



УДК 546.185 : 542.91

NEW DATA REGARDING THE CONDITIONS FOR THE SYNTHESIS OF SOLID SOLUTIONS OF PHOSPHATE HYDRATES WITH THE MAXIMUM AREA OF HOMOGENEITY**НОВІ ДАНІ ПРО УМОВИ СИНТЕЗУ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ГІДРАТОВАНИХ ФОСФАТІВ З МАКСИМАЛЬНОЮ ОБЛАСТЮ ГОМОГЕННОСТІ****Antraptseva N.M. / Антрапцева Н.М.***d.c.s., prof. / д.х.н., проф.*

ORCID: 0000-0002-5661-6133

Tereshchenko J.A. / Терещенко Ю.О.*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, 03041***Zhitnetskyi I.V. / Житнецький І.В.***c.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0009-0006-3029-7281

Bila G.N. / Біла Г.М.*c.c.s., as.prof. / к.х.н., доц.**National University of Food Technologies, Kyiv, Volodymyrska str., 68, 01601**Національний університет харчових технологій, Київ, Володимирська, 68, 01601*

Анотація. Визначено умови одержання твердого розчину гідратованих цинку і магнію фосфатів загальної формули $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ з максимальною областю гомогенності, яка становить $0 < x \leq 1.00$. Досліджено вплив різних осаджувачів на прояв ізоморфних можливостей катіонів Zn^{2+} і Mg^{2+} під час спільного осадження з водних розчинів їх солей у вигляді гідратованих фосфатів. З'ясовано, що умовами осадження, які впливають на зміни області гомогенності гідратованих твердих розчинів є значеннями рН середовища і температура. Показано, що лужний осаджувач (Na_3PO_4), розширює області гомогенності гідратованих твердих розчинів, але значно (в 2–3 рази) збільшує тривалість досягнення рівноваги. Осаджувачі $(NH_4)_2HPO_4$, Na_2HPO_4 , суміш Na_2HPO_4 і Na_3PO_4 скорочують тривалість кристалізації, дають можливість більш чітко зафіксувати межі утворення твердих розчинів, але ступінь заміщення катіонів в структурі фосфату-матриці у разі їх використанні звужується. Твердий розчин 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_3PO_4

Ключові слова: гідратовані фосфати, твердий розчин, області гомогенності, умови осадження.

Вступ

Останнім часом тверді розчини гідратованих 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 одержання на області гомогенності твердих розчинів гідратованих фосфатів двовалентних металів у літературі відсутні

Мета даної роботи – на прикладі твердого розчину гідратованих цинку і магнію фосфатів вивчити вплив умов осадження на області його гомогенності.

Методика експерименту

Дослідження умов утворення твердого розчину гідратованих фосфатів цинку і магнію з максимальною областю гомогенності на основі фосфату-матриці $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ виконували спільним осадженням катіонів Zn^{2+} і Mg^{2+} , використовуючи як гомогенну, так і гетерогенну взаємодію.

Умови спільного осадження обирали на підставі даних, відомих для індивідуальних фосфатів цинку – $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і магнію – $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Додатково проводили серії дослідів з уточнення умов отримання індивідуальних середніх фосфатів стосовно кожного із способів синтезу твердих розчинів на їх основі.

Аналіз отриманих результатів показав, що одним з основних параметрів, які визначають склад фосфатів, що утворюються, і процеси, які супроводжують формування їх кристалічних структур, є склад осаджувача. Оскільки індивідуальні середні фосфати осаджуються при різних значеннях рН (від 4,9–6,5 для $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ до 7,0–9,0 для $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$), для створення умов спільного осадження катіонів Zn^{2+} і Mg^{2+} у вигляді середніх фосфатів в якості осаджувача використовували водні розчини фосфатів різної протонізації. Такими осаджувачами були водні розчини гідрогенфосфатів $(NH_4)_2HPO_4$, Na_2HPO_4 , суміші Na_2HPO_4 і Na_3PO_4 , взяті в різних співвідношеннях, або Na_3PO_4 . Вони дозволяли варіювати рН осадження в межах 4,0–4,5, 4,2–5,5, 6,5–7,5, 8,0–9,0 відповідно, створюючи, тим самим, умови для осадження фосфатів конкретного аніонного складу. Крім того, проводили спільне осадження Zn^{2+} і Mg^{2+} при фіксованих значеннях рН, встановлених під час пошукових дослідів.

Використання в якості вихідних солей водних розчинів хлоридів, сульфатів або нітратів не вносило принципових відмінностей ні на хімізм процесів осадження, ні до складу твердої фази.

Для встановлення кількісного співвідношення між розчинами осаджувача і солей, які містять катіони, що осаджуються ($n = P/\Sigma M$), було виконано окрему серію дослідів, в якій значення n змінювали в межах від 0,5 до 3,0. На підставі отриманих даних для синтезу твердого розчину середніх фосфатів цинку і магнію були обрані стехіометрично необхідні кількості осаджувача ($n = 0,67$).

Тривалість синтезу твердого розчину визначали в окремій серії дослідів, де на підставі хімічного і рентгенофазового аналізів встановлювали залежність складу твердої фази, ступеня її кристалічності від тривалості контакту з маточним розчином. Температурний режим процесу, концентрації вихідних розчинів, швидкість і черговість подачі їх в реакційний посуд встановлювали експериментальним шляхом, враховуючи класичні прийоми одержання кристалічних осадів.

На підставі вищенаведених експериментально встановлених даних спільне осадження катіонів Zn^{2+} і Mg^{2+} здійснювали при 25–75°C з використанням



різних осаджувачів: Na_2HPO_4 , суміші Na_2HPO_4 і Na_3PO_4 , Na_3PO_4 . Це дозволяло у кожному конкретному випадку підтримувати певне значення рН реакційної суміші. Співвідношення в складі вихідних розчинів $n = \text{P}/\sum\text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ підтримували рівним 0,67 – стехіометрично необхідне для утворення середніх фосфатів двовалентних металів. Співвідношення катіонів $K = \text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (мольне) варіювали в межах 10.0–0.1. Концентрацію розчинів змінювали в інтервалі 0.05–0.25 моль/л, температуру фіксували в межах 25–75 °С.

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

Результати та їх обговорення

Аналіз маточних розчинів системи $\text{ZnCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (25 °С), показав, що кожна крива залишкових концентрацій (рисунок) складається з двох гілок з граничною точкою 40 мол.% ZnCl_2 ($K = \text{Zn}/\text{Mg} = 0.67$). Оскільки значення залишкових концентрацій характеризують розчинність рівноважного осаду, то перегини на кривих $S^{\text{зал}}$ вказують на зміну його фазового складу. Розраховані на підставі даних $S^{\text{зал}}$ склади твердих фаз характеризують область $0 < K < 0.67$ як область осадження механічної суміші гідроген- і середнього фосфату. Відносна кількість останнього, виходячи із значень $n_1 = \text{P}/\sum\text{Zn}, \text{Mg}$ в осаді, збільшується зі зміною K від 0 до 0.67. Внаслідок цього вміст фосфору і вільних йонів Гідрогену в розчині збільшується.

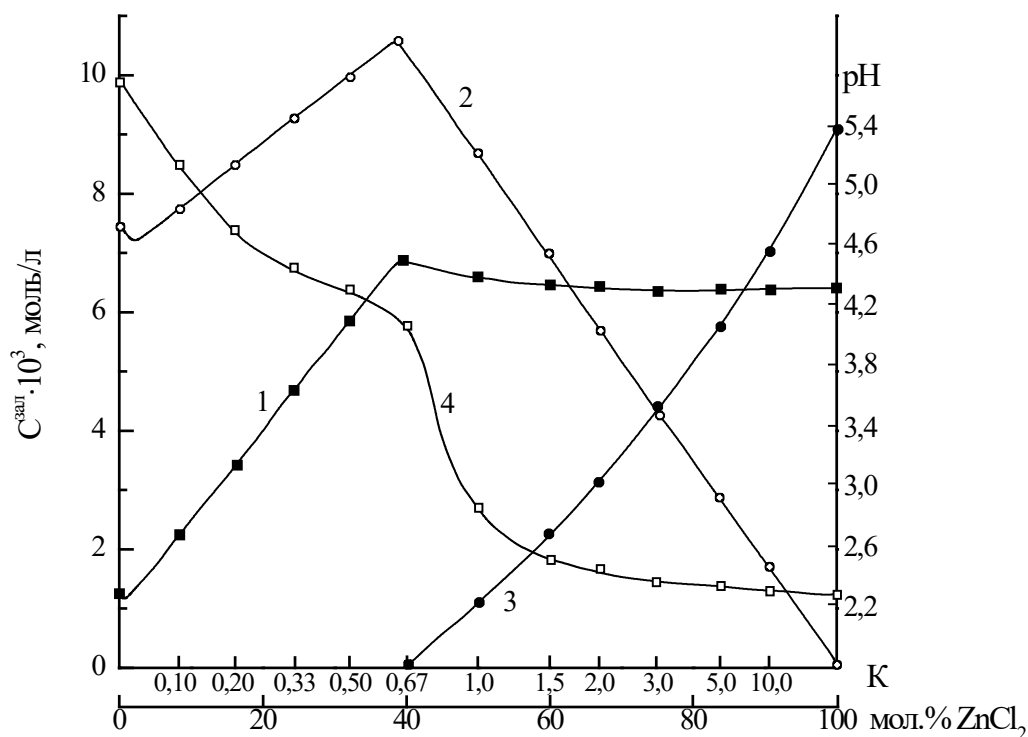


Рисунок – Залишкові концентрації в системі $\text{ZnCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C, $C^\circ = 0,2$ моль/л (1 – P, 2 – Mg, 3 – Zn, 4 - рН)



За умов $K > 0,67$ концентрація фосфору стабілізується, співвідношення n_1 набуває значення близького до розрахункового для середніх фосфатів, що свідчить про наявність в осаді однієї фази – середнього фосфату. Аналіз цієї фази свідчить про одночасну присутність цинку і магнію, вміст яких корелює зі складом вихідних розчинів. Ідентифікація цих фосфатів, виконана за результатами рентгенофазового і ІЧ спектроскопічного аналізів, вказує на утворення гідратованого твердого розчину заміщення зі структурою фосфату-матриці – $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

У другій серії дослідів осадження Zn^{2+} і Mg^{2+} здійснювали при $75^\circ C$. Аналіз твердої фази, що осаджується за цих умов у системах $ZnSO_4$ – $MgSO_4$ – 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 (таблиця).

Таблиця - Вплив умов осадження 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 осад- ження | Хімічний склад | | | | | Фазовий склад (за результатами РФА та ІЧ спектроскопії) |
|--|----------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|---|
| | | P, % | Mg, % | Zn, % | n_1 | K_1 | |
| Осаджувач – Na_2HPO_4 | | | | | | | |
| 0,00 | 5,70 | 17,63 | 14,10 | – | 0,98 | 0,00 | $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ |
| 0,10 | 5,14 | 17,33 | 12,90 | 6,02 | 0,90 | 0,17 | Суміш $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ і $Zn_{2,46}Mg_{0,54}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 0,50 | 4,34 | 15,78 | 5,90 | 30,46 | 0,72 | 1,93 | |
| 0,67 | 4,14 | 14,13 | 2,91 | 36,04 | 0,68 | 4,59 | $Zn_{2,46}Mg_{0,54}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 1,00 | 2,75 | 13,70 | 1,52 | 38,80 | 0,67 | 9,30 | $Zn_{2,71}Mg_{0,29}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 3,00 | 2,36 | 14,17 | 0,80 | 42,41 | 0,67 | 19,00 | $Zn_{2,85}Mg_{0,15}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 10,00 | 2,29 | 14,08 | 0,53 | 43,20 | 0,66 | 32,10 | $Zn_{2,92}Mg_{0,08}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| Осаджувач – $Na_2HPO_4 : Na_3PO_4 = 2:1$ | | | | | | | |
| 0,50 | 5,70 | 15,52 | 7,72 | 26,50 | 0,69 | 1,28 | Суміш $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ і $Zn_{2,30}Mg_{0,70}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 0,67 | 5,58 | 15,15 | 6,31 | 28,61 | 0,70 | 1,68 | |
| 1,00 | 5,56 | 14,52 | 4,04 | 35,32 | 0,67 | 3,30 | $Zn_{2,30}Mg_{0,70}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 2,00 | 3,90 | 13,85 | 1,22 | 40,54 | 0,66 | 12,20 | $Zn_{2,77}Mg_{0,23}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 3,00 | 3,20 | 14,00 | 0,63 | 42,42 | 0,67 | 26,26 | $Zn_{2,89}Mg_{0,11}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 5,00 | 3,05 | 14,21 | 0,30 | 44,53 | 0,66 | 55,10 | $Zn_{2,95}Mg_{0,05}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| Осаджувач – Na_3PO_4 | | | | | | | |
| 0,00 | 9,10 | 15,21 | 17,91 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ |
| 0,01 | 9,10 | 15,08 | 17,04 | 1,16 | 0,67 | 0,12 | Механічна суміш $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ і |
| 0,50 | 9,10 | 15,00 | 11,82 | 16,20 | 0,66 | 0,51 | |
| 1,00 | 8,80 | 14,81 | 8,83 | 23,63 | 0,67 | 1,00 | $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 2,00 | 8,61 | 15,00 | 5,94 | 31,84 | 0,67 | 2,01 | $Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 3,00 | 8,43 | 14,31 | 4,10 | 34,71 | 0,66 | 3,10 | $Zn_{2,27}Mg_{0,73}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 10,00 | 8,12 | 13,50 | 1,33 | 40,10 | 0,65 | 11,00 | $Zn_{2,75}Mg_{0,25}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |

Авторська розробка



Результати комплексного аналізу твердої фази, що утворюється у разі використання осаджувачів різного складу, подано в таблиці. 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 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

У разі осадження фосфатів за умов $0 < K = \text{Zn}^{2+}/\text{Mg}^{2+} \leq 0.50$ 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: $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і нової фази структури $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кількість якої збільшується зі збільшенням K .

За 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 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 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 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і утворення обмеженого твердого розчину заміщення, насиченим складом якого є фосфат $\text{Zn}_{2,46}\text{Mg}_{0,54}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

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 5.77–3.05 (таблиця). За цих умов осадження $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

За умов 5.56–3.05 і $1.00 \leq K \leq 5.00$ осаджуються середні фосфати ідентифіковані як твердий розчин заміщення загальної формули $\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, області гомогенності якого становлять $0 < x \leq 0.70$. Насиченим твердим розчином є фосфат складу $\text{Zn}_{2,30}\text{Mg}_{0,70}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Спільне осадження катіонів Zn^{2+} і Mg^{2+} водним розчином, що має більш лужне середовище (Na_3PO_4 зумовлює рН 8.12–9.10) забезпечує утворення при $2.00 \leq K \leq 10.00$ 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 $\text{Zn}_{2,0}\text{Mg}_{1,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (таблиця).



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+} водним розчином Na_3PO_4 .

Висновки

Визначено умови одержання твердого розчину гідратованих цинку і магнію фосфатів загальної формули $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ з максимальною областю гомогенності, яка становить $0 < x \leq 1.00$.

Досліджено вплив різних осаджувачів на прояв ізоморфних можливостей катіонів Zn^{2+} і Mg^{2+} під час спільного осадження з водних розчинів їх солей у вигляді середніх гідратованих фосфатів

З'ясовано, що області гомогенності гідратованих твердих розчинів визначаються умовами осадження. В першу чергу значеннями рН середовища і температурною. Вплив цих параметрів на конкретні тверді розчини різний. Універсальний осаджувач для отримання твердих розчинів різного складу відсутній. Кожен з осаджувачів – Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , суміш Na_2HPO_4 і Na_3PO_4 у різних співвідношеннях, $(NH_4)_2HPO_4$ має свої переваги і недоліки.

Показано, що лужний осаджувач (Na_3PO_4), розширює області гомогенності гідратованих твердих розчинів, але значно (в 2–3 рази) збільшує тривалість досягнення рівноваги. Осаджувачі $(NH_4)_2HPO_4$, Na_2HPO_4 , суміш Na_2HPO_4 і Na_3PO_4 скорочують тривалість кристалізації, дають можливість більш чітко зафіксувати межі утворення твердих розчинів, але ступінь заміщення катіонів в структурі фосфату-матриці у разі їх використанні звужується.

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.

Abstract. The conditions for obtaining a solid solution of hydrated zinc and magnesium phosphates of the general formula $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ with the maximum range of homogeneity, which is $0 < x \leq 1.00$, have been determined. The influence of various precipitants on the manifestation of isomorphic capabilities of Zn^{2+} and Mg^{2+} cations during co-precipitation from aqueous solutions of their salts in the form of hydrated phosphates was studied. It was found that the deposition conditions that affect changes in the homogeneity region of hydrated solid solutions are pH values of the environment and temperature. It is shown that the alkaline precipitant (Na_3PO_4) expands the areas of homogeneity of hydrated solid solutions, but significantly (by 2–3 times) increases the duration of reaching equilibrium. Precipitants $(NH_4)_2HPO_4$, Na_2HPO_4 , a mixture of Na_2HPO_4 and Na_3PO_4 shorten the duration of crystallization, make it possible to more clearly fix the boundaries of the formation of solid solutions, but the degree of substitution of cations in the phosphate-matrix structure in the case of their use is narrowed. A solid solution of the general formula $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ with the maximum value of the homogeneity region ($0 < x \leq 1.00$) is formed in the case of co-precipitation of Zn^{2+} and Mg^{2+} with a solution of the



composition Na_3PO_4 .

Key words: *hydrated phosphates, solid solution, range of homogeneity, conditions for precipitation.*

Стаття відправлена: 20.08.2023 р.

© Антрапцева Н.М., Терещенко Ю.О., Житнецький І.В., Біла Г.М.