

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ СИНТЕЗ Co(II) ДИФОСФАТА И ЕГО ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Н.М. Антрапцева¹, Г.Н. Биля², Н.В. Солод¹, Гаврилюк О.В.¹

¹Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Киев, Украина

²Национальный университет пищевых технологий, Киев, Украина, billa2003@mail.ru

ECOLOGICALLY SAFE SYNTHESIS OF Co(II) DIPHOSPHAT AND ITS THERMAL PROPERTIES

N.M. Antraptseva¹, G.N. Bila², N.V. Solod¹, O.V.Gavrilyuk¹

¹National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine Kiev, Ukraine

²National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine, billa2003@mail.ru

Abstract

Dependence of the composition of solid phase from the main parameters of ecologically safe synthesis of Co(II) diphosphat is established. Optimum conditions of obtaining are determined and crystal $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is synthesized. Its thermal properties are investigated. Composition, intervals of formation and thermal stability of partial and full dehydration products of $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are concretized. The finished product of heat treatment is anhydrous $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (monoclinic system, space group $P2_1/c$, $Z = 8$; $a = 0.6875$, $b = 0.8579$, $c = 0.8894$ nm ; $V = 0.483$ nm³). The sequence of the solidphase thermal transformations, which accompanying its formation is established.

Keywords: ecologically safe synthesis, optimum conditions, thermal properties.

Введение

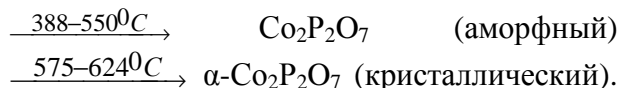
Работы, в которых приводятся условия экологически безопасного синтеза гидратированных Co(II) дифосфатов, немногочисленны [4-7]. Основное внимание авторы [4,5] уделяют установлению условий образования двойных солей – дифосфатов щелочного металла и кобальта. Так, аморфный дифосфат состава $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ был получен при изучении взаимодействия нитрата кобальта(II) с дифосфатом калия с целью установления условий осаждения двойных дифосфатов калия-кобальта(II) [4]. Относительно $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в [4] указано, что он осаждается в виде аморфной фазы при соотношении исходных реагентов $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-} / \text{Co}^{2+} = 0.05 - 0.54$ (концентрация растворов 0.5 моль/л, температура 293 К). Кристаллизуется аморфный дифосфат в течение 80 суток контакта с маточным раствором.

Кроме того, имеются препаративные данные о синтезе кристаллогидратов общей

формулы $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2, 4, 5, 6, 8$) [6,7]. Относительно $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в [6] отмечается, что он осаждается в виде аморфной фазы при взаимодействии растворов CoCl_2 и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Для получения кристаллического дифосфата гексагидрата необходима длительная перекристаллизация из слабокислых растворов (8 – 18 часов при повышенных температурах). Однако, учитывая склонность полимерных фосфатных анионов к гидролитической деструкции, описанные условия получения $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ требуют уточнения, поскольку анионный состав в работах [6,7] не приводится.

Сведения о систематических исследованиях условий образования $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в литературе отсутствуют.

Термические свойства $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ описаны в работе [8], где дегидратация и фазовые превращения гексагидрата представлены в виде упрощенной схемы: $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{336-388^\circ\text{C}} \text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Однако она не учитывает реальный процесс и состав промежуточных продуктов обезвоживания, который, как показали результаты исследований гидратированных дифосфатов [9], значительно сложнее и сопровождается образованием смеси конденсированных фосфатов.

Цель данной работы – определить условия экологически безопасного синтеза кристаллического $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, изучить его термические свойства, конкретизировать состав, интервалы образования и термической стабильности продуктов термообработки.

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали водные растворы $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ марки "ч.д.а.". Для получения надежных данных об условиях образования $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ взаимодействием в системе $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ в отдельных сериях опытов устанавливали, аналогично [10], зависимость состава твердой фазы от основных параметров процесса. Соотношение исходных растворов $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-} / \text{Co}^{2+}$ изменяли в интервале 0.10 – 0.60, их концентрацию – 0.05 – 0.50 моль/л; продолжительность контакта твердой фазы с маточным раствором устанавливали по достижению равновесия; температурный режим взаимодействия – 293 – 298 К. При выборе условий перекристаллизации контролировали анионный состав.

Содержание фосфора в дифосфате определяли гравиметрическим хинолин-молибдатным методом [11], Co^{2+} – с помощью спектрофотометра СФ-46 по методике [12], содержание воды – по потере массы при нагревании до 1073 К.

Для идентификации твердой фазы использовали рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-4-М, Fe K_α , внутренний стандарт NaCl), инфракрасную спектроскопию (спектрометр Nexus-470, диапазон частот $400-4000 \text{ см}^{-1}$, прессование фиксированной навески (0.05%) в матрицу бромида калия).

Термические свойства $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изучали в интервале температур 298 – 1268 К в условиях динамического режима нагревания (дериватограф Q-1500D, тигли платиновые с крышкой, эталон – свежепрокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 300 мг, скорость нагревания 5 град./мин., точность определения температуры $\pm 5^{\circ}\text{C}$). Продукты термообработки, полученные при температурах, соответствующих тепловым эффектам на кривой ДТА, анализировали, используя комплекс методов анализа: химический, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию. Анионный состав гидратированных дифосфатов и продуктов их обезвоживания устанавливали с помощью количественной хроматографии на бумаге, аналогично [13].

Результаты и обсуждение

Анализ хода кривых, описывающих изменения pH маточных растворов при разных значениях n , свидетельствует о том, что взаимодействия в интервале $0.1 \leq n \leq 0.3$ имеют много общего (рис. 1). Характер кривых, конкретные значения pH и продолжительность его стабилизации при взаимодействии растворов с $n = 0.4$ и, особенно 0.5 и 0.6, резко изменяются. Принципиально отличный характер наблюдается и в изменении pH маточных растворов на протяжении его контакта с твердой фазой.

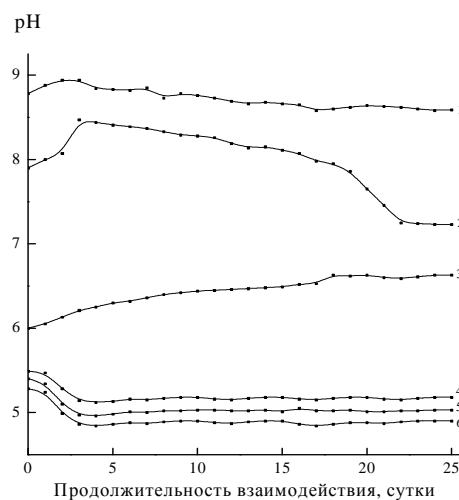


Рис. 1. Изменения pH маточных растворов в системе $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ (изомольная серия 0.1 моль/л) при n ($n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-} / \text{Co}^{2+}$) 0.6 (1), 0.5 (2), 0.4 (3), 0.3 (4), 0.2 (5), 0.1 (6)

Согласно результатам химического анализа, содержание кобальта, фосфора, воды в образцах, полученных при $0.1 \leq n \leq 0.3$, практически одинаково и соответствует расчетным значениям в дифосфате состава $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Значение отношения $n_1 = \text{P}/\text{Co}$ (атомное) в твердой фазе составляет 1.00, подчеркивая осаждение дифосфатов. При условии $n > 0.3$ в составе дифосфатов присутствует калий, содержание которого при $n = 0.4$ составляет 0.23 % мас. и увеличивается до 0.60 % мас. при $n = 0.6$.

Идентификация полученных дифосфатов с помощью рентгенофазового анализа показала, что при всех значениях n они осаждаются в виде рентгеноаморфной твердой фазы. Она, в отличие от данных, приведенных в [4], не кристаллизуется даже на протяжении 80 суток контакта с маточным раствором.

Для определения условий получения кристаллического $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ аморфный дифосфат, полученный при $n=0.2$ (концентрация исходных растворов 0.1 моль/л, 293 – 298 К), перекристаллизовывали в слабокислых растворах, аналогично описанному в [6].

Результаты химического анализа дифосфата, полученного перекристаллизацией, показали, что он является гексагидратом. В его составе найдено, % мас.: Co – 29.51, P – 15.27, H_2O – 27.41. Для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вычислено, % мас.: Co – 29.47, P – 15.49, H_2O – 27.03. По результатам количественной хроматографии его анионный состав на 98.3 % отн. представлен дифосфатным анионом.

Синтезированный кристаллический дифосфат $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1) осаждается в виде поликристаллов малиново-розового цвета. Кристаллизуется он, согласно [7], в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$). Рассчитанные для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ параметры элементарной ячейки аналогичны приведенным в [7] и составляют, нм: $a = 0.7202$; $b = 1.8348$; $c = 0.7677$; $\beta = 92.29$; $V = 1.0137 \text{ нм}^3$.

В ИК спектре кристаллического $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) регистрируются полосы поглощения характерные для

гидратированных дифосфатов: валентные ($\nu(\text{OH}) - 3600 - 3200 \text{ см}^{-1}$) и деформационные ($\delta(\text{H}_2\text{O}) - 1650 - 1580 \text{ см}^{-1}$) колебания молекул кристаллогидратной воды; валентные колебания PO_3 -групп ($\nu_s, \nu_{as}(\text{PO}_3) - 1170 - 980 \text{ см}^{-1}$) и мостиковой связи P – O – P ($\nu_s, \nu_{as}(\text{POP}) - 930 - 720 \text{ см}^{-1}$), деформационные колебания групп P – O дифосфатного аниона ($\delta(\text{PO}) - 630 - 550 \text{ см}^{-1}$). Общий характер ИК спектра, набор, интенсивность и значение волновых чисел максимумов полос поглощения, которые в нем фиксируются, аналогичны известным для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14].

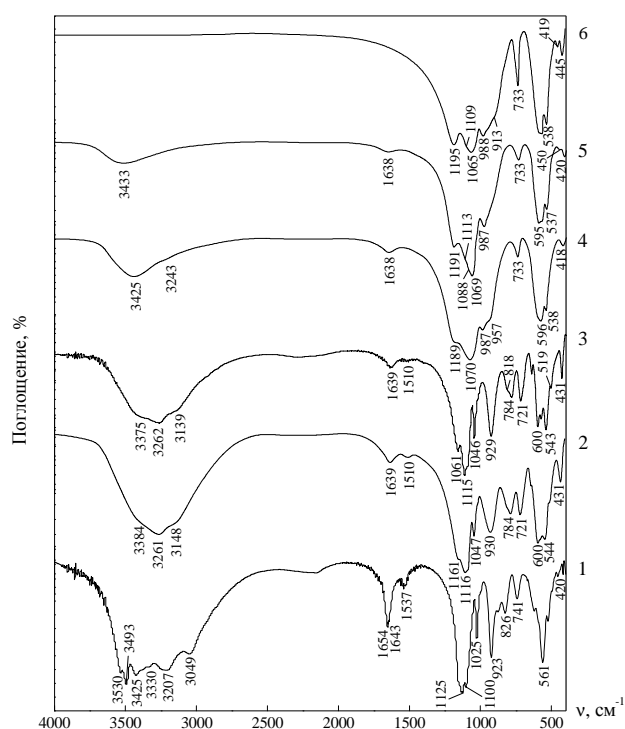


Рис. 2. ИК спектры $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его термообработки, полученных при 482 (2), 583 (3), 641 (4), 672 (5), 825 К (6).

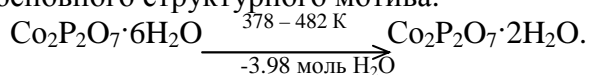
Согласно результатам дифференциально-термического анализа, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ стойкий при нагревании на воздухе со скоростью 5 град./мин. до 378 К (рис. 3, а). Повышение температуры до 825 К приводит к его полному обезвоживанию, которое реализуется, в две основные стадии. На кривой ТГ они регистрируются двумя четкими ступенями потери массы, которые соответствуют удалению 3.98 и 1.69 моль H_2O в интервалах 378 – 482 К и 583 – 672 К. Полностью обезвоженный продукт образуется при

термообработке исходного кристаллогидрата в интервале 672 – 825 К.

Анализ продуктов нагревания $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до 482 К показал, что удаление воды на первой стадии сопровождается образованием твердой фазы, которая представлена, в основном, двумя дифосфатами. Один из них – дигидрат состава $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, идентифицированный на основании рентгенометрических характеристик известных для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15]. Вторым компонентом твердой фазы, присутствующим в значительно меньшем количестве, является исходный кристаллогидрат, некоторые дифракционные отражения которого сохраняются на рентгенограмме.

Перестройка структуры гексагидрата в ИК спектрах фиксируется уменьшением с 6 до 3 полос поглощения $\nu(\text{OH})$ (рис. 2). В области $\delta(\text{H}_2\text{O})$ исчезает плечо 1643 см^{-1} , полосы 1654 и 1537 см^{-1} смещаются в низкочастотную область спектра, характеризуя уменьшение прочности связывания воды в структуре кристаллогидрата. В спектральном диапазоне, отвечающем колебаниям дифосфатного аниона, фиксируется наличие двух довольно интенсивных полос поглощения $\nu_s(\text{PO}_3)$ – 784 и 721 см^{-1} , которые указывают на присутствие неэквивалентных $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -анионов с нецентросимметричной конфигурацией (угол PO_3 меньше 180°). Об этом свидетельствует также наличие в области $1000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ трех полос $\nu_s(\text{PO}_3)$, обусловленных валентными колебаниями связей концевых PO_3 -групп (по сравнению с двумя, ожидаемыми для распрямленной конфигурации $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -аниона [14,16]).

Такие превращения свидетельствуют о том, что удаление из дифосфата гексагидрата 3.98 моль H_2O происходит в виде молекулярной единицы с сохранением основного структурного мотива:



Дальнейшее нагревание продуктов частичного обезвоживания $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в интервале 482–583 К сопровождается незначительной потерей массы (0.15 моль H_2O), которая приводит к сложным структурным перестройкам.

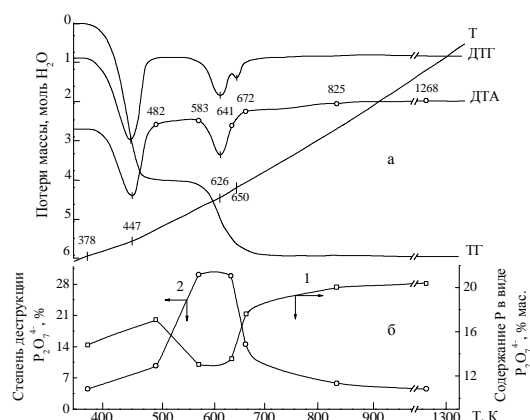


Рис. 3. Результаты комплексного исследования термолиза $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: а – кривые термического анализа в условиях динамического нагревания со скоростью 5 град./мин.; б – температурная зависимость содержания дифосфата в продуктах термолиза (1) и степени деструкции дифосфатного аниона (2); –○– место отбора проб образца для анализа.

Рентгенофазовым анализом в составе частично аморфной твердой фазы фиксируется один кристаллический дифосфат – $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образование которого как единственного промежуточного продукта установлено в [8]. Результаты же количественной хроматографии (табл.) указывают на реализацию процессов анионной конденсации и образование рентгеноаморфных высококонденсированных фосфатов со степенью поликонденсации $n = 3-5$. Наибольшей сложностью отличаются продукты термообработки $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные при 641 К. Они, в отличие от данных [8], представляют собой гетерофазную смесь аморфных конденсированных фосфатов с линейным строением аниона (включая гептафосфат), содержание дифосфата в которой составляет не более 65.5% мас. Повышение температуры до 672 К сопровождается упрощением анионного состава промежуточно образующихся полифосфатов и началом кристаллизации конечного продукта термообработки – безводного дифосфата (табл., рис. 2,3). Формирование его кристаллической структуры при 825 К, в целом, завершается. Увеличение интенсивности дифракционных отражений на рентгенограммах дифосфата, полученного в интервале 825 –



1268 К, характеризует его термическую стойкость и свидетельствует о совершенствовании кристаллической структуры.

Идентификация безводного дифосфата, выполненная согласно рентгенометрическим и ИК спектроскопическим характеристикам известным для α - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [8, 14, 17], показала, что конечным продуктом термообработки $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является, аналогично установленному в [8], α - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (табл., рис. 2). Кристаллизуется синтезированный α - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 8$) с параметрами элемен-

тарной ячейки, нм: $a = 0.6875$, $b = 0.8579$, $c = 0.8894$; $V = 0.483 \text{ нм}^3$. Высокая интенсивность полосы поглощения $\nu_s(\text{POP})$ в его ИК спектре, а также наличие двух полос и плеча в области $\nu(\text{PO}_3)$ свидетельствуют о низкой симметрии дифосфатного аниона в α - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (не выше C_{2v}). Полученные результаты коррелируют с данными [18], согласно которым угол POP в структуре α - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ составляет 142.6° .

Таблица

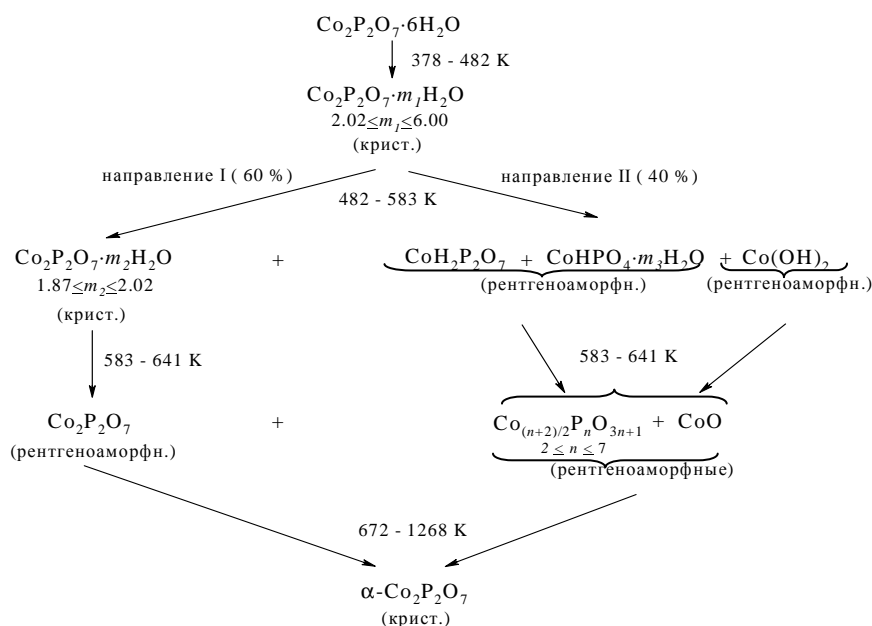
Анионный состав продуктов термообработки $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (динамический режим нагревания, скорость 5 град./мин.)

Температура, К	Потери массы, моль H_2O	$P_{\text{общ.}}$, % мас.	Содержание фосфора, % мас., в виде фосфатов							
			моно-	ди-	три-	тетра-	пента-	гекса-	гепта-	
378	-	15.49	0.7*	14.8	-	-	-	-	-	-
482	3.98	18.85	1.8	17.1	-	-	-	-	-	-
583	4.13	19.02	5.2	13.0	0.5	0.2	0.1	-	-	-
641	5.50	20.59	4.6	13.5	1.4	0.4	0.3	0.3	0.3	<0.1
672	5.82	20.96	2.3	17.6	1.0	-	-	-	-	-
825	6.00	21.21	1.2*	20.0	-	-	-	-	-	-

* Результат гидролиза во время подготовки образца к анализу.

Обобщая результаты выполненных исследований, состав промежуточных и конечного продуктов термообработки $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, температурные интервалы их образования и термической стабильности, а также последовательность термичес-

ких и структурных превращений, сопровождающих образование α - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, можно представить общей схемой, которая значительно сложнее приведенной в работе [8]:





Заклучение

1. Установлена зависимость состава твердой фазы от основных параметров экологически безопасного синтеза Co(II) дифосфата. Определены оптимальные условия получения и синтезирован кристаллический $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соотношение исходных реагентов $0.1 \leq n(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Co}^{2+}) \leq 0.30$; концентрация растворов – 0.1 моль/л; продолжительность контакта твердой фазы с маточным раствором – 10 суток; температурный режим – 293 – 298 К; перекристаллизация). Получены его кристаллографические и ИК спектроскопические характеристики.

2. Изучены термические свойства $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Показано, что при нагревании до 378 К он устойчив. Дальнейшее повышение температуры приводит к потере массы, которая происходит в две основные стадии. Определены состав, температурные интервалы образования и термической стабильности промежуточных продуктов термообработки $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что кристаллизация конечного продукта – безводного $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – завершается при 825 К. Увеличение температуры нагревания до 1268 К не влияет на его структуру и химический состав.

3. Образование $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ происходит по двум параллельным направлениям. Согласно первому из них, до 60 % $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ является результатом удаления из $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ воды в виде молекулярной единицы. По второму направлению, до 40 % $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ образуется вследствие твердофазного взаимодействия промежуточно образующихся конденсированных фосфатов и оксидов.

Литература

- [1] Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. К.: Наукова думка, 1998. 297 с.
[2] Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. К.: Наук. думка, 1987. 216 с.

- [3] Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: Зинатне, 1987. 371 с.
[4] Кохановский В.В., Продан Е.А. // Ж. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 761–765.
[5] Кохановский В.В. // Весці АН Беларускай ССР. Сер. хімі. навук. 1990. №5. С. 3–8.
[6] Bassett H., Bedwe W.L., Hutchinson J.B. // J. Chem. Soc. 1936. P. 1412–1428.
[7] Capitelli F., Harcharras M., Assaoudi H., Ennaciri A. // Zeitschrift fur Kristallographia. 2003. V. 218. P. 345–350.
[8] Harcharras M., Ennaciri A., Capitelli F., Mattei G. // Vibrational Spectroscopy. 2003. V. 33. P. 189–196.
[9] Антрапцева Н.М., Ткачова Н.В. // Украинский хим. журн. 2007. Т.73. № 10. С. 104–111.
[10] Antraptseva N.M., Tkachova N.V. // 4th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids. Budapest. 27 – 30 May. 2003. Budapest. 2003. V 1. P. 2.29–2.34.
[11] ГОСТ 20851.2 – 75 (СТ СЭВ 1326 – 78). Удобрения минеральные: Методы анализа. Введ. 01.01.76 до 01.07.97. М.: Госком. СССР по стандартам, 1986. 42 с.
[12] Антрапцева Н.М., Дегтяренко Л.Н., Рябцева Н.В. // Изв. ВУЗов. Химия и химич. технология. 1992. Т. 35. №10. С. 40–45.
[13] Antraptseva N., Tkachova N., Ponomaryeva I. // Polish J. Chem. 2006. V. 80. P. 1623–1631.
[14] Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / Р.Я. Мельникова, В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, И.Е. Малашенок. М.: Наука, 1985. 240 с.
[15] Powder Diffraction File. JCPDS. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, USA. 1997. k. 82–0303.
[16] Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 347 с.
[17] Powder Diffraction File. JCPDS. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, USA. 1986. k. 79–0825.
[18] Rishnamachari N., Calvo C. // Acta Cryst. 1972. V. B28. P. 2883–2885.