

## СКЛАД ТА ХІМІЧНА ПРИРОДА ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ КАЛЬЦІЮ І КОБАЛЬТУ(ІІ) З АМОНІЙ ГІДРОФОСФАТОМ

*Проф., докт.хім. наук Н.М. Антрапцева, ст. викл., канд. хім.наук Р.С. Жила  
Національний університет біоресурсів і природокористування України,  
м. Київ, Україна*

*Доц., канд. хім. наук Г.М. Біла*

*Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна*

**Вступ.** Взаємодією водних розчинів солей, що містять два двовалентні катіони, з гідрофосфатом амонію (натрію, калію) можна одержати гідратовані фосфати різні за хімічною природою – тверді розчини, подвійні або прості солі [1,2].

Прикладом перших є твердий розчин середніх фосфатів цинку-магнію загальної формули  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x < 1.00$ ), отриманий взаємодією суміші водних розчинів цинк і магній сульфатів з  $(NH_4)_2HPO_4$  [2]. Взаємодією суміші водних розчинів кальцій і цинк хлоридів з гідрофосфатом натрію одержують відомий антикорозійний пігмент – подвійний кальцій-цинк фосфат  $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . За хімічною природою він є подвійною сіллю постійного хімічного складу [3]. Відомості про гідратовані середні кальцій-кобальт(ІІ) фосфати в патентній і науково-технічній літературі відсутні.

Мета даної роботи – дослідити склад та хімічну природу продуктів взаємодії водних розчинів солей кальцію і кобальту(ІІ) з амоній гідрофосфатом.

**Методика експерименту.** Дослідження проводили методом залишкових концентрацій при  $25 \pm 1^\circ C$ . Умови спільного осадження йонів кальцію і кобальту(ІІ) обирали на підставі отриманих раніше експериментальних даних, а також літературних відомостей щодо осадження йонів кальцію гідрофосфатами калію, натрію або амонію [1,3].

В якості вихідних використали 0,05 моль/л водні розчини  $CaCl_2$  і  $CoCl_2$  та 0,2 моль/л розчин осаджувача –  $(NH_4)_2HPO_4$ . Сумарна постійна концентрація йонів кальцію і кобальту в суміші вихідних розчинів становила 0,025 моль/л. Співвідношення між вмістом кальцію і кобальту ( $k = Co/Ca$ , мольне) змінювали в широких межах (від 100%  $CaCl_2$  до 100%  $CoCl_2$ ) – прийом, що дозволяє розширювати області гомогенності твердого розчину, що утворюється. Спільне осадження йонів кальцію і кобальту виконували використовуючи стехіометричне необхідну для утворення середніх фосфатів кількість осаджувача, тобто  $n = P / \sum Ca, Co = 0,67$ . Рівноважного стану в системі тверда фаза – рідка фаза досягали протягом 6 діб.

Методична частина дослідження аналогічна описаному в [4].

Ідентифікацію твердої фази виконували за допомогою комплексу методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий, ІЧ-спектроскопія. Вміст катіонів визначали комплексонометричним титруванням, згідно [5]: суму кальцію і кобальту – зворотним титруванням у присутності індикатора еріохромчорного Т після попереднього відділення фосфат-йонів на аніоніті, кальцію – за різницею між сумою кальцію і кобальту та вмістом кобальту. Аналогічно визначали залишкову концентрацію кальцію, кобальту, фосфору в рівноважних маточних розчинах.

**Результати та їх обговорення.** Аналіз отриманих експериментальних даних свідчить про те, що взаємодія водного розчину  $CaCl_2$  з гідрофосфатом амонію ( $k=0$ ,  $Co^{2+}$  у складі вихідних розчинів відсутній) супроводжується утворенням твердої фази, ідентифікованої як гідрофосфат кальцію складу  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  з незначною кількістю середнього фосфату  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$  (табл.).

Осадження фосфатів із суміші розчинів хлоридів, що містять навіть незначну кількість кобальту ( $k = 0.04$ ) призводить до зміни фазового і хімічного складу осаду (табл.). Утворення середнього фосфату кальцію за цих умов не відбувається. Осад

представлений механічною сумішшю двох кристалічних фаз – кальцію гідрофосфату дигідрату  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і середнього кобальт(ІІ) фосфату октагідрату  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , рентгенометричні і ІЧ спектроскопічні характеристики яких відповідають відомим.

**Таблиця – Характеристика рівноважної твердої фази в системі  $\text{CaCl}_2 - \text{CoCl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ )**

Співвідношення $k=\text{Co}/\text{Ca}$ , мольне	Хімічний склад, мас. %				Фазовий склад (за результатами РФА та ІЧ- спектроскопії)
	Ca	Co	P	$n_1 = \text{P}/\sum$ Ca, Co	
0.00	24,44	-	16.90	0.89	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
0.04	23,42	1.58	17.72	0.94	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
0.067	22,11	2.63	17.53	0.95	
0.125	20,05	5.86	16.99	0.91	
0.20	7.98	8.80	16.45	0.89	
0.33	14.48	4.15	15.56	0.83	
0.50	10.53	18.93	14.53	0.80	
1.00	0,51	33.13	12.09	0.68	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2.00	0.00	33.39	12.11	0.68	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
3.00	0.00	33.34	11.89	0.68	
5.00	0.00	33.46	11.90	0.67	
8.00	0.00	33.82	11.95	0.67	
15.00	0.00	33.85	12.00	0.67	
25.00	0.00	34.16	12.01	0.67	
100.00*	0.00	34.54	11.88	0.67	

\* відповідає чистому вихідному розчину  $\text{CoCl}_2$

Кількість середнього кобальт(ІІ) фосфату, що утворюється при  $k=0.04$  в якості домішкової фази, закономірно збільшується зі зростанням вмісту кобальту в складі вихідних розчинів ( $k$  змінюється від 0.04 до 0.50). Зміна фазового складу осаду чітко фіксується під час хімічного визначення в ньому вмісту кальцію, кобальту, фосфору, відповідно до якого відношення  $n_1 = \text{P}/\sum \text{Ca, Co}$  зменшується з 0.94 до 0.80, характеризуючи зменшення частки протонізованого фосфату –  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (табл.). За подальшого збільшення вмісту кобальту у складі вихідних розчинів (до значення  $k = 1.00$ ) кобальт(ІІ) фосфат  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  реєструється як основна фаза двофазного осаду. Кальцій гідрофосфат, судячи з результатів хімічного та рентгенофазового аналізів, присутній в осаді в незначних кількостях (0.51 мас.% Ca). Значення  $n_1$  практично досягає величини, що відповідає розрахунковим значенням для середніх фосфатів (табл.).

Взаємодія вихідних реагентів при  $k > 1.00$  супроводжується утворенням кристалічного середнього кобальт(ІІ) фосфату складу  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Причому хімічний склад осаду і співвідношення  $n_1 = \text{P}/\sum \text{Ca, Co}$  в області значень  $k > 1.00$  незалежно від співвідношення кальцію і кобальту в суміші розчинів хлоридів ( $1.00 < k \leq 100.00$ ) практично не змінюється, характеризуючи осадження лише однієї кристалічної фази – індивідуального кобальт(ІІ) фосфату постійного складу (табл. 1).

Результати аналізу рівноважних маточних розчинів, представлені у вигляді залежності залишкових концентрацій кальцію ( $\text{C}_{\text{Ca}}^{\text{зал}}$ ), кобальту ( $\text{C}_{\text{Co}}^{\text{зал}}$ ), фосфору ( $\text{C}_{\text{P}}^{\text{зал}}$ ), доповнюють дані, отримані при аналізі рівноважних твердих фаз і свідчать про