

Про умови керованого синтезу кобальт(II)-магній фосфатів октагідратів

Надія Антрапцева¹, Галина Біла²

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ

²Національний університет харчових технологій, Київ

billa2003@mail.ru

Вступ. Можливість керовано змінювати склад цільового продукту, а відповідно і його експлуатаційні характеристики, варіюючи для цього під час синтезу складом вихідних реагентів – актуальна задача сучасної хімічної промисловості [1]. Рішення її дозволить значно знизити витрати сировини для одержання різноманітних цільових продуктів. Такі дані стосовно кобальт(II)-магній фосфатів октагідратів в літературі відсутні.

Мета даної роботи – встановити умови керованого синтезу кобальт(II)-магній фосфатів октагідратів.

Матеріали і методи. Синтез твердих розчинів здійснювали за умов, що забезпечують спільне осадження катіонів Co^{2+} і Mg^{2+} у вигляді середніх фосфатів. Для цього методом залишкових концентрацій [2] досліджували взаємодію між розчинами відповідних сульфатів і осаджувача. Конкретні умови осадження фосфатів та особливості утворення твердих розчинів заданого складу встановлювали за результатами визначення в окремих серіях дослідів залежності складу твердої фази від основних параметрів процесу: рН реакційного середовища змінювали, використовуючи в якості осаджувача водні розчини Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 або їх суміш. Це дозволяло у кожному конкретному випадку встановлювати певне значення рН. Співвідношення в складі вихідних розчинів $n = P/\sum \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ підтримували рівним 0,67 – стехіометрично необхідне для утворення середніх фосфатів двовалентних металів. Співвідношення катіонів $K = \text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ варіювали в межах від 25,0 до 1,5 мол. %. Концентрацію вихідних розчинів змінювали в інтервалі 0.05 – 0.25 моль/л. Температуру осадження фіксували в межах 50 – 75 °С. Методика спільного осадження катіонів аналогічна наведеній в [3].

Ідентифікацію твердої фази та її дослідження виконували, використовуючи комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий (ДРОН-4М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу IBM PC/AT 486, Fe K α , внутрішній стандарт NaCl), ІЧ-спектроскопію (Nexus – 470, пресування фіксованої наважки зразку в матрицю KBr).

Результати. Відповідно до результатів комплексного аналізу твердої фази, що утворюється у разі використання осаджувачів різного складу (Na_2HPO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=2:1$ та $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=1:1$), встановлено, що найбільший ступінь заміщення кобальту магнієм досягається за використання водного розчину складу $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=1:1$. Область гомогенності твердого розчину $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, одержаного за цих умов становить $0 < x \leq 1,00$. У разі використання в якості осаджувача водного розчину Na_2HPO_4 вона значно вужче і

становить $0 < x \leq 0,54$, а $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4 = 2 : 1 - 0 < x \leq 0,70$.

Варіюючи під час синтезу склад вихідних реагентів (співвідношення катіонів $K = \text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ у водних розчинах сульфатів або хлоридів) було встановлено, що вміст кобальту і магнію в складі фосфатів октагідратів можна змінювати в широких межах (табл.).

Таблиця. Залежність складу фосфатів $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $0 < x \leq 1,00$, від співвідношення $K = \text{Co}/\text{Mg}$ у складі вихідних реагентів (осаджувач $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=1:1$)

Співвідношення $K = \text{Co}/\text{Mg}$, мольне	Склад твердої фази				
	мас. %				Хімічний
	Co	Mg	P	H ₂ O	
25,0	41,77	0,54	13,62	15,86	$\text{Co}_{2,9}\text{Mg}_{0,1}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
9,0	40,15	1,35	13,50	15,92	$\text{Co}_{2,75}\text{Mg}_{0,25}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
4,0	37,48	2,74	14,22	16,23	$\text{Co}_{2,51}\text{Mg}_{0,49}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
2,5	34,70	4,13	14,31	16,63	$\text{Co}_{2,27}\text{Mg}_{0,73}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
1,6	31,36	5,83	14,87	17,26	$\text{Co}_{2,0}\text{Mg}_{1,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
1,5	28,49	8,36	15,79	17,02	$\text{Co}_{2,0}\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Насичений твердий розчин, що утворюється за цих умов має склад $\text{Co}_{2,0}\text{Mg}_{1,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Спроби отримати кобальт(II)-магній фосфат октагідрат із вмістом магнію більшим за 5,83 мас. % ($K = \text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+} < 1,6$) призводить до осадження механічної суміші двох кристалічних фаз (табл.).

З метою оптимізації умов одержання фосфатів $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1,00$) виконано повний факторний експеримент. Визначено вплив на склад та вихід цільового продукту таких факторів процесу як концентрація вихідних розчинів, співвідношення в їх складі Co^{2+} і Mg^{2+} , тривалість процесу.

Висновки. На основі кореляцій, встановлених між умовами осадження, складом, виходом і фізико-хімічними властивостями синтезованих кобальт(II)-магній фосфатів $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1,00$), визначено умови реалізації їх керованого синтезу: - осаджувач – водний розчин складу $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=1:1$; - співвідношення в складі вихідних розчинів $n = \text{P}/\sum \text{Co}^{2+}$, $\text{Mg}^{2+} = 0,67$; - співвідношення катіонів в складі розчинів сульфатів або хлоридів $K = \text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 25,0 - 1,6$ мол. %; - концентрація вихідних розчинів 0,05 – 0,25 моль/л; - температура осадження 50 – 75° С.

Література

1. Щегров, Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов / Л. Н. Щегров. – К.: Наукова думка, 1987. – 216 с.
2. Береснев, Э. Н. Метод остаточных концентраций / Э. Н. Береснев – М.: Наука, 1992. – 282 с.
3. Antraptseva, N. M. Synthesis and Catalytic Properties of Mg, Co(II), Zn Phosphates Solid Solutions / N. M. Antraptseva, N. V. Solod, L. B. Koval // Chemistry of Metals and Alloys. – 2013. – V. 4, N 1/2. – P. 119-125.