

СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ГІДРАТОВАНИХ КОБАЛЬТ(II) І МАНГАН(II) ФОСФАТІВ

Філіпова П. О., Антрапцева Н. М., Козачук Т. В.

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

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.

Мета даної роботи – встановити умови керованого синтезу твердого розчину гідратованих кобальт(II) і манган(II) фосфатів.

Синтез здійснювали за умов, що забезпечують спільне осадження катіонів Co^{2+} і Mn^{2+} у вигляді середніх фосфатів. Для цього методом залишкових концентрацій досліджували взаємодію між розчинами відповідних сульфатів і осаджувача. Конкретні умови осадження фосфатів та особливості утворення твердого розчину заданого складу встановлювали за результатами визначення в окремих серіях дослідів залежності складу твердої фази від рН середовища. Його змінювали, використовуючи в якості осаджувача водні розчини Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 або їх суміш. Співвідношення в складі вихідних розчинів $n = \text{P}/\sum\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ підтримували рівним 0,67; $K = \text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 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.

Ідентифікацію твердої фази та її дослідження виконували, використовуючи хімічний, рентгенофазовий та ІЧ-спектроскопічний методи аналізу.

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 манганом досягається за використання водного розчину складу $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=1:1$. Область гомогенності твердого розчину $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 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 $K = \text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$) було встановлено, що вміст кобальту і магнію в складі фосфатів октагідратів можна змінювати в широких межах (таб.).

Таблиця. Залежність складу фосфатів $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $0 < x \leq 1.00$, від співвідношення $K = \text{Co}/\text{Mn}$ у складі вихідних реагентів (осаджувач $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=1:1$)

K = Co/Mn, мольне	Склад твердої фази				
	Мас. %				Хімічний
	Co	Mn	P	H ₂ O	
25.0	41.77	0.54	13.62	15.86	$\text{Co}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
9.0	40.15	1.35	13.50	15.92	$\text{Co}_{2.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
4.0	37.48	2.74	14.22	16.23	$\text{Co}_{2.51}\text{Mn}_{0.49}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
2.5	34.70	4.13	14.31	16.33	$\text{Co}_{2.27}\text{Mn}_{0.73}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
1.6	31.36	5.83	14.87	16.36	$\text{Co}_{2.0}\text{Mn}_{1.0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
1.5	28.49	9.36	15.79	16.02	$\text{Co}_{2.0}\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Mn}_{3.0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Насичений твердий розчин, що утворюється за цих умов, має склад $\text{Co}_{2.0}\text{Mn}_{1.0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Спроби отримати кобальт(II)-манган(II) фосфат октагідрат із вмістом мангану(II) більшим за 5.83 мас. % ($K = \text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+} < 1.6$) призводить до осадження механічної суміші двох кристалічних фаз.