

УДК 546.185

CO-PRECIPIATION OF Ca AND Mn (Zn, Co, Cu)

DIHYDROGENPHOSPHATES

СПІЛЬНЕ ОСАДЖЕННЯ Ca I Mn (Zn, Co, Cu) ДИГІДРОГЕНФОСФАТІВ

Antraptseva N.M. / Антрапцева Н.М.

d.c.s., prof. / д.х.н., проф.

Levchenko N.V. / Левченко Н.В.

student / студентка

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv, Geroev Oboroni, 15
Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Героїв Оборони
15, 02041

Bila G.N. / Біла Г.М.

s.c.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. Роботу виконано з метою визначення складу продуктів спільного попарного осадження катіонів Ca^{2+} і M^{2+} ($M^{2+} = Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$) у вигляді дигідрогенфосфатів. Визначено, що спільне осадження $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ і одного з $M^{II}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M^{II} = Mn, Zn, Co$) або $Cu(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ призводить до утворення індивідуальних кристалічних дигідрогенфосфатів або їх механічної суміші. Кількісні співвідношення між компонентами гетерофазних осадів визначаються умовами осадження і залежать від співвідношення вихідних реагентів і температурного режиму процесу. Формування кристалічної решітки твердих розчинів або подвійних солей в умовах даного експерименту не відбувається.

Ключові слова: дигідрогенфосфати, спільне осадження, умови.

Вступ.

Спільним попарного осадженням дигідрогенфосфатів $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ і $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ внаслідок ізоморфного взаємозаміщення катіонів одержані неперервні тверді розчини загальної формули $M^{II}_{1-x}M^{II}_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1,00$) [1,2]. Відомості про склад твердої фази, що утворюється у разі спільного осадження дигідрогенфосфатів кальцію і одного з $M^{II}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M^{II} = Mn, Zn, Co$) або $Cu(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, в літературі відсутні.

Мета даної роботи – дослідити склад продуктів спільного попарного осадження $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ і одного з $M^{II}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M^{II} = Mn, Zn, Co$) або $Cu(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.

Методика експерименту.

В якості вихідних реагентів використовували кальцію карбонат (54,51% CaO), гідроксокарбонати мангану (58,66 % MnO), цинку (72,71 % ZnO), кобальту (64,13% CoO), купруму (69,60% CuO) і монофосфатну кислоту (64,15% P₂O₅) кваліфікації "хч".

Методична частина експерименту передбачала взаємодію механічної суміші кальцію карбонату і одного з гідроксокарбонатів мангану(II), цинку, кобальту(II) або купруму з розчином фосфатної кислоти аналогічно описаному раніше в [2]. Співвідношення Ca²⁺ і Mn²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ змінювали у широких межах (від 0 до 100 % мол.) задля досягнення значного пересичення розчину кожним з катіонів – прийом, що сприяє розширенню областей гомогенності твердих розчинів і утворенню подвійних солей. Залежність складу твердої фази від умов осадження визначали, варіюючи склад вихідних реагентів і температурний режим процесу.

Хімічним аналізом в складі твердої фази визначали вміст фосфору (хінолінмолібдатний метод), кальцію і мангану(II), цинку, кобальту(II), купруму (комплексометричне титрування), води (гравіметричний метод). Для ідентифікації фосфатів використовували рентгенофазовий (ДРОН-4М, з'єднаний із обчислювальним комплексом, FeK_α, внутрішній стандарт NaCl) та ІЧ спектроскопічний (спектрометр Nexus-470, діапазон частот 400-4000 см⁻¹, 20⁰ і -190°C, пресування фіксованої наважки в матрицю калію броміду) аналізи.

Результати та їх обговорення.

Згідно з результатами хімічного аналізу, вміст кальцію і мангану(II) у складі твердої фази, отриманої при спільному осадженні дигідрогенфосфатів кальцію і мангану(II), визначається в основному співвідношенням CaO:MnO в суміші вихідних карбонатів (табл.). Температура процесу незначною мірою впливає на зміну вмісту Ca і Mn(II) у складі осаду, що утворюється. Осадження при 25°C (оптимальна температура для утворення Mn(H₂PO₄)₂·2H₂O) призводить до збагачення твердої фази манганом, при 75°C – кальцієм (рис.).

Фазовий склад отриманого осаду ідентифікований як механічна суміш індивідуальних кристалічних Ca(H₂PO₄)₂·H₂O і Mn(H₂PO₄)₂·2H₂O (табл.).

Таблиця

Характеристика твердої фази, що утворюється під час спільного осадження $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Склад вихідних реагентів, відношення мольне		Склад твердої фази				Фазовий (за результатами рентгенофазового та ІЧ спектроскопічного аналізів)
		Хімічний, % мас.				
MnO	CaO	MnO	CaO	P ₂ O ₅	H ₂ O	
10	-	24.98	-	49.82	25.20	Mn(H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O (моноклинна сингонія)
8	1	24.65	0.24	49.94	25.17	
5	1	22.47	2.36	50.40	24.77	Механічна суміш Mn(H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O і Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O
4	1	20.21	4.27	50.98	24.54	
3	1	18.47	5.96	51.35	24.22	
2.0	1	16.29	7.58	52.18	23.95	
1	1	13.68	10.01	52.81	23.50	
1	2	6.97	16.18	54.28	22.57	Механічна суміш Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O і Mn(H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O
1	3	4.52	17.98	55.35	22.12	
1	5	1.78	20.75	56.02	21.45	
1	8	0.15	22.20	56.25	21.4	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O (триклинна сингонія)
-	10	-	22.28	56.36	21.36	

Авторська розробка

Використання вихідної суміші, що містить надлишок одного з катіонів (CaO:MnO становить від 5:1 до 1:5), не призводить до якісної зміни складу осаду, а позначається лише на кількісному співвідношенні індивідуальних Ca(H₂PO₄)₂·H₂O і Mn(H₂PO₄)₂·2H₂O, що його складають (табл.). Утворення твердих розчинів або подвійних дигідрогенфосфатів кальцію і мангану(II) в умовах даного експерименту не відбувається.

Результати аналізу твердої фази, отриманої у разі спільного осадження Ca(H₂PO₄)₂·H₂O і Zn(H₂PO₄)₂·2H₂O при 25°C , показали, що однаковий вміст кальцію і цинку у фосфорнокислому розчині супроводжується осадженням лише однієї кристалічної фази, що фіксується на рентгенограмах та ІЧ спектрах – дигідрогенфосфату Ca(H₂PO₄)₂·H₂O. Про присутність в осаді Zn(H₂PO₄)₂·2H₂O

свідчить лише незначна кількість цинку (3.0 мол.% ZnO), встановлена хімічним аналізом (рис.). Надлишок йонів Ca^{2+} ($\text{CaO}:\text{ZnO}=2:1, 3:1$) призводить до осадження індивідуального $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Цинк у складі твердої фази відсутній. Дигідрогенфосфат $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осаджується як індивідуальна кристалічна фази за умов значного надлишку цинку в складі вихідних компонентів ($\text{ZnO}:\text{CaO} = 11:1$). За умов $\text{ZnO}:\text{CaO} = 10:1-8:1$ утворюється гетерофазний осад, ідентифікований як механічна суміш $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Зменшення концентрації йонів цинку в насиченому розчині (відношення $\text{ZnO}:\text{CaO}$ у вихідних реагентах становить 5:1, 3:1, 2:1) призводить до осадження як основної фази дигідрогенфосфату кальцію. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутній в якості домішкової фази (16.0; 8.0; 3.5 мол.% відповідно), кількість якої закономірно зменшується (рис.).

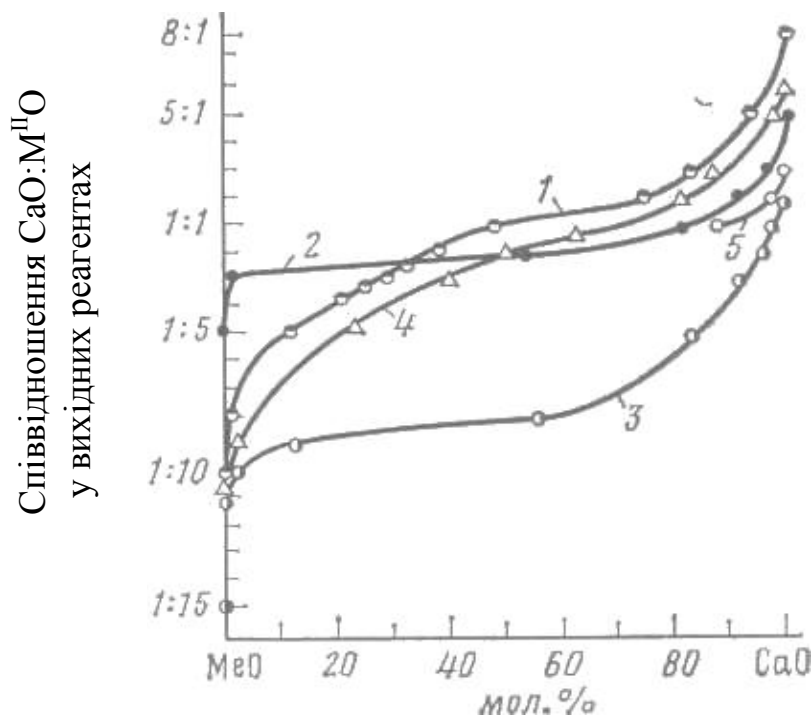


Рис. Залежність складу спільно осаджених дигідрогенфосфатів при 25°C: 1 – кальцію і мангану(II), 2 – кальцію і кобальту(II), 3 – кальцію і цинку та при 75°C: 4 – кальцію і мангану(II), 5 – кальцію і кобальту(II) від умов кристалізації

При 75°C (температура, що сприяє формуванню кристалічної структури $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) навіть при значному насиченні розчину цинком ($\text{CaO}:\text{ZnO}=1:8$)

осадження $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ не відбувається. Осад, що утворюється, являє собою одну кристалічну фазу надійно ідентифіковану як $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Подвійних дигідрогенфосфатів кальцію-цинку при цьому не утворюється.

Склад спільно осаджених при $25^\circ C$ $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ і $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ в досить широкому концентраційному інтервалі кальцію і кобальту ($CaO:CoO$ від 1:3 до 4:1) представлений механічною сумішшю індивідуальних дигідрогенфосфатів кальцію і кобальту. При п'яти кратному і більше надлишку кальцію кристалізується індивідуальний $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Фосфат кобальту(II) у складі осаду практично відсутній (рис.). Збільшення вмісту кобальту(II) у вихідних реагентах ($CaO:CoO=1:4$ і більше) призводить до осадження $Co(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (рис.).

Результати аналізів твердої фази, отриманої при $75^\circ C$, показали, що фазовий склад її також представлений механічною сумішшю дигідрогенфосфатів кальцію і кобальту.

Експериментальні дані одержані у разі спільного осадження з насичених фосфорнокислих розчинів дигідрогенфосфатів кальцію і купрумів свідчать про те, що при $25 - 75^\circ C$ і будь-якому співвідношенні $CaO:CuO$ в суміші вихідних реагентів утворюється осад, ідентифікований як механічна суміш двох кристалічних фаз – $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ і $CuHPO_4 \cdot H_2O$. Утворення твердого розчину $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ і $Cu(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ або подвійних солей не відбувається.

Висновки.

Досліджено хімічний і фазовий склад твердої фази, що утворюється під час спільного попарного осадження катіонів Ca^{2+} і M^{2+} ($M^{2+} = Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$) у вигляді дигідрогенфосфатів. Визначено, що спільне осадження $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ і одного з $M^{II}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M^{II} = Mn, Zn, Co$) або $Cu(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ супроводжується утворенням індивідуальних кристалічних дигідрогенфосфатів або їх механічної суміші. Показано, що кількісні співвідношення між компонентами гетерофазних осадів визначаються умовами осадження і залежать від співвідношення вихідних реагентів і температурного

режиму процесу. Формування кристалічної решітки твердих розчинів або подвійних солей в умовах даного експерименту не відбувається.

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., Солод Н.В. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів. – К : "Центр поліграфії "КОМПРИНТ", 2018. – 443 с.

References:

1. Acton A.Q. (2013). *Phosphates – advances in research and application*. – Atlanta, Georgia: Scholarly Editions, 374 p.
2. Antraptseva N.M., Solod N.V. (2018). *Solid solutions and double phosphates of bivalent metals*. – К. : TOV «Center of polygraphy «KOMPRINT», 443 p.

Abstract. Work is performed for the purpose of determination of products structure of joint paired sedimentation of Ca^{2+} and M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) cations in a look dihydrogenphosphates. It is defined that joint sedimentation of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and one of $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}$) or $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ leads to formation of individual crystal dihydrogenphosphate or their mechanical mix. Quantitative a ratio between components of heterophase rainfall are defined by conditions of sedimentation and depend from a ratio of output reagents and temperature condition of process. Formation of a crystal lattice of solid solutions or double salts in the conditions of this experiment does not happen.

Key words: dihydrogenphosphates, co-precipitation, conditions.

Стаття відправлена: 27.10.2019 р.

© Антрапцева Н.М., Левченко Н.В., Біла Г.М.