоты также проверяли методом РФА.

Синтез сульфамата кадмия осуществляли по методике [2, 3]. Растворимость исследовали изотермическим методом в интервале температур 25–80°C. Время установления равновесия (не менее 72 ч) находили экспериментально по временной зависимости содержания катиона кадмия в пробах раствора, которые отбирали каждые 2 ч в первые сутки эксперимента. Содержание кадмия определяли методом титриметрии [4]. Навеску вещества выдерживали в кристаллизаторе емкостью 500 мл при постоянном перемешивании. Отбор проб жидкой фазы и твердого остатка проводили непосредственно из кристаллизатора. Пробы твердого остатка отмывали от маточного раствора абсолютным этиловым спиртом с помощью пористого фильтра Шотта.

Монокристаллы сульфамата кадмия выращивали методом изотермического упаривания. Отбор кристаллов проводили непосредственно из кристаллизатора с помощью пинцета с тефлоновыми наконечниками, после чего отобранные образцы просушивали на воздухе.

Рентгенофазовый анализ проводили на воздухе с использованием дифрактометров Shimadzu XRD-6000 (графитовый изогнутый монохрома-

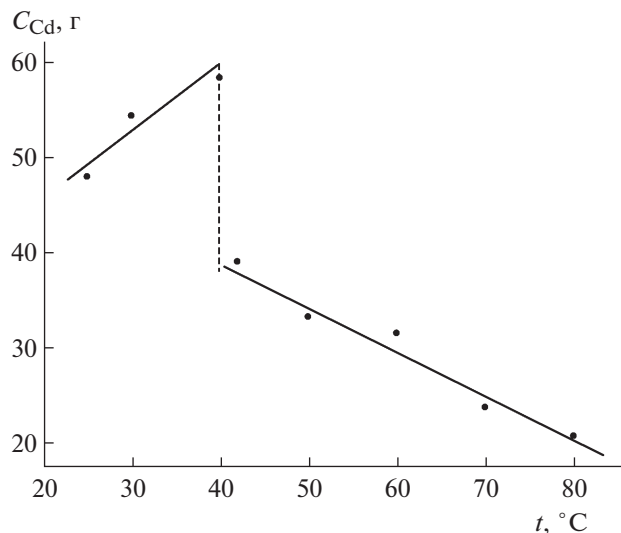


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости сульфата кадмия в 100 г воды.

тор, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, непрерывный режим съемки со скоростью 2 град/мин, шаг 0.02° в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$, неподвижный образец) и Shimadzu XRD-7000 (никелевый фильтр, излучение CuK_{α} , пошаговый режим съемки с экспозицией 1–3 с, шаг 0.02° в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$, вращение образца со скоростью 60 об./мин). Обработку дифрактограмм (вычитание фона, удаление $K_{\alpha 2}$ -линий) и качественный анализ выполняли с помощью программного комплекса Bruker-EVA и базы данных PDF-2 (2012 г.).

Программный комплекс CrysAlisPro [5] применяли для определения симметрии и параметров элементарной ячейки, а также для расчета интегральных интенсивностей отражений по дифракционным картинкам. Атомную структуру решали и уточняли с помощью программных комплексов SHELXS [6], SHELXL [7], WinGX [8].

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на приборе синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (NETZSCH) в токе аргона (70 мл/мин) в различных температурных интервалах со скоростью 5 К/мин. При анализе использовали платиновые тигли. Погрешность определения массы образца внутренними весами составляла $\Delta m = \pm 0.2$ мкг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Время установления равновесия при приготовлении насыщенного раствора — 48–60 ч, что определено по временной зависимости содержания катиона Cd^{2+} в растворе (при температуре 25°C оно достигает максимального значения и перестает изменяться на третьи сутки). Во всех

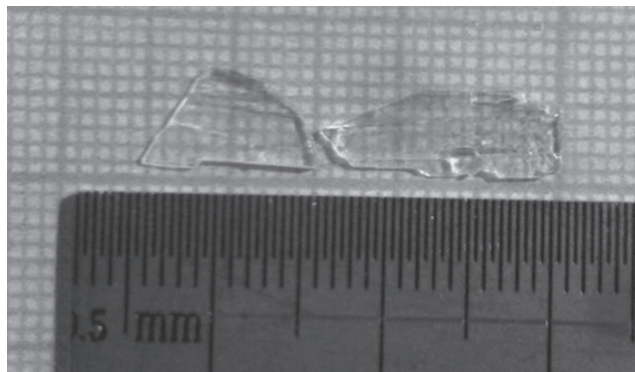


Рис. 2. Полученные монокристаллы сульфата кадмия.

последующих экспериментах растворы предварительно перемешивали в течение 72 ч.

Экспериментальная температурная зависимость растворимости сульфата кадмия в воде, определенная по количественному содержанию ионов кадмия в образцах жидкой фазы, отобранных при различных температурах, приведена на рис. 1. Полученная зависимость характеризуется изломом при 40°C . Эта температура качественно разграничивает условия кристаллизации двух различных фаз из водного раствора, что было подтверждено методом РФА. При температуре ниже 40°C кристаллизуется фаза $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при более высокой температуре — фаза $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$. Отметим, что фаза $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляет классическую температурную зависимость растворимости (растворимость увеличивается с ростом температуры), в то время как фаза $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ ведет себя противоположным образом (с ростом температуры растворимость снижается).

Руководствуясь полученной температурной зависимостью растворимости, проводили рост монокристаллических образцов методом изотермического упаривания. Для этого готовили раствор, температура насыщения которого ниже температуры изменения фазового состава осадка (40°C). Затем его охлаждали до комнатной температуры и упаривали в течение 14–21 сут.

Таким образом, были получены бесцветные, оптически прозрачные игольчатые монокристаллы сульфата кадмия размером $\sim 2 \times 2 \times 10$ мм (рис. 2). Методами рентгеноструктурного анализа, ДСК/ТГА, РФА исследованы их структура и физико-химические свойства.

Начальный фрагмент структуры монокристалла находили методом тяжелого атома. Координаты остальных атомов, в том числе атомов водорода, были определены с помощью разностного синтеза электронной плотности. Модель структуры кристалла уточняли в анизотропном прибли-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\bar{1}$, 1
a, b, c , Å	5.4647(2), 5.4746(2), 7.1517(2)
α, β, γ , град	102.540(3), 103.487(3), 94.923(3)
V , Å ³	200.985(12)
D_x , г/см ³	2.814
μ , мм ⁻¹	3.258
T , К	293(2)
Размер образца, мм	0.14 × 0.11 × 0.06
Дифрактометр	Xcalibur, Sapphire3, Gemini
Излучение; λ , Å	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
Учет поглощения	Multi-scan [5]
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.764, 1
Тип сканирования	ω
$\theta_{\max}$, град	36.31
Пределы h, k, l	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -11 \leq l \leq 11$
Число отражений: измененных/независимых (N_1), R_{int}/c $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	6137/1937, 0.0194/1909
Число уточняемых параметров	78
S	1.1142
R_1/wR_2 по (N_2)	0.0138/0.0360
R_1/wR_2 по (N_1)	0.0135/0.0359
$\rho_{\min}/\rho_{\max}$, э/Å ³	-0.37/0.56
Программы	CrysAlis [5], Shelx [6]

жении тепловых колебаний всех атомов, кроме атомов водорода, в полноматричном варианте с использованием квадратов модулей структурных амплитуд. Кристаллохимические параметры, данные эксперимента и основные результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры — в табл. 2. Информация об исследованной структуре депонирована в банк данных ICSD (№ 431842).

В результате рентгеноструктурного анализа определена точная химическая формула соединения $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Общий вид атомной

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры в структуре $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$, Å ²
Cd1	0.5	0	0	0.017(1)
N1	0.8023(1)	0.3508(2)	0.1764(1)	0.017(1)
S1	0.1083(1)	0.3133(1)	0.2603(1)	0.014(1)
O1	0.4306(2)	0.1487(2)	-0.2755(1)	0.026(1)
O2	0.2018(1)	0.2690(2)	0.0813(1)	0.020(1)
O3	0.0955(2)	0.0979(2)	0.3443(1)	0.024(1)
O4	0.2342(2)	0.5480(2)	0.4014(1)	0.023(1)
H1	0.755(3)	0.401(4)	0.285(3)	0.027(4)*
H2	0.801(4)	0.469(4)	0.103(3)	0.038(5)*
H3	0.315(4)	0.098(4)	-0.365(3)	0.038(5)*
H4	0.527(5)	0.197(4)	-0.325(3)	0.040(6)*

* Параметры атомов водорода уточнены в изотропном приближении тепловых колебаний.

структуры представлен на рис. 3. В независимой части элементарной ячейки содержится атом кадмия, располагающийся в частной позиции, тетраэдр SO_3NH_2 и молекула воды.

Координационное окружение кадмия октаэдрическое. Его вершины заняты симметрично-эквивалентными парами ионов кислорода, аминогрупп и молекул воды. Сера располагается в тетраэдрах, три вершины которых занимают ионы кислорода, одну — аминогруппа. Характерные длины связей и валентные углы приведены в табл. 3. Октаэдры и тетраэдры образуют цепочки вдоль направления $[110]$.

По полученным структурным данным рассчитана дифрактограмма для $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На рис. 4 представлены для сравнения теоретическая дифрактограмма и дифрактограммы донных фаз, отобранных при 30 и 80°C. Рисунок демонстрирует полное совпадение рассчитанной дифрактограммы и дифрактограммы низкотемпературного образца. Дифрактограмма высокотемпературного образца значительно отличается от двух других.

В результате исследования тепловых свойств методом ДСК/ТГА (рис. 5) установлено, что соединение $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является термически устойчивым вплоть до температуры 50°C. В интервале температур от 50 до 70°C на термограмме монокристаллического образца наблюдается потеря массы 7.58%.

Таблица 3. Межатомные расстояния и углы между связями в структуре $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Связь	$d, \text{\AA}$	Атомы	Угол, град	Связь	Угол, град
Cd1–O1	$2.2564(8) \times 2$	O1–Cd1–O1 ⁽²⁾	180	N1 ⁽²⁾ –Cd1–O2	95.58(3)
Cd1–O2	$2.3759(7) \times 2$	O1–Cd1–N1 ⁽²⁾	88.54(3)	N1–Cd1–O2	84.42(3)
Cd1–N1	$2.3320(8) \times 2$	O1 ⁽²⁾ –Cd1–N1 ⁽²⁾	91.46(3)	O2 ⁽²⁾ –Cd1–O2	180
S1–N1 ⁽¹⁾	1.6859(8)	O1–Cd1–N1	91.46(3)	S1–O2–Cd1	128.06(4)
S1–O2	1.4666(7)	O1 ⁽²⁾ –Cd1–N1	88.54(3)	O3–S1–O4	114.63(5)
S1–O3	1.4383(8)	N1 ⁽²⁾ –Cd1–N1	180	O3–S1–O2	113.99(5)
S1–O4	1.4500(8)	O1–Cd1–O2 ⁽²⁾	97.09(3)	O4–S1–O2	112.03(5)
		O1 ⁽²⁾ –Cd1–O2 ⁽²⁾	82.91(3)	O3–S1–N1 ⁽¹⁾	104.53(4)
		N1 ⁽²⁾ –Cd1–O2 ⁽²⁾	84.42(3)	O4–S1–N1 ⁽¹⁾	106.82(4)
		N1–Cd1–O2 ⁽²⁾	95.58(3)	O2–S1–N1 ⁽¹⁾	103.62(4)
		O1–Cd1–O2	82.91(3)	S1 ⁽¹⁾ –N1–Cd1	119.94(4)
		O1 ⁽²⁾ –Cd1–O2	97.09(3)		

Коды симметрии: ⁽¹⁾ $1+x, y, z$; ⁽²⁾ $-x, -y, -z$.

Данное изменение массы может соответствовать потере двух молекул воды.

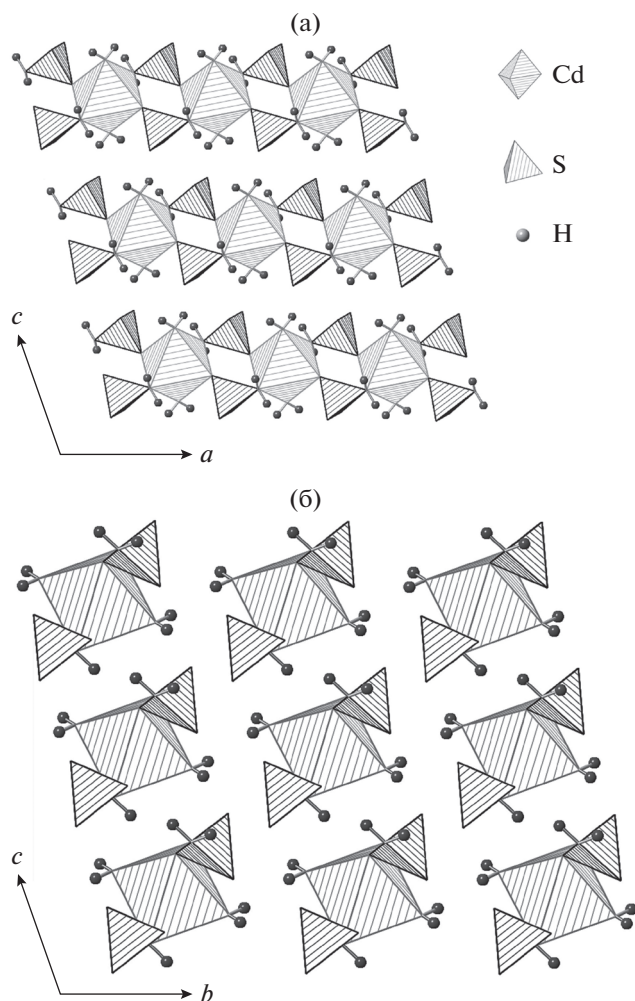


Рис. 3. Проекция структуры кристалла на плоскость: XZ (а), YZ (б).

Дегидратированный образец исследован методом РФА. По 30 пикам порошковой дифрактограммы в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ были определены следующие параметры ячейки: $a = 13.58$, $b = 6.92$, $c = 6.94 \text{ \AA}$, $V = 651.3 \text{ \AA}^3$, ромбическая сингония. Для определения параметров элементарной ячейки был использован программный комплекс Bruker-TOPAS [9]. Полученные данные в пределах погрешностей совпадают с параметрами элементарной ячейки безводного сульфата кадмия $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ [10]. То есть излом при 40°C на температурной зависимости растворимости сульфата кадмия (рис. 1) отвечает

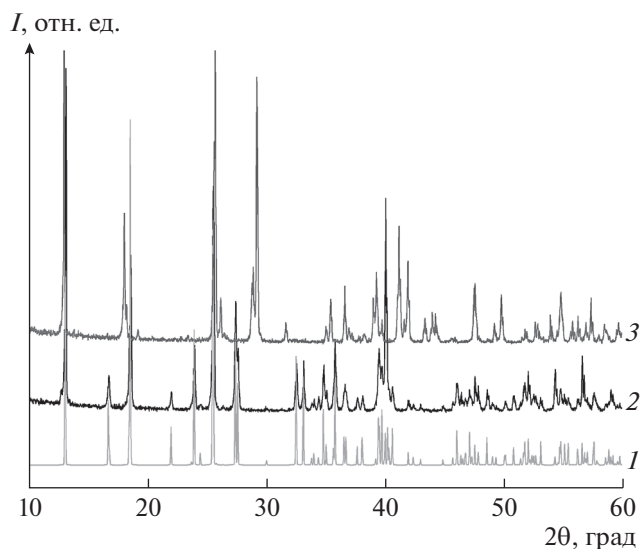


Рис. 4. Сравнение теоретической дифрактограммы (1) и дифрактограмм донной фазы, отобранной при 30°C (2) и при 80°C (3).

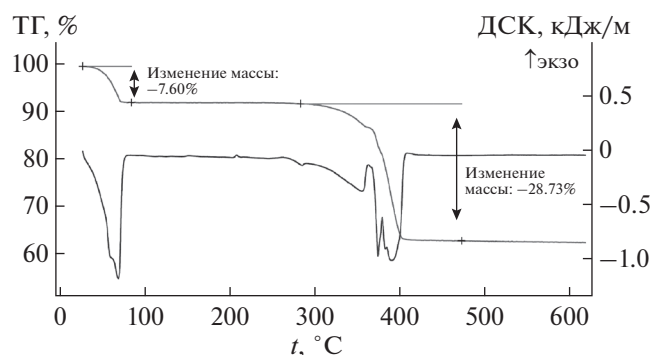


Рис. 5. ДСК/ТГА в интервале температур 30–600°C.

началу кристаллизации безводного сульфамата кадмия.

При дальнейшем нагревании в интервале температур от 250 до 400°C происходит разложение вещества с образованием CdSO_4 , сопровождающееся большой потерей массы 28.9%, что немного меньше теоретического значения (31.56%) (рис. 5). Фазовый состав образца, полученного в результате термического разложения сульфамата кадмия, был определен методом РФА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые экспериментально установлена температурная зависимость состояния сульфамата кадмия в насыщенном водном растворе. Показано существование в растворе кристаллогидрата $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его переход в безводную форму при температурах выше 40°C. Были выращены монокристаллы сульфамата кадмия, исследованы их кристаллическая структура и физико-химические свойства. Условия роста монокристаллов выбирали на основе впервые полученной температурной зависимости растворимости сульфамата кадмия в воде.

Для монокристаллических образцов установлена температура перехода двухводного кристаллогидрата $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в безводную форму $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, которая согласуется с поведением сульфамата кадмия в растворе. Отметим, что о подобном поведении сульфамата кадмия сообща-

лось ранее [11]. Однако температура перехода $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в безводную форму $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ (~140°C) значительно отличается от значения, полученного в настоящей работе (~40°C). К сожалению, в [11] не представлены результаты качественного анализа исследуемых веществ.

Была решена структура впервые синтезированных монокристаллов. Получены достаточно точные структурные данные ($R_1 = 0.0134$, $wR_1 = 0.035$). Известны структуры, подобные $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, отвечающие общей формуле $\text{Me}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me} = \text{Ni}^{2+}$, Mn^{2+} , Ca^{2+}) [12].

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект RFMEFI62114X0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дробот Д.В., Львовский А.И., Цыганкова М.В. и др. Заявка на патент № 2015101917. Способ переработки электродной массы отрицательных электродов никель-кадмий-железных щелочных аккумуляторов. 22.01.2015.
2. Chogull H.S., Goetz L.V. // Fort Hays Kansas State College. 1957. V. 60. P. 78.
3. Patent US3321273 A. Process for the Preparation of Metal Sulfamates / Tenneco Chem. Fischer A. 1968.
4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
5. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.35. Oxford Diffraction Ltd, 2014.
6. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
7. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281.
8. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.
9. Coelho A.A. // J. Appl. Cryst. 2000. V. 33. P. 899.
10. Bicelli L., La Vecchia A. // Acta Cryst. 1956. V. 9. P. 536.
11. Karaivanova M.S., Gjurova K.M., Petrova R.P. // Thermochimica Acta. 1992. V. 198. P. 113.
12. Angerer P. // Croatica Chem. Acta. 1999. V. 72. № 2–3. P. 295.