

ВПЛИВ УМОВ ОСАДЖЕННЯ НА ОБЛАСТІ ГОМОГЕННОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

Шилін Б.С., Антрапцева Н.М., Федчук А.А.

Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна
aspirant_nubipu@ukr.net

Останнім часом тверді розчини фосфатів двовалентних металів, завдяки можливості змінювати склад і, відповідно, властивості все частіше використовують для створення на їх основі різноманітних сучасних неорганічних матеріалів: каталізаторів органічного синтезу, антикорозійних пігментів, термофосфатних декоративних покриттів, інгібіторів корозії тощо [1-3]. Технічно цінні властивості твердих розчинів тим вищі, чим ширші їх області гомогенності, тобто здатність змінювати катіонний склад в широких межах. Однак, систематичні дослідження впливу умов осадження на області гомогенності твердих розчинів в літературі відсутні

Мета даної роботи – на прикладі цинку-магнію фосфатів тетрагідратів вивчити вплив умов осадження на області гомогенності твердого розчину.

В якості об'єкта дослідження використовували твердий розчин загальної формули $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, якій одержували взаємодією суміші водних розчинів цинку і магнію сульфатів і осаджувача. Конкретні умови осадження та особливості утворення твердих розчинів 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 підтримувати певне значення рН реакційної суміші. Співвідношення в складі вихідних розчинів $n = P/\sum Zn^{2+}, Mg^{2+}$ підтримували рівним 0,67 – стехіометрично необхідне для утворення середніх фосфатів двовалентних металів. Співвідношення катіонів $K = Zn^{2+}/Mg^{2+}$ (мольне) варіювали в межах 10.0–0.1. Концентрацію розчинів змінювали в інтервалі 0.05–0.25 моль/л, температуру фіксували в межах 50–75 °С.

Хімічним аналізом у складі осаду визначали вміст фосфору ваговим хінолінмолібдатним методом, цинку і магнію – комплексометричним титруванням. Ідентифікацію фосфатів виконували за допомогою рентгенофазового (ДРОН-4М, $Cu K\alpha$) і ІЧ спектроскопічного (спектрометр Nexus-470, діапазон частот 400-4000 cm^{-1} , пресування 0.05% мас. фіксованої наважки в матрицю калію броміду) методів аналізу.

Аналіз твердої фази, що осаджується в системі $ZnSO_4-MgSO_4-Na_2HPO_4$ (або суміш Na_2HPO_4 і Na_3PO_4)– H_2O , свідчить про те, що варіюючи склад вихідних реагентів та умови їх взаємодії можна отримати твердий розчин цинку і магнію фосфатів загальної формули $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, області гомогенності якого змінюються залежно від значення рН реакційної суміші (табл.).

Результати комплексного аналізу твердої фази, що утворюється у разі використання осаджувачів різного складу, подано в табл. Там же наведено значення рН рівноважних маточних розчинів.

Згідно одержаним даним, у разі застосування в якості осаджувача водного розчину Na_2HPO_4 (забезпечує рН осадження в межах 2.29–4.15) утворюються фосфати, склад яких залежно від вмісту катіонів у вихідних розчинах, змінюється так: за

відсутності у вихідних розчинах цинку ($K=0$) осаджується фосфат, значення відношення $n_1=P/(Zn+Mg)$ для якого практично відповідає розрахунковому для гідрогенфосфатів ($n_1=1.00$). Його рентгенометричні і ІЧ спектроскопічні характеристики аналогічні відомим для індивідуального $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.

Таблиця – Вплив рН осадження і складу вихідних розчинів на області гомогенності твердого розчину $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($n = P/\sum Zn^{2+}, Mg^{2+} = 0,67; 75^\circ C$)

K = Zn/Mg, мольне	рН	Хімічний склад, %			n_1	K_1	Фазовий склад (за результатами РФА та ІЧ спектроскопії)
		мас.					
		P	Mg	Zn			
Осаджувач Na_2HPO_4							
0	5,70	17,63	14,1	-	0,98	0	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$
0,10	5,14	17,33	12,9	6,0	0,90	0,17	Механічна суміш фаз структур $MgHPO_4 \cdot 3H_2O +$ $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
0,20	4,74	16,91	10,4	12,2	0,86	0,42	
0,33	4,47	15,82	8,8	19,2	0,78	0,81	
0,50	4,34	15,78	5,9	30,4	0,72	1,93	$Zn_{2,46}Mg_{0,54}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,71}Mg_{0,29}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,75}Mg_{0,25}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,77}Mg_{0,23}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,85}Mg_{0,15}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,90}Mg_{0,10}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,91}Mg_{0,09}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
0,67	4,15	14,13	2,9	36,0	0,68	4,59	
1,00	2,75	13,70	1,5	38,8	0,67	9,30	
1,50	2,54	13,71	1,3	39,7	0,67	11,00	
2,00	2,44	13,72	1,2	40,0	0,66	12,39	
3,00	2,36	14,17	0,8	42,4	0,67	19,00	
5,00	2,33	14,08	0,5	42,9	0,67	30,3	
10,0	2,29	14,08	0,5	43,2	0,66	32,1	
Осаджувач $Na_2HPO_4:Na_3PO_4=2:1$							
0,33	5,88	16,78	9,1	24,0	0,73	0,98	Механічна суміш фаз структур $MgHPO_4 \cdot 3H_2O +$ $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
0,50	5,70	15,52	7,7	26,5	0,69	1,28	
0,67	5,58	15,15	6,3	28,6	0,70	1,68	
1,00	5,56	14,52	4,0	35,3	0,67	3,30	$Zn_{2,30}Mg_{0,70}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,30}Mg_{0,70}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,46}Mg_{0,54}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,77}Mg_{0,23}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,95}Mg_{0,05}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
1,50	4,12	14,52	3,1	38,1	0,66	4,60	
2,00	3,90	13,85	1,2	40,6	0,66	12,20	
3,00	3,20	14,00	0,6	42,4	0,67	26,26	
5,00	3,05	14,21	0,3	44,5	0,66	55,10	
Осаджувач $Na_2HPO_4:Na_3PO_4=1:1$							
0,33	6,15	15,92	11,4	17,0	0,71	0,55	Механічна суміш фаз структур $MgHPO_4 \cdot 3H_2O +$ $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
0,50	5,92	15,60	9,9	20,6	0,70	0,77	
0,67	5,90	15,33	8,1	26,1	0,68	1,20	
1,00	5,85	14,97	5,9	31,9	0,67	2,00	$Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,28}Mg_{0,72}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,40}Mg_{0,60}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,81}Mg_{0,19}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_{2,83}Mg_{0,17}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
1,50	5,94	14,43	4,0	34,3	0,67	3,16	
2,00	5,92	14,30	3,3	36,3	0,67	4,04	
3,00	3,75	13,87	1,0	41,0	0,67	14,65	
5,00	3,30	13,75	0,9	41,1	0,66	16,6	

У разі осадження фосфатів за умов $0 < K = Zn^{2+}/Mg^{2+} \leq 0,50$ значення n_1 у твердій фазі зменшується, наближаючись до розрахункового для середніх фосфатів ($n_1=0,67$). Цей процес супроводжується зниженням рН розчинів з 5.14 до 4.34, що свідчить про

зменшення в складі осаду частки гідрогенфосфату. На рентгенограмах фосфатів, отриманих при $0 < K < 0.50$, присутні дифракційні відображення двох фаз: $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ і нової фази структури $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, кількість якої збільшується зі збільшенням K .

Осадження при рН 4.14–2.29 (значення K змінюється в межах $0.67 \leq K \leq 10.00$) відношення n_1 у твердій фазі має постійне значення ($n_1=0,67$), характеризуючи утворення середніх фосфатів. На рентгенограмах і ІЧ спектрах у складі цих фосфатів чітко фіксується тільки одна фаза зі структурою $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Дані хімічного аналізу свідчать про одночасну присутність у фосфатах цинку і магнію, причому магній присутній у кількостях, що адекватно компенсують нестачу цинку в складі середнього фосфату. Це дозволяє стверджувати про ізоморфне входження магнію в структуру $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і утворення обмеженого твердого розчину заміщення, насиченим складом якого є фосфат $Zn_{2,46}Mg_{0,54}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

У разі використання в якості осаджувача суміші водних розчинів Na_2HPO_4 і Na_3PO_4 , взятих у мольному відношенні 2:1, рН маточних розчинів змінюється в межах 5.88–3.05 (табл.). За цих умов осадження $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ у вигляді індивідуальної фази не відбувається. Він присутній при $0.33 \leq K \leq 0.67$ у складі механічної суміші з твердим розчином на основі $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. За умов 5.56–3.05 і $1.00 \leq K \leq 5.00$ осаджуються середні фосфати ідентифіковані як твердий розчин заміщення загальної формули $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, області гомогенності якого становлять $0 < x \leq 0.70$. Насиченим твердим розчином є фосфат складу $Zn_{2,30}Mg_{0,70}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Спільне осадження катіонів Zn^{2+} і Mg^{2+} водним розчином, що має більш лужне середовище ($Na_2HPO_4:Na_3PO_4=1:1$ зумовлює рН 6.15–3.30) забезпечує утворення при $1.00 \leq K \leq 5.00$ фосфатів, ідентифікованих як твердий розчин заміщення цинку-магнію фосфатів з максимально можливою областю гомогенності, яка становить $0 < x \leq 1.00$. Склад насиченого твердого розчину відповідає формулі $Zn_{2,0}Mg_{1,0}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (табл.).

Отже, твердий розчин заміщення загальної формули $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ з максимальним значенням області гомогенності ($0 < x \leq 1.00$) утворюється у разі спільного осадження Zn^{2+} і Mg^{2+} розчином складу $Na_2HPO_4:Na_3PO_4 = 1:1$ (рН 3.30-5.85).

Література:

1. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application / A. Q. Acton. – Atlanta, Georgia : Scholarly Editions, 2013. – 374 p.
2. 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, N1/2. – P. 119–125.
3. Антрапцева Н.М., Солод Н.В. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів / Н.М. Антрапцева, Н.В. Солод. – К : "Центр поліграфії "Компринт", 2018. – 443 с.