

УДК 546.185:542.91.732'712

Солод Н.В.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ СПІЛЬНОГО ОСАДЖЕННЯ
ДИФОСФАТІВ Co(II) І Mn(II)**

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
Київ, Героїв Оборони 17, 03041*

Solod N.V.

**RESEARCH OF PRODUCTS OF THE COPRECIPITATION OF Co(II) AND
Mn(II) DIPHOSPHATES**

*National university of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
Kyiv, Geroiv Oborony 17, 03041*

Анотація. Спільним осадженням дифосфатів кобальту(II) і мангану(II) вперше одержано обмежений твердий розчин гідратованих дифосфатів складу $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \leq 0.23$). Для синтезованих дифосфатів визначено кристалографічні та ІЧ-спектроскопічні характеристики. Встановлено кореляції між їх змінами та складом твердого розчину.

Ключові слова: кобальт(II), манган(II), дифосфат, гідратований, твердий розчин.

Abstract. By coprecipitation of cobalt(II) and manganese(II) diphosphates the limited solid solution of hydrated diphosphates with composition $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \leq 0.23$) for the first time received. The crystallographic and IR-spectroscopic for synthesized diphosphates are determined. Correlations between their changes and structure of solid solution are established.

Key words: cobalt (II), manganese (II), diphosphate, hydrated, solid solution.

Актуальність дослідження продуктів спільного осадження дифосфатів Co(II) і Mn(II) визначається різноманітним спектром застосування індивідуальних дифосфатів кобальту(II) і мангану(II): в якості люмінофорів,

пігментів, термочутливих фарб, екологічно безпечних інгібіторів корозії металів, сорбентів йонів важких металів і т. д [1,2]. Застосування з цією метою твердих розчинів дифосфатів кобальту(II) і мангану(II), які у своєму складі містять обидва ці катіони, дозволить створювати матеріали з прогнозованим комплексом покращених фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик.

Мета роботи – дослідити умови утворення та склад продуктів спільного осадження дифосфатів кобальту(II) і мангану(II). Отримати їх кристалографічні та ІЧ-спектроскопічні характеристики.

Спільне осадження катіонів Co^{2+} і Mn^{2+} здійснювали взаємодією водних розчинів сульфатів Co(II) і Mn(II) та калій дифосфату, за умов, визначених як оптимальні для осадження індивідуальних $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: концентрація вихідних розчинів 0.1 моль/л, співвідношення в їх складі $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-} / \sum \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+} = 0.2$; тривалість контакту твердої фази з маточним розчином – за досягнення рівноваги; температурний інтервал взаємодії – 293-298 К [3,4]. Співвідношення катіонів у складі вихідних розчинів – $9.00 \leq K = \text{Co}^{2+} / \text{Mn}^{2+} \leq 49.0$.

Вміст фосфору в складі твердої фази встановлювали ваговим хінолінмолібдатним методом аналогічно [5], води – за втратою маси зразків при нагріванні до 1073 К, Co(II) і Mn(II) – комплексометричним титруванням суми катіонів Co^{2+} і Mn^{2+} , Co^{2+} – спектрофотометричним методом (спектрофотометр СФ-46). Вміст мангану розраховували як різницю між сумою катіонів та вмістом Co^{2+} [6,7].

Для ідентифікації та вивчення синтезованих дифосфатів використовували рентгенівський фазовий (дифрактометр ДРОН-4-М, FeK_α - випромінювання, внутрішній стандарт NaCl) та ІЧ спектроскопічний аналізи (спектрометр Nexus – 470, діапазон частот 400 – 4000 cm^{-1} , пресування фіксованої наважки (0.05%) в матрицю KBr). Потенціометричні дослідження виконували за допомогою рН-метра-мілівольтметра рН-150М.

Аналіз результатів потенціометричних досліджень показав, що тривалість досягнення рівноваги між твердою фазою і маточним розчином є однаковою незалежно від вмісту Co^{2+} і Mn^{2+} у вихідних розчинах $9.00 \leq K \leq 49.0$ і складає

8 – 9 діб (рис. 1). Щодо характеру взаємодії, про який свідчить хід кривих, то він за умов $19.00 \leq K \leq 49.0$ (криві 1-4) аналогічний і відрізняється від кривих 5, 6, що відповідають взаємодії при $K = 13.29$ і 9.00 .

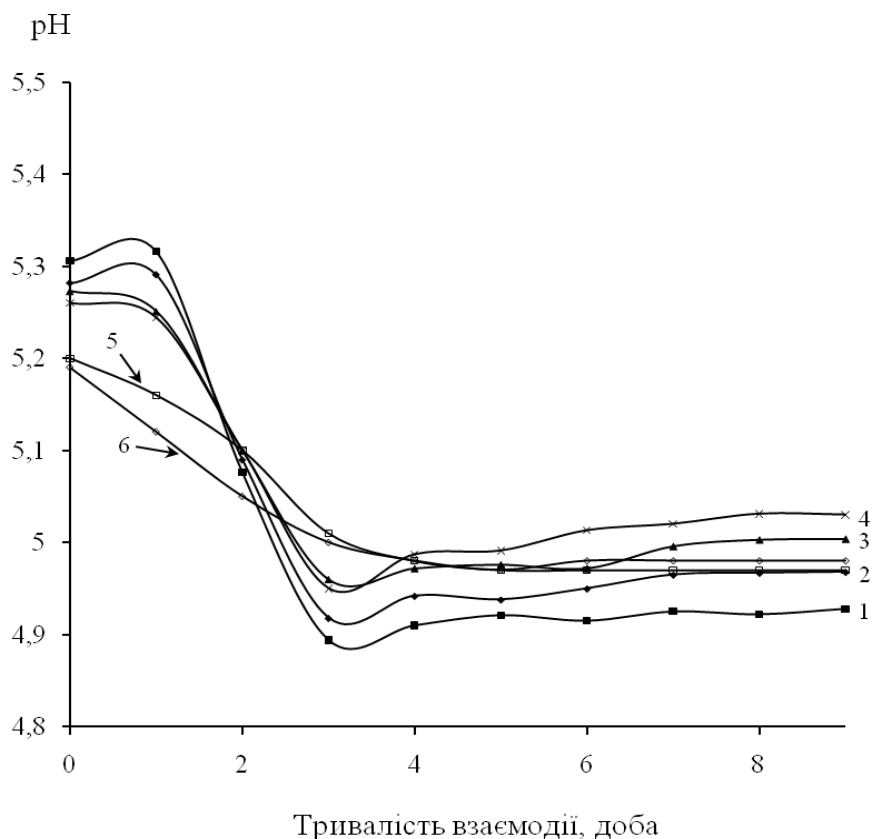


Рис. 1. Зміна рН маточних розчинів під час спільного осадження дифосфатів Со(ІІ) і Мн(ІІ) за відсутності Мн²⁺ (1), за значень К (К = Со²⁺/Мн²⁺): 49.00 (2), 32.33 (3), 19.00 (4), 13.29 (5), 9.00 (6)

Результати хімічного аналізу твердої фази, одержаної за всіх значень K із області $9.00 \leq K \leq 49.0$, включаючи випадок коли Mn^{2+} у складі вихідних розчинів відсутній (табл. 1), свідчать про осадження дифосфатів (атомне співвідношення $n_1 = P/\Sigma Co, Mn = 1.00$). Їх аніонний склад на 97.0 – 98.2 % відн. представлений дифосфатним аніоном. Катіонний склад дифосфатів визначається значенням K у складі вихідних розчинів і змінюється відповідно до вмісту в них Co^{2+} і Mn^{2+} . Вміст води практично однаковий для дифосфатів, одержаних при $19.0 \leq K \leq 49.0$, і доволі різко зростає в складі дифосфатів, що осаджуються за умов $9.00 \leq K \leq 13.29$. Склад твердої фази, одержаної за відсутності мангану(ІІ), відповідає розрахунковим значенням для $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$.

Таблиця 1

Характеристика синтезованих дифосфатів ($n = P_2O_7^{4-}/\Sigma Co^{2+}, Mn^{2+} = 0.2, C^0 = 0.1$ моль/л, 298 К)

Склад вихідних розчинів		Склад твердої фази, мас.%					Хімічний склад	Фазовий склад (за результатами РФА та ІЧ- спектроскопії)
$K = Co^{2+}/Mn^{2+}$	% мол.		Co	Mn	P	H ₂ O		
	CoSO ₄	MnSO ₄						
-	100	0	$\frac{29.51}{29.47}^{**}$	-	$\frac{15.37}{15.49}^{**}$	$\frac{27.41}{27.03}^{**}$	Co ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	Твердий розчин Co _{2-x} Mn _x P ₂ O ₇ ·6H ₂ O (0 < x ≤ 0.23)
49.00	98	2	27.68	1.54	15.35	27.58	Co _{1.90} Mn _{0.10} P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	
32.33	97	3	26.89	2.17	15.36	27.55	Co _{1.84} Mn _{0.16} P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	
19.00	95	5	26.18	3.47	15.44	27.52	Co _{1.77} Mn _{0.23} P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	
13.29	93	7	25.31	5.14	15.58	26.04	Co _{1.77} Mn _{0.23} P ₂ O ₇ ·6H ₂ O	Механічна суміш фаз із структурами Co ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O і Mn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O
9.00	90	10	23.53	7.79	15.65	25.77	+ Mn _{1.17} Co _{0.83} P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	

* K_I – співвідношення Co/Mn (атомне) в складі твердої фази

** Розрахункові значення

Дані хімічного аналізу твердої фази повністю корелюють з результатами рентгенофазового аналізу, за якими дифосфат, що утворюється за відсутності Mn^{2+} , ідентифікований як індивідуальний $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$. Його рентгенометричні характеристики відповідають одержаним для синтезованого $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ [3]. Дифосфати, в складі яких містяться одночасно два катіони ($9.0 \leq K \leq 49.0$), за фазовим складом поділяються на дві різні групи (табл. 2). До першої з них належать дифосфати, одержані за значень K з області $19.00 \leq K \leq 49.0$, до другої – за умов $9.00 \leq K < 19.0$.

Рентгенометричні характеристики дифосфатів першої групи аналогічні між собою і відповідають одержаним для $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$. По мірі збільшення в їх складі вмісту мангану(II) на рентгенограмах спостерігається зсув значень міжплощинних відстаней, який відбувається у відповідності до значень йонних радіусів Co^{2+} ($r_{\text{йон.}} = 0.088$ нм) і Mn^{2+} ($r_{\text{йон.}} = 0.097$ нм). На рентгенограмах дифосфатів, одержаних при $9.00 \leq K < 19.00$ (друга група), фіксуються додаткові рефлекси ($d_{\text{експ.}}$ 1.290, 0.640, 0.599, 0.554, 0.415 нм), які характеризують наявність другої кристалічної фази, ідентифікованої, враховуючи дані [5], як фаза із структурою $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

Різний фазовий склад цих двох груп синтезованих дифосфатів відображується і в їх ІЧ спектрах (рис. 2). Форми спектральних кривих, набір, інтенсивність та максимуми смуг поглинання в ІЧ спектрах дифосфатів, одержаних при $19.00 \leq K \leq 49.0$, ідентичні між собою і відповідають відомим для індивідуального $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ [8].

ІЧ спектри дифосфатів другої групи мають особливості, характерні для механічної суміші двох фаз із різними структурами – $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ і $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Найбільш чітко вони фіксуються в області коливань молекул води: зменшується кількість смуг поглинання з 6 до 5 в області валентних коливань ОН-груп молекул води ($3600-3200$ cm^{-1}), зникає смуга з максимумом 1537 cm^{-1} в області деформаційних коливань молекул води. В інтервалі частот $1200 - 990$ cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням груп PO_3 , інтенсивна смуга 1026 cm^{-1} перетворюється на плече 1028 cm^{-1} ; в області ($950-890$ cm^{-1}),

характеристичній для асиметричних коливань $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ місткового зв'язку P – O – P зникає смуга 881 cm^{-1} .

Таблиця 2

Рентгенометричні характеристики $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$)

$\text{Co}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			$\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
d , нм	I/I_0	hkl	d , нм	I/I_0	hkl
0.920	10	020	0.920	5	020
0.710	12	011	0.714	8	011
0.671	17	110	0.675	13	110
0.569	50	120	0.569	36	120
0.517	100	101	0.517	100	101
0.494	50	111	0.496	27	111
0.462	65	130	0.465	47	130
0.448	40	121	0.449	18	121
0.386	17	140	0.386	8	140
0.360	8	200	0.361	7	200
0.353	32	022	0.354	25	022
0.349	6	$\bar{1}41$	0.348	5	$\bar{1}41$
0.335	25	220	0.336	15	220
0.321	17	150	0.323	8	150
0.313	18	$\bar{1}22$	0.313	15	$\bar{1}22$
0.304	17	122	0.306	10	122
0.2970	10	060	0.2980	5	060
0.2860	85	042	0.2872	45	042
0.2760	7	240	0.2770	5	240
0.2590	10	202	0.2610	5	202
0.2520	16	250	0.2570	10	250
0.2360	7	$\bar{1}13$	0.2380	6	$\bar{1}13$
0.2318	25	320	0.2350	20	320
0.2267	26	260	0.2278	25	260
0.2140	5	133	0.2155	5	133
0.2120	9	$\bar{2}52$	0.2160	5	$\bar{2}52$
0.2030	10	$\bar{2}23$	0.2070	5	$\bar{2}23$
0.1967	26	190	0.1970	25	190

Інтерпретація даних хімічного аналізу, рентгенометричних та ІЧ спектроскопічних досліджень одержаних дифосфатів свідчить про те, що в області значень $19.00 \leq K \leq 49.0$ утворюється твердий розчин гідратованих дифосфатів Co(II) і Mn(II) загальної формули $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Області його гомогенності змінюються в межах $0 < x \leq 0.23$. Склад насиченого твердого

розчину відповідає дифосфату $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Утворюється він в результаті ізоморфного заміщення Co(II) на Mn(II) в структурі дифосфату-матриці – $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Спроби замістити на Mn(II) більш ніж 3.47 мас.% Co(II) призводить до осадження механічної суміші двох кристалічних фаз – насиченого твердого розчину заміщення $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та фази структури $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

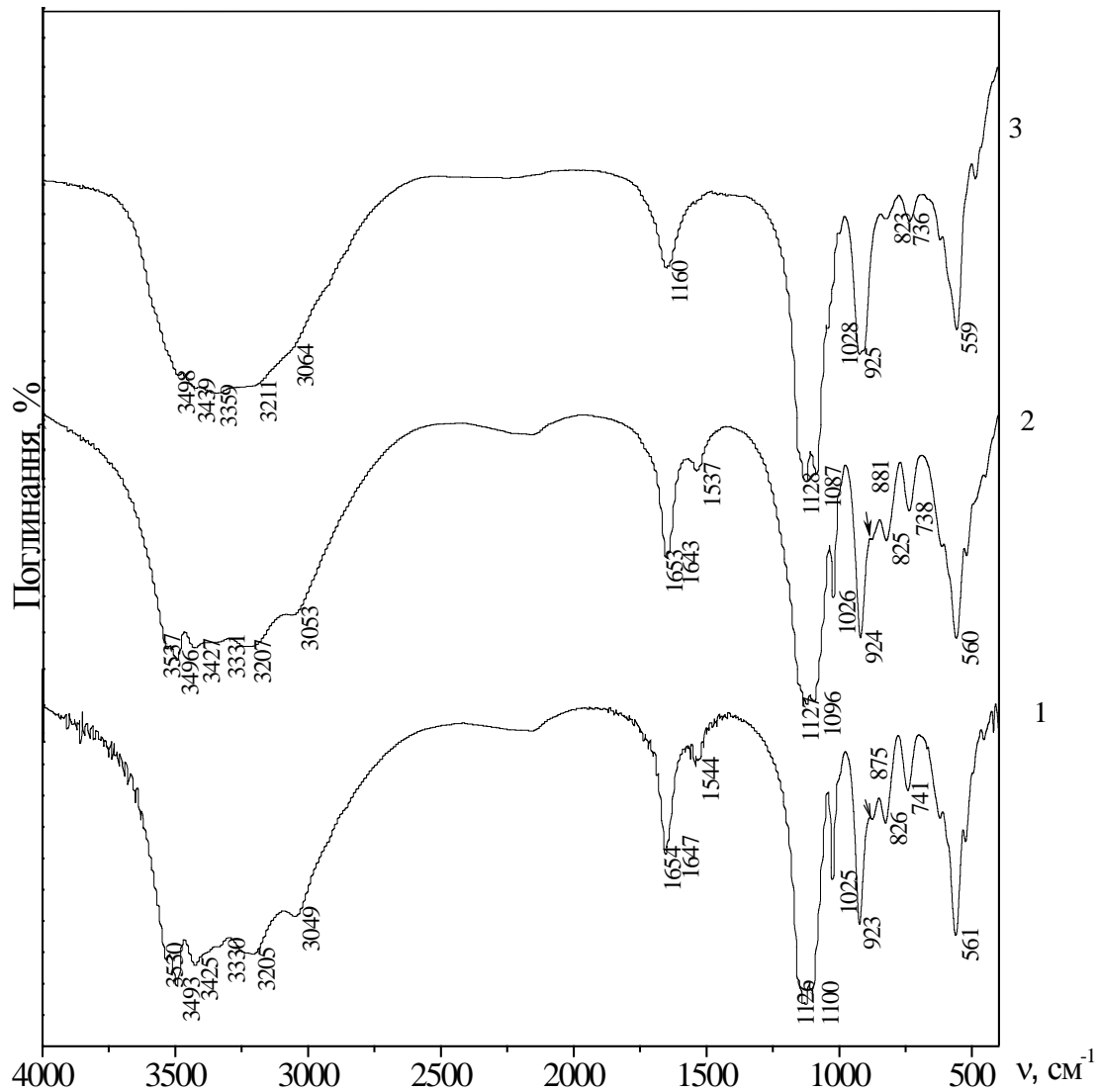


Рис. 2. ІЧ спектри поглинання $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з $x = 0$ (1), 0.23 (2) і дифосфатів, одержаних при $K = 13.29$ (3)

За візуальними спостереженнями дифосфати твердого розчину – полікристали рожевого забарвлення, насиченість кольорового тону яких визначається в основному вмістом Co(II) і змінюється від насиченого рожевого

для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до світло-рожевого для дифосфату з максимальним вмістом Mn(II) – $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Кристалізуються $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$) в моноклінній сингонії (пр. гр. $\text{P}2_1/\text{n}$, $Z = 4$). Розраховані для них параметри елементарної комірки змінюються у відповідності до закону Вегарда і правила Ретгерса, що є однозначним доказом утворення твердого розчину заміщення (табл. 3).

Таблиця 3

Параметри елементарної комірки дифосфатів $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0 < x \leq 0.23$ (моноклінна сингонія, пр. гр. $\text{P}2_1/\text{n}$, $Z = 4$)

Дифосфати	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.7202 (2)	1.8348 (4)	0.7677 (3)	1.0137 (7)
$\text{Co}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.7202 (5)	1.8346 (3)	0.7677 (2)	1.0137 (8)
$\text{Co}_{1.84}\text{Mn}_{0.16}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.7203 (6)	1.8343 (2)	0.7679 (2)	1.0139 (6)
$\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.7204 (6)	1.8340 (2)	0.7680 (2)	1.0140 (8)

В ІЧ спектрах $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$) наявність ізоморфного катіону (Mn^{2+}) фіксується незначним зміщенням смуг $\nu(\text{OH})$ у високочастотну область спектра (рис. 2). Результати оціночних розрахунків енергії Н-зв'язків в $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.23$) (виконані за рівнянням Соколова [9] по величині цього зсуву відносно коливань вільної молекули води ($\nu_0 = 3700 \text{ см}^{-1}$)), показали, що її значення змінюються в межах 11 – 43 кДж/моль. Із збільшенням ступеня заміщення Co(II) на Mn(II) відбувається послаблення всієї системи Н-зв'язків в межах 2 – 4 кДж/моль.

В області коливань аніонної підрешітки вплив другого катіону (Mn^{2+}) виявляється у незначному зсуві коливань $\nu_s(\text{POP})$ і $\nu_{as}(\text{POP})$. Оцінка за величиною цього зсуву зміни кута мостикового зв'язку $\text{P} - \text{O} - \text{P}$, відповідно до [10], показала, що для дифосфатів ряду $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{1.84}\text{Mn}_{0.16}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_{1.77}\text{Mn}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ значення Δ ($\Delta = [\nu_{as}(\text{POP}) - \nu_s(\text{POP})] / [\nu_{as}(\text{POP}) + \nu_s(\text{POP})]$) становлять 10.94, 11.02 і 11.08 %, характеризуючи поступове збільшення кута POP і підвищення симетрії нецентросиметричних $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ – аніонів.

Таким чином спільним осадженням дифосфатів Co(II) і Mn(II) вперше одержано твердий розчин гідратованих дифосфатів складу $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. За

хімічною природою він є обмеженим твердим розчином заміщення, що утворюється внаслідок ізоморфного заміщення Co(II) на Mn(II) в структурі дифосфату-матриці – $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Області гомогенності твердого розчину становлять $0 < x \leq 0.23$.

Література:

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.: Наукова думка. 1987. - 216 с.
3. Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. // Ж. прикл. химии. – 2009. – 82, №7. – С. 1057–1063.
4. Antraptseva N.M., Tkachova N.V. // Proc. The 4th Intern. Conf. for Conveying and Handling of Particulate Solids. - Budapest. – 2003. – 1. – P. 2.29–2.34.
5. Удобрения минеральные: Методы анализа: ГОСТ 20851.2 – 75 (СТ СЭВ 1326 - 78). – М.: Госком. СССР по стандартам. 1986. - 42 с.
6. Бусев А.И., Иванов В.М. // Журнал аналитической химии. – 1963. – 18, № 2. – С. 208–215.
7. Антрапцева Н.М., Дегтяренко Л.Н., Рябцева Н.В. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1992. – 35, №10. – С. 40–45.
8. Печковский В.В., Чудинова Н.Н., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д. и др. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. – М.: Наука. 1990. - 240 с.
9. Соколов Н.Д. Некоторые вопросы теории водородной связи. / В кн.: Водородная связь. – М.: Госхимиздат. 1964. - С. 7 - 39.
10. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л.: Наука. 1968. - 347 с.

Науковий керівник: д.х.н., проф. Антрапцева Н.М.

Статья отправлена: 24.09.2014 р.

© Солод Н.В.