



УДК 546.185:542.91:47'46

TWO DIRECTIONS OF FORMATION OF SOLID SOLUTION OF ANHYDROUS COBALT(II) AND ZINC DIPHOSPHATES
ДВА НАПРЯМИ УТВОРЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ БЕЗВОДНИХ КОБАЛЬТУ(II) І ЦИНКУ ДИФОСФАТІВ

Antraptseva N.M. / Антрапцева Н.М.

d.c.s., prof. / д.х.н., проф.

Filkin I.I. / Фількін І.І.

student / студент

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,

Kyiv, Geroev Oboroni, 15

Національний університет біоресурсів і природокористування України,

Київ, Героїв Оборони, 15, 03041

Bila G.N. / Біла Г.М.

c.s.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 склад, температурні інтервали утворення і термічної стабільності продуктів термообробки твердого розчину загальної формули $Co_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \leq 0.39$). Конкретизовано вплив на них природи катіона. Ідентифіковано кінцевий продукт термообробки – твердий розчин безводних дифосфатів складу $\alpha-Co_{2-x}Zn_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.39$). Показано, що утворення його відбувається одночасно за двома напрямками. Перший з них реалізується на 69 – 62% внаслідок дегідратації вихідного кристалогідрату. Відповідно до другого, 31 – 38% $\alpha-Co_{2-x}Zn_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.39$) утворюється завдяки твердофазній взаємодії проміжних продуктів зневоднення. Запропоновано послідовність термічних і структурних перетворень, що супроводжують утворення твердого розчину безводних кобальту(II) і цинку дифосфатів складу $\alpha-Co_{2-x}Zn_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.39$).

Ключові слова: безводні дифосфати, твердий розчин, напрямок, утворення.

Вступ.

Відповідно до сучасних уявлень про природу і стан води в кристалогідратах, молекули води, що входять в їх кристалічну решітку, не є нейтральними структурними елементами [1]. Вони, залежно від механізму видалення, здатні приймати участь у твердофазному гідролізі солі, реалізація якого спричинює значні ускладнення перебігу фізико-хімічних і структурних термічних перетворень кристалогідратів, зокрема феномен поліконденсації фосфатного аніона. В існуючій на сьогодні моделі термічної поведінки кристалогідратів неорганічних фосфатів ще не знайшли однозначного пояснення питання взаємозв'язку механізму видалення води, що міститься в структурі гідрату, та глибини реалізації його твердофазного гідролізу. Дані про механізми видалення води під час зневоднення твердого розчину гідратованих дифосфатів Co(II) і Zn в літературі відсутні.

Мета даної роботи – дослідити термічну дегідратацію твердого розчину дифосфатів Co(II) і Zn гексагідратів, визначити склад продуктів часткового і повного зневоднення та механізм видалення води.



Методика експерименту.

Твердий розчин дифосфатів загальної формули $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.39$) одержували осадженням в системі $\text{CoSO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ аналогічно описаному в [2]. В якості основного об'єкту дослідження використовували насичений твердий розчин складу $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Зневоднення досліджували в інтервалі 298 – 1200 К в умовах динамічного режиму нагрівання (деріватограф Q-1500D). Методична частина роботи відповідає наведеному в [3].

Результати та їх обговорення.

Відповідно до результатів термоаналітичних досліджень, нагрівання дифосфату $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ реєструються на кривій ДТА тепловими ефектами в інтервалах 358 – 513 і 558 – 698 К. Перша стадія зневоднення описується двома ендотермічними ефектами з максимумами при 443 К і 465 К. Друга – ендотермічним ефектом неправильної форми, який є наслідком накладання двох теплових ефектів з максимумами процесів при 613 і 633 К. На кривій ТГ втрати маси реєструються двома основними ступенями, що відповідають видаленню 4.23 і 1.63 моль H_2O . Закінчується зневоднення дифосфату видаленням остаточних 0.14 моль H_2O в інтервалі 698 – 843 К.

Аналіз продуктів зневоднення, одержаних нагріванням $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до 463 і 513 К, свідчить про те, що видалення 3.95 і 0.28 моль H_2O супроводжується утворенням суміші дифосфатів меншої гідратності. Один з них ідентифікований за рентгенометричними характеристиками як дигідрат складу $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В ІЧ спектрі його утворення співвідноситься із зменшенням з 6 до 3 кількості смуг поглинання валентних коливань ОН-груп молекул води та зникненням смуги $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 1655 cm^{-1} (рис.).

В області коливань $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -аніона зміни спостерігаються в діапазоні валентних коливань місткового зв'язку Р – О – Р (720 – 930 cm^{-1}): зникає смуга $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ 872 cm^{-1} , смуга 827 cm^{-1} перетворюється на плече 816 cm^{-1} , синглетна смуга $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ 740 cm^{-1} перетворюється на дублет 787 і 725 cm^{-1} . Це свідчить про присутність в твердій фазі крім $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ іншого дифосфату, ідентифікованого як гексагідрат складу $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Встановлені перебудови відбуваються із збереженням кристалічної структури вихідного кристалогідрату і свідчать про те, що кристалогідратна вода при нагріванні $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в інтервалі 358 – 513 К видалається у вигляді молекулярної одиниці (молекулярний механізм).

Особливістю другої стадії зневоднення $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, як показали результати хроматографічного аналізу продуктів, одержаних за 558 К (табл.), є реалізація одночасно двох процесів:

- деструкції дифосфатного аніону (вміст монофосфату зростає до 6.8 % мас., дифосфату - зменшується до 11.6 % мас.; ступінь перетворення дифосфату становить 38 %);
- аніонної конденсації (утворюються фосфати ступінь поліконденсації (n), яких становить 4).

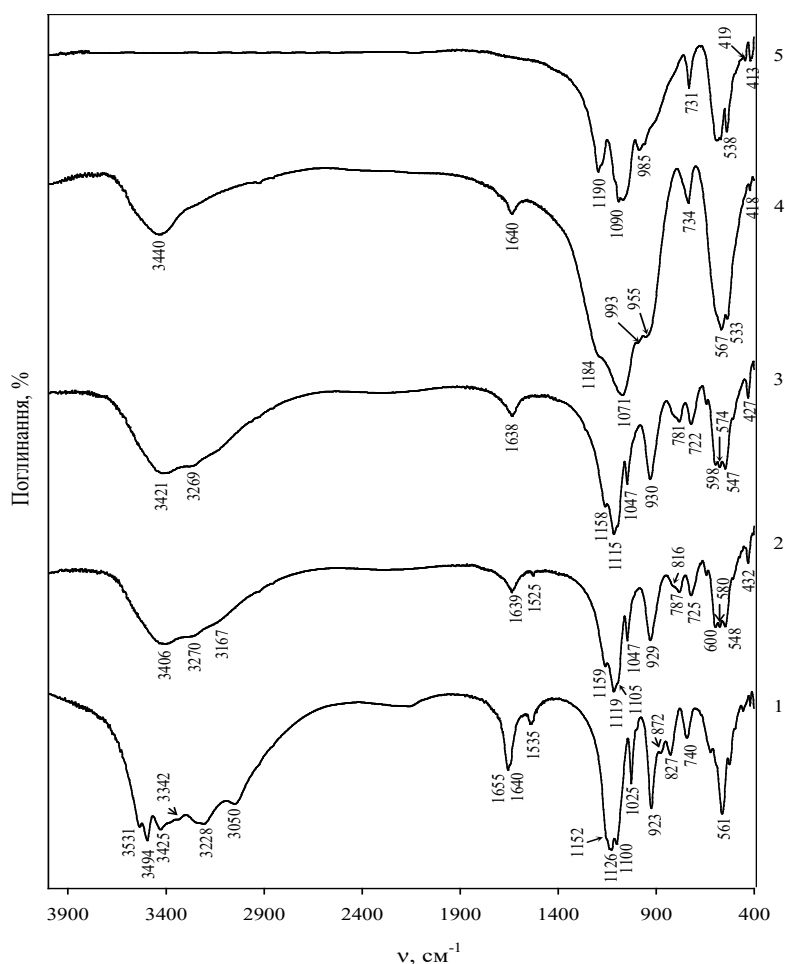


Рисунок – ІЧ спектри продуктів термічної дегідратації $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, одержаних при 358 (1), 463 – 513 (2), 558 (3), 698 (4), 843 – 1273 К (5)

Таблиця - Аніонний склад продуктів часткового і повного зневоднення $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Темпера- тура, К	Втрати маси, моль H_2O	P заг., % мас.	Вміст фосфору, % мас., у вигляді							
			МОНО-	ДИ-	три-	тетра-	пента-	гекса-	гепта- фосфату	
358	-	15.42	0.6*	14.8	-	-	-	-	-	-
463	3.95	18.74	1.5*	17.2	-	-	-	-	-	-
513	4.23	19.03	2.7	16.3	-	-	-	-	-	-
558	4.36	19.17	6.8	11.6	0.4	0.2	-	-	-	-
633	5.45	20.41	5.3	13.2	1.0	0.4	0.3	< 0.1	< 0.1	-
698	5.86	20.92	3.8	17.1	< 0.1	-	-	-	-	-
843-1273	6.00	21.10	1.3*	19.8	-	-	-	-	-	-

Авторська розробка

Встановлені перетворення свідчать про те, що вода в інтервалі 513 – 558 К видаляється за дисоціативним механізмом, приймаючи участь у



внутрішньомолекулярному гідролізі солі. Моно- і поліфосфати, що утворюються внаслідок його реалізації, рентгеноаморфні. Дифракційні відображення, що реєструються на рентгенограмах, характеризують наявність однієї кристалічної фази – дигідрату складу $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Зміни, зафіксовані в ІЧ спектрах, стосуються лише коливань молекул води, загальна інтенсивність смуг яких продовжує зменшуватися: зникають широка смуга $\nu(\text{OH})$ 3167 cm^{-1} та слабка смуга $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 1525 cm^{-1} (рис.).

Нагрівання $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до 633 К супроводжується ще більш складними структурними перебудовами в складі проміжних продуктах зневоднення, які за цих умов стають повністю рентгеноаморфними. Результати аналізу їх аніонного складу вказують на поглиблення процесів аніонної конденсації і утворення поліфосфатів, ступінь поліконденсації яких сягає 7; ступінь деструкції дифосфатного аніону при цьому зменшується до 32 %.

За подальшого видалення води (сумарні втрати маси при 698 К відповідають 5.86 моль H_2O) аніонний склад продуктів часткового зневоднення спрощується: кількість моно- і трифосфату зменшується, вміст дифосфату зростає, висококонденсовані фосфати з $\bar{n} = 4 - 7$ не фіксуються (табл.).

Зміни, що відбуваються в складі проміжних продуктів зневоднення $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в інтервалі 633 – 698 К, свідчать про їх безпосередню участь у твердофазних взаємодіях з утворенням кінцевого продукту зневоднення – безводного дифосфату кобальту(II)-цинку.

В ІЧ спектрах ці перетворення фіксуються змінами в області коливань аніонної підрешітки: спостерігається смуга $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ 1071 cm^{-1} з плечами 1184, 993, 955 cm^{-1} , дублет $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ 781 і 722 cm^{-1} перетворюється на синглетну смугу $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ 734 cm^{-1} (рис.). Висока частота та інтенсивність смуги $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ свідчить про те, що кут PO_3 в дифосфатному аніоні, що утворюється, не перевищує 150 – 160°. Такий характер спектру дозволяє інтерпретувати його як спектр $\alpha\text{-Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7$, дифосфатний аніон якого має нецентросиметричну будову.

Формування кристалічної структури безводного α -дифосфату закінчується при 843 К – температурі повного зневоднення $\text{Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристалізується $\alpha\text{-Co}_{1.61}\text{Zn}_{0.39}\text{P}_2\text{O}_7$ в моноклінній сингонії (пр. гр. $P21/c$, $Z = 8$) з параметрами елементарної комірки, які складають нм: $a = 0.6999$, $b = 0.8337$, $c = 0.9003$, $V = 0.4813 \text{ nm}^3$.

Висновки.

Досліджено напрями утворення твердого розчину безводних кобальту(II) і цинку дифосфатів складу $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 0.39$) зневодненням кристалогідратів загальної формули $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0 < x \leq 0.39$.

Визначено, що формування його кристалічної структури, відбувається внаслідок складних твердофазних перетворень за двома напрямками, які супроводжуються різними механізмами видаленням кристалогідратної води.

Перший напрямок реалізується на 69 – 62 % і передбачає утворення $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ внаслідок молекулярного механізму видалення кристалогідратної води. Відповідно до другого, внесок якого становить 31 – 38 %, утворення $\alpha\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ відбувається як результат видалення води за дисоціативним механізмом.



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. 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.
3. Антрапцева Н.М. Синтез и термические свойства $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ / Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачева // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т.82, № 7. – С. 1153–1159.

Abstract. The composition, temperature ranges of formation and thermal stability of the heat treatment products of a solid solution with the general formula $Co_{2-x}Zn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \leq 0.39$) were determined. The cation nature effect on them was concretized. The end of heat treatment product - solid solution of anhydrous diphosphates with composition $\alpha-Co_{2-x}Zn_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.39$) was identified. It was shown, that its formation is realized on two directions. The first of them is realized by 69 - 62% due to dehydration initial crystalhydrate. According to the second direction, 31 - 38% $\alpha-Co_{2-x}Zn_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.39$) is formed through solid phase reaction of the intermediate dehydration products. The sequence of thermal and structural transformations accompanying the formation of a solid solution of anhydrous diphosphates of $\alpha-Co_{2-x}Zn_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 0.39$) composition ($0 < x \leq 0.39$) was proposed.

Keywords: anhydrous diphosphates, solid solution, directions.

Стаття відправлена: 18.05.2022 р.

© Антрапцева Н.М., Фількін І.І., Біла Г.М.