https://www.sworldjournal.com/index.php/swj/article/view/swj11-03-050
DOI: 10.30888/2663-5712.2022-11-03-050

УДК 546.185:542.91:47’46

SYNTHESIS OF SOLID SOLUTION HYDRATED ZINC AND MAGNESIUM PHOSPHATES WITH GIVEN COMPOSITION

СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ГІДРАТОВАНИХ ЦИНКУ І МАГНІЮ ФОСФАТІВ ЗАДАНОГО СКЛАДУ

Antraptseva N.M. / Антрапцева Н.М.
d.c.s., prof. / д.х.н., проф.
Begal M.N. / Бегаль М.М.
student / студентка
National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv, Geroev Oboronu, 15
Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Героїв Оборони, 15, 03041
Bila G.N. / Біла Г.М.
c.c.s., as.prof. / к.х.н., доц.
National University of Food Technologies, Kyiv, Volodymyrska str., 68,01601
Національний університет харчових технологій, Київ, вул. Володимирська, 68, 01601

Анотація. *Визначено умови спільного осадження катіонів Zn^{2+} і Mg^{2+} в системі $ZnSO_4$–$MgSO_4$–$K_4P_2O_7$-H_2O. Синтезовано цинку-магнію дифосфати із загальною формулою $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \leq 0,31$). Встановлено, що вони являють собою обмежений твердий розчин заміщення на основі структури $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Отримано їх рентгенометричні та ІЧ спектроскопічні характеристики. Розраховано параметри елементарної комірки, які перебувають у відповідності до закону Вегарда.*

Ключові слова*: гідратовані дифосфати, ізоморфне заміщення, твердий розчин.*

Вступ.

Неорганічні фосфати, що містять в структурі декілька катіонів у різному співвідношенні, завдяки різноманітності складу, будови, властивостей, використовують в багатьох областях сучасної науки, техніки, сільського господарства [1,2]. Дані про дифосфати цинку-магнію змінного складу в літературі практично відсутні, хоча завдяки відомому явищу ізоморфізму вони мають оптимальні властивості з точки зору їх конкретного застосування.

Мета роботи – визначити умови спільного осадження катіонів цинку і магнію, отримати та дослідити твердий розчин гідратованих дифосфатів цинку і магнію заданого складу із структурою $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

Методика експерименту.

Синтез здійснювали методом ізомолярних серій при сумісному осадженні катіонів цинку і магнію в системі $ZnSO_4$–$MgSO_4$–$K_4P_2O_7$-H_2O. В якості вихідних розчинів використовували 0,1 моль/л водні розчини $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ та $K_4P_2O_7$ кваліфікації «ч.д.а.».

Умови спільного осадження катіонів Zn^{2+} і Mg^{2+} обирали за результатами досліджень в окремих серіях дослідів складу продуктів взаємодії в системах $ZnSO_4 – K_4P_2O_7 – H_2O$ і $MgSO_4 – K_4P_2O_7 – H_2O$. Оптимальними виявилися такі умови: співвідношення у складі вихідних розчинів $n = P_2O_7^{4-}/\sum Zn,Mg = 0.3$; концентрація розчинів $C = 0.1$ моль/л; тривалість взаємодії – за досягнення рівноваги; температура взаємодії – 25 °С.

Синтез здійснювали аналогічно описаному в [3], змінюючи у вихідних

розчинах співвідношення цинку і магнію (К=Zn/Mg, мольне) в межах від 100 % мольн. $ZnSO_4$ до 50 % мольн. $MgSO_4$. Співвідношення осаджувача – калію дифосфату і катіонів ($n=P_2O_7^{4-}/\sum Zn,Mg$) під час синтезу підтримували постійним ($n = P_2O_7^{4-}/\sum Zn,Mg = 0,3$).

Вміст фосфору визначали ваговим хінолін-молібдатним методом, аніонний склад – за допомогою кількісної паперової хроматографії, цинку – комплексонометричним титруванням, магній знаходили як різницю між сумою катіонів та вмістом цинку.

Для ідентифікації і досліджень дифосфатів застосовували рентгенофазовий аналіз (дифрактометр ДРОН-3-М із обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу IBM PC/AT 386; CuK_α - випромінювання). Спектроскопічні дослідження виконували в діапазоні 4000–400 $см^{-1}$ із застосуванням ІЧ спектрометра Nexus-470 фірми Nicolet із Фур'є перетворенням і програмним забезпеченням Omnic.

Результати та їх обговорення.

Згідно результатів потенціометричних досліджень, стан рівноваги в системі $ZnSO_4$–$MgSO_4$–$K_4P_2O_7$–H_2O, який фіксували за стабілізацією значень pH маточних розчинів, досягається за 14 діб. За характером змін в ході потенціометричних кривих визначено аналогію у процесах, що відбуваються між маточними розчинами і твердою фазою, за відсутності у системі магнію і за умов $1.50 \leq K \leq 9.00$. Вони схожі між собою як за значенням pH, так і за характером змін pH маточних розчинів. Значення та характер змін pH маточних розчинів при K=1.00 суттєво відрізняються від вище зазначених.

Такий характер зміни значень pH свідчить про утворення за значень $1.50 \leq K \leq 9.00$ твердих фаз, що мають близькі хімічні властивості і, в першу чергу, розчинність у водних розчинах. Аналогічний висновок був отриманий завдяки аналізу діаграми «склад-властивості», побудованої за результатами аналізу рівноважних маточних розчинів. За умов $1.50 \leq K \leq 9.00$ залишкові концентрації цинку – $C^{зал.}(Zn^{2+})$ в маточних розчинах зменшуються, магнію – $C^{зал.}(Mg^{2+})$ зростають. Значення $C^{зал.}(P_2O_7^{4-})$ та pH залишаються практично постійними. Така закономірність зміни залишкових концентрацій зберігається до значення K = 1.50. При $K \leq 1.00$ спостерігається зниження значень pH маточних розчинів, що фіксується у вигляді характерних перегинів на кривих.

У відповідності до результатів аналізу рівноважних маточних розчинів знаходяться дані хімічного аналізу твердої фази, одержаної під час взаємодії в системі $MgSO_4$–$ZnSO_4$–$K_4P_2O_7$–H_2O (табл. 1).

Хімічний склад осаду, одержаного за відсутності у вихідних розчинах Mg^{2+}, повністю узгоджується із розрахунковим складом для індивідуального цинку дифосфату, ідентифікованого за результатами рентгенометричних і спектроскопічних характеристик, відомих для $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ [3]. За умов $1.50 \leq K \leq 9.00$ вміст цинку в складі твердої фази поступово зменшується; вміст магнію – збільшується. Вміст фосфору і води характеризується практично постійними значенням, які близькі до їх вмісту в складі $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Ідентифікація твердої фази показала, що за умов $1.50 \leq K \leq 9.00$ осаджуються дифосфати лише однієї кристалічної фази, які не містить домішок інших фаз.

Рентгенометричні та спектроскопічні характеристики цієї фази аналогічні відомим для $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ [2,3]. Однак хімічний аналіз одержаних дифосфатів свідчить про присутність як цинку, так і магнію (табл. 1). Це дає підстави розглядати дифосфати, утворені при $1.50 \le K \le 9.00$, як твердий розчин заміщення з загальною формулою $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \le 0,31$).

Таблиця 1 - Характеристика рівноважної твердої фази в системі $ZnSO_4 – MgSO_4 – K_4P_2O_7 – H_2O$ ($n = P_2O_7^{4-}/\Sigma Zn^{2+}$, $Mg^{2+} = 0.3$; С = 0.1 моль/л)

К = Zn/Mg, мольне	Склад твердої фази, %				Хімічний склад	Фазовий склад (за результатами РФА та ІЧ-спектроскопії
	Zn	Mg	P	H_2O		
-	33,73	-	15,67	22,62	$Zn_{2,00}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Твердий розчин загальної формули $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 \le x \le 0,31$) на основі структури $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$
9,00	31,96	0,45	15,71	22,76	$Zn_{1,92}Mg_{0,07}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	
4,00	31,14	0,31	15,85	23,00	$Zn_{1,86}Mg_{0,14}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	
2,33	30,43	0,80	15,97	22,92	$Zn_{1,80}Mg_{0,20}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	
1,50	28,76	1,71	16,30	23,21	$Zn_{1,69}Mg_{0,31}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	
1,00	27,65	2,83	16,46	24,62	Суміш $Zn_{1,69}Mg_{0,31}P_2O_7 \cdot 5H_2O$ і $Mg_2P_2O_7 \cdot 8H_2O$	Механічна суміш фаз із структурами $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ і $Mg_2P_2O_7 \cdot 8H_2O$

Авторська розробка

Зменшення *K* до 1.00 супроводжується утворення механічної суміші двох кристалічних фаз різних структур, які чітко фіксуються на рентгенограмах найбільш інтенсивними дифракційними відображеннями. Про це свідчать і результати ІЧ спектроскопічних досліджень (рис.).

Про присутність дифосфатів з різною структурою свідчать зміни, що фіксуються в ІЧ спектрах як в області коливань молекул кристалізаційної води (3600-3000 $см^{-1}$, 1680-1630 $см^{-1}$), так і в області коливань аніона $P_2O_7^{4-}$

За даними рентгенівських досліджень всі дифосфати твердого розчину складу $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ізоструктурні індивідуальному дифосфату $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Дані табл. 2 свідчать про те, що параметри елементарної комірки синтезованих дифосфатів цинку-магнію змінюються залежно від їх складу. Це відбувається у відповідності до закону Вегарда є доказом утворення твердого розчину заміщення.

Співставлення даних РФА, ІЧ спектроскопічного та хімічного аналізів вказує на те, що під час взаємодії водних розчинів сульфатів цинку і кобальту та калій дифосфату за умов $1.50 \le K \le 9.00$ утворюється обмежений твердий розчин заміщення із загальною формулою $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$. Максимальне значення *x* становить 0.31, тобто насиченим твердим розчином є дифосфат

складу $Zn_{1,69}Mg_{0,31}P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

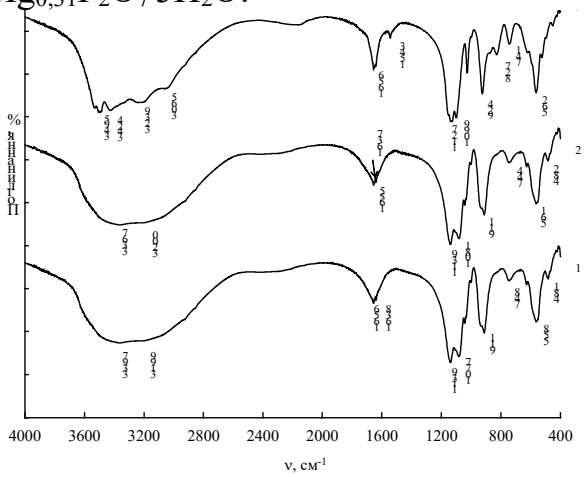

Рисунок – ІЧ спектри поглинання $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ (1), насиченого твердого розчину $Zn_{1,69}Mg_{0,31}P_2O_7 \cdot 5H_2O$ (2), механічної суміші двох фаз (3)

Таблиця 2 – Параметри елементарної комірки дифосфатів твердого розчину $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$, $0 \le x \le 0.31$, орторомбічна сингонія

Дифосфат	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм^3
$Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	2.5648	0.9150	0.8407	1.9731
$Zn_{1,86}Mg_{0,14}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	2.5523	0.9145	0.8193	1.9121
$Zn_{1,69}Mg_{0,31}P_2O_7 \cdot 5H_2O$	2.5453	0.9144	0.8117	1.8897

Авторська розробка

Висновки.

Досліджено умови утворення, склад і природу продуктів взаємодії в системі $ZnSO_4$–$MgSO_4$–$K_4P_2O_7$-H_2O.

Визначено, що за співвідношення у складі вихідних розчинів $n = P_2O_7^{4-}/\sum Zn,Mg = 0.3$, $1.50 \le K = Zn/Mg$, мольне, ≤ 9.00, концентрації розчинів C=0,1 моль/л, тривалості взаємодії 14 діб, температури 25 °С, сумісне осадження катіонів цинку і магнію відбувається з утворенням твердого розчину гідратованих цинку і магнію дифосфатів.

Він за хімічною природою є обмеженим твердим розчином заміщення з загальною формулою $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$. Області його гомогенності та склад залежать від співвідношення катіонів у вихідних розчинах і змінюються в межах $0<x\le0,31$. Кристалізуються дифосфати твердого розчину в орторомбічній сингонії і структурно однотипні з $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

Для синтезованого твердого розчину одержано рентгенометричні та ІЧ спектроскопічні характеристики, розраховано параметри елементарної комірки, що змінюються у відповідності до закону Вегарда.

Література:

1. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application / A. Q. Acton. – Atlanta, Georgia : Scholarly Editions, 2013. – 374 p.

2. Антрапцева Н.М. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів / Н.М. Антрапцева, Н.В. Солод. – К : "КОМПРИНТ", 2018. – 443 с.

3. Антрапцева Н.М. Об условиях синтеза твердого раствора $Zn_{2-x}Co_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ / Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачева // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 7–12.

Abstract. *The conditions of co-precipitation of Zn^{2+} and Mg^{2+} cations in the system $ZnSO_4$–$MgSO_4$–$K_4P_2O_7$-H_2O are determined. Zinc-magnesium diphosphates with the general formula $Zn_{2-x}Mg_xP_2O_7 5H_2O$ ($0 < x \leq 0,31$) were synthesized. Their nature is investigated. Is established, that they represent the limited solid solution of replacement on the basis of structure $Zn_2P_2O_7 5H_2O$. The X-rays and IR spectroscopic characteristics of the synthesized solid solution were obtained. The parameters of the unit cell of solid solution diphosphates are calculated. They are shown to be in accordance with Wegard's law, characterizing the formation of a limited solid substitution solution.*

Key words: *hydrated diphosphates, isomorphic substitution, solid solution.*

Стаття відправлена: 20.01.2022 р.

© Антрапцева Н.М., Бегаль М.М., Біла Г.М.