Н.М.Антрапцева*, О.Д.Кочкодан, Т.В.Козачук

СИНТЕЗ КОНДЕНСОВАНИХ КОБАЛЬТУ(II)-ЦИНКУ ФОСФАТІВ КОНКРЕТНОГО АНІОННОГО СКЛАДУ

Національний університет біоресурсів природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, Київ, 03041, Україна

* e-mail: aspirant_nubiru@ukr.net

Визначено умови синтезу конденсованих кобальту(II)-цинку фосфатів конкретного аніонного складу (з лінійною будовою аніона з $\bar{n} = 2-8$ загальної формули $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, $0 < x < 1.00$, і циклічною з $\bar{n} = 4$ — $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.00$) термообробкою в ізотермічних умовах кристалогідратів $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$). Встановлено кількісні залежності вмісту конденсованих фосфатів різного аніонного складу і фосфатних кислот, що виділяються як проміжні продукти, від температурного режиму і тривалості випалу $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$). Показано вплив природи катіона на умови синтезу і кількісний склад конденсованих кобальту(II)-цинку фосфатів.

К л ю ч о в і с л о в а: конденсовані фосфати, аніонний склад, ізотермічні умови, термообробка.

ВСТУП. Конденсовані фосфати двовалентних металів різного аніонного складу використовують для створення на їх основі нових функціональних матеріалів із технічно цінними властивостями: антикорозійних пігментів, фосфатних оптичних стеклів, каталізаторів органічного синтезу, люмінесцентних матеріалів та ін. [1–3].

Одним із способів одержання конденсованих фосфатів є взаємодія при високих температурах оксиду або карбонату відповідного металу з дигідрофосфатом амонію [1, 3] чи індивідуальних циклотетрафосфатів [3, 4]. Основним недоліком, властивим йому, як і всім високотемпературним способам синтезу, є висока енергоємність. Значно менш енергоємним і раціональним способом їх синтезу є низькотемпературна термообробка відповідних кристалогідратів [3, 5].

Стосовно синтезу конденсованих фосфатів кобальту (II)-цинку термообробкою гідратованих фосфатів відома робота [6], в якій основну увагу автори акцентували на вивченні механізму термолізу твердого розчину складу

$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) в умовах динамічного нагрівання. В роботі [7] наводяться препаративні дані щодо отримання (також у динамічному режимі) конденсованих цинку-кобальту(II) фосфатів з лінійною будовою аніона. Проте одержання конденсованих фосфатів конкретного аніонного складу в умовах динамічного нагрівання є досить складним. Тому більшість технологічних процесів випалу кристалогідратів виконують в ізотермічних умовах, витримуючи їх певний час при заданій температурі.

Для практичної реалізації синтезу конденсованих фосфатів конкретного аніонного складу в ізотермічних умовах потрібні дані про залежність аніонного складу продуктів термообробки від температури і тривалості випалу, а також про вплив на нього природи катіона. Такі дані про термообробку в ізотермічних умовах кобальту(II)-цинку дигідрофосфатів дигідратів у літературі відсутні.

Мета даної роботи — визначити умови синтезу конденсованих кобальту(II)-цинку фосфатів конкретного аніонного складу термооб-

робкою в ізотермічних умовах кристалогідратів загальної формули $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Дигідрофосфати $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) отримували взаємодією фосфатної кислоти (64.13 % мас. P_2O_5) з механічною сумішшю гідрокарбонатів кобальту (68.32 % мас. CoO) і цинку (77.25 % мас. ZnO) аналогічно описаному в роботі [6].

Як основні об'єкти дослідження використовували дигідрофосфати складу $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для з'ясування впливу природи катіона виконували вибірковий аналіз продуктів термообробки дигідрофосфатів з різним вмістом кобальту (II) і цинку, який змінювали в межах 2.00–18.32 % мас. Co і 19.97–2.26 % мас. Zn .

Термообробку здійснювали на повітрі в інтервалі 100–350 °C ($\pm 5^\circ$), витримуючи зразок при заданій температурі протягом 0.5, 1.5, 3.0, 5.0 і 7.0 год. Продукти термообробки ідентифікували, використовуючи, аналогічно [6], комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий (ДРОН-4М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу IBM PC/AT 486, FeK_α , внутрішній стандарт NaCl), ІЧ-спектроскопію (спектрометр Nexus-470 з Фур'є-перетворенням і програмним забезпеченням Omnic, пресування фіксованої наважки 0.05 % мас. у матрицю KBr). Визначення вільної фосфатної кислоти виконували ваговим хінолінмолібдатним методом після екстрагування її осушеним ацетоном. Аніонний склад сольового і кислотного компонентів аналізували за допомогою хроматографії на папері з кількісною оцінкою кожного з конденсованих аніонів, згідно з роботою [6].

Відповідно до результатів досліджень продуктами термообробки $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 100 °C протягом 0.5–3.0 год є гетерогенна суміш твердої фази (сольовий компонент) і рідкої (кислотний компонент), що містить лише монофосфатний аніон. Тверда фаза є сумішшю двох фаз: безводного дигідрофосфату $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — основного компоненту,

утворення якого чітко фіксується на рентгенограмах і в ІЧ-спектрах, і менш протонованого фосфату складу $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, ідентифікованого за найбільш інтенсивними дифракційними відображеннями ($d_{\text{експ}}$ 1.23, 0.76 нм). Утворення конденсованих фосфатів за цих умов термообробки не відбувається (таблиця).

Рідка фаза — монофосфатна кислота — в ІЧ-спектрах фіксується смугами поглинання в області 3600–2800 і 2400–2200 cm^{-1} (рис. 1), аналогічними зі смугами в спектрі чистої H_3PO_4 , знятому для її ідентифікації в продуктах термообробки.

Рис. 1. ІЧ-спектри $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) і продуктів його термообробки протягом 0.5–3.0 год при 100 (2), 225 (3), 350 °C (4).

Процеси аніонної конденсації в сольовому компоненті розпочинаються за умов термообробки $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протягом 5.0–7.0 год при 100 °C (вміст дифосфату становить 4.3–13.3 % від загального вмісту P_2O_5) і поглиблюються за подальшого підвищення температури. Термообробка дигідрофосфату при 150 °C протягом 1.5 год супроводжується збільшенням кількості дифосфату до 48 % від загального вмісту P_2O_5 та утворенням конденсованих фосфатів з лінійною будовою аніона зі ступенем поліконденсації ($\bar{n}$), рівному 3. Зі збільшенням тривалості термообробки при 150 °C до 3.0–7.0 год реєструється поглиблення аніонної конденсації з утворенням, окрім

Аніонний склад конденсованих фосфатів кобальту(II)-цинку та умови їх синтезу термообробкою $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Умови термообробки		P_2O_5 сол. заг., % мас.	Вміст фосфатів (P_2O_5 , % мас.) у вигляді									
T , °C	Час, год		PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	$\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$	$\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$	$\text{P}_5\text{O}_{16}^{7-}$	$\text{P}_6\text{O}_{19}^{8-}$	$\text{P}_7\text{O}_{22}^{9-}$	$\text{P}_8\text{O}_{25}^{10-}$	Вищих
100	0.5	49.17	49.2									
	1.5	49.56	49.6									
	3.0	48.52	48.5									
	5.0	48.48	46.4	2.1								
	7.0	47.97	41.6	6.4								
150	0.5	44.32	32.5	10.8	1.0							
	1.5	44.29	21.0	21.5	1.8							
	3.0	45.78	17.8	22.9	5.0	0.1						
	5.0	47.30	14.2	24.3	6.4	2.4						
	7.0	50.46	13.1	26.6	7.0	3.6	0.0	0.2				
225	0.5	60.45	18.0	30.1	7.4	4.6	0.0	0.3				
	1.5	61.29	11.0	32.4	10.2	5.9	0.0	0.5	0.3	1.0		
	3.0	62.09	8.2	26.3	11.7	7.3	0.0	3.6	2.7	2.3		
	5.0	62.54	7.4	20.0	12.6	8.4	0.0	4.7	3.6	2.4	1.4	2.0
	7.0	62.79	5.3	17.8	11.4	9.8	0.0	5.9	4.5	3.6	1.6	2.9
275	0.5	62.98	4.3	12.9	8.5	8.0	0.0	9.4	7.4	3.7	2.8	6.0
	1.5	63.21	4.0	8.5	7.1	7.3	<0.1	7.2	8.0	4.7	2.1	14.3
	3.0	63.39	3.8	5.6	6.4	6.3	4.8	5.9	6.1	4.3	2.4	17.8
	5.0	63.44	3.0	4.9	5.3	5.5	19.7	5.7	5.5	6.9	2.2	3.7
	7.0	63.62	2.3	3.1	4.8	4.1	33.5	4.6	4.4	5.2	1.6	
350	0.5	64.47	1.2	2.0	2.2	2.3	56.8	0.0				
	1.5	64.61	0.6*	0.0	1.7*	0.0	62.3	0.0				

* Наслідок гідролізу під час підготовки зразка до аналізу.

три-, тетра- і пентафосфатів ($\bar{n} = 2-5$) загальної формули $(\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$. Ступінь перетворення монофосфатного аніона на поліфосфатний становить 61–73 % відповідно (таблиця). За цих умов випалу аніонна конденсація реалізується й у складі кислотного компонента, який є сумішшю моно- (8.9–5.6 % мас. P_2O_5 кисл.) і дифосфатної кислоти (1.7–3.1 % мас. P_2O_5 кисл.).

Подібні зміни у складі продуктів термообробки реалізуються з руйнуванням структури і повною аморфізацією твердої фази. Утворення в складі сольового компонента рентгеноаморфних конденсованих фосфатів з лінійною будовою аніона з $\bar{n} = 2-5$ однозначно реєструється на хроматограмах. В ІЧ-спектрах на їх присут-

ність вказують найбільш інтенсивні смуги поглинання, характерні для коливань ди- і поліфосфатних аніонів: 930 см^{-1} — ν_{as} PO₃, 1220 см^{-1} — $\nu_{\mu s}$ PO₂ (рис. 1). Причому поява смуги 1220 см^{-1} дозволяє ідентифікувати лінійні конденсовані фосфати в присутності моно- і дифосфатів, які не містять серединні групи OPO.

Формування в продуктах термообробки $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нової кристалічної ґратки реєструється при 225 °C. Зразок, витриманий 0.5 год, є кристалічною фазою, ідентифікованою [6, 8–10] як протоновані дифосфати складу $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ з домішкою $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$. Вміст дифосфатів у складі цих продуктів термообробки становить 49.8 % від загального вмісту P_2O_5 . Конденсовані фосфа-

ти з лінійною будовою аніона з $\bar{n} = 3-5$ рентгеноаморфні. Їх кількість становить 12.3 % мас. у перерахунку на P_2O_5 і збільшується з 17.0 до 39.7 % мас. у разі збільшення тривалості випалу з 1.5 до 7.0 год. Ступінь полімеризації конденсованих фосфатів, що утворюються під час 5.0–7.0 год термообробки, досягає 8 і більше (таблиця). В ІЧ-спектрах конфігурації кривих поглинання характеризуються досить добре вираженою індивідуальністю. У них фіксуються чіткі смуги 930 , 530 см^{-1} , розщеплення смуги 1060 см^{-1} (1055 , 1090 см^{-1}), нова смуга з максимумом 720 см^{-1} (рис. 1). Поява цієї смуги вважається аналітичною ознакою присутності дифосфату, а наявність у спектрі широкої смуги з максимумом 2900 см^{-1} говорить про присутність протонowanego аніона, який утворюється разом з дифосфатом. Загальна ж спектральна картина свідчить про велику кількість аморфних фосфатів.

Максимальна кількість дифосфату (52.9 % від загального вмісту P_2O_5) утворюється під час випалювання $Co_{0.5}Zn_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ протягом 1.5 год при 225°C і зменшується практично в 2 рази при термообробці 7.0 год (таблиця). При цьому в складі конденсованих фосфатів утворюється максимальна кількість трифосфату (12.6 % мас. при 5.0 год) і тетрафосфату (9.8 % мас. при 7.0 год). Аналогічні зміни у складі лінійних конденсованих фосфатів спостерігаються і при 275°C : зі збільшенням тривалості термообробки кількість низькомолекулярних фосфатів з $\bar{n} = 2-4$ зменшується, високомолекулярних з $\bar{n} = 5-8$ — збільшується. Максимальна кількість пентафосфату (9.4 % мас.) утворюється під час випалювання протягом 0.5 год, гексафосфату — 8.0 % мас. — 1.5 год (таблиця). В цілому речовий склад сольового компонента ускладнюється адекватно зменшенню кількості низькомолекулярних фосфатів, характеризуючи їх безпосередню участь у твердофазних взаємодіях з утворенням високонденсованих фосфатів з лінійною будовою аніона.

Процеси у складі кислотної складової носять інший характер. Конденсація монофосфатної кислоти, що розпочалася при 150°C , за-

кінчується при 185°C (1.5–3.0 год) утворенням поліфосфатних кислот з $\bar{n}$, що не перевищує 3. Зі збільшенням тривалості випалювання до 5.0 год трифосфатна кислота у складі продуктів термообробки не реєструється. При випалі 7.0 год практично відсутня й дифосфатна кислота. Змінюється не лише якісний, але й кількісний склад вільних моно- і поліфосфатних кислот. Максимальна їх кількість (10.62 % мас.), зареєстрована в продуктах термообробки при 150°C (3.0 год), зменшується зі збільшенням тривалості випалювання і підвищенням температури до 225°C . У зразку, нагрітому до 275°C , вільні фосфатні кислоти практично відсутні.

Найбільшою складністю відрізняється аніонний склад конденсованих фосфатів, що утворюються під час термообробки $Co_{0.5}Zn_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ при 275°C . У разі випалювання впродовж 0.5–1.5 год маємо полімерні фосфати з $\bar{n} = 2-8$ і вище загальної формули $(Co_{0.5}Zn_{0.5})_{(n+2)}P_nO_{3n+1}$; ступінь перетворення монофосфатного аніону досягає 94–95 % (таблиця). У разі термообробки 3.0–5.0 год разом з лінійними фосфатами фіксується конденсований фосфат з циклічною будовою аніона з $\bar{n} = 4$ — циклотетрафосфат складу $(Co_{0.5}Zn_{0.5})_2P_4O_{12}$. Кількість його зі збільшенням тривалості випалу до 7.0 год досягає 54.6 % від загального вмісту конденсованих фосфатів. Формування кристалічної ґратки циклотетрафосфату реєструється на рентгенограмах рядом найбільш інтенсивних дифракційних відображень ($d_{\text{експ}}$ 0.615, 0.423, 0.2992, 2.385 нм). В ІЧ-спектрах спостерігається досить інтенсивна смуга з максимумом 1330 см^{-1} — $\nu_{as} PO_2$ і дуплет $740-720\text{ см}^{-1}$ — $\nu_s POP$ (рис. 1), характерні для коливань угруповань конденсованих фосфатів з циклічною будовою аніона [9].

Гетерофазний склад продуктів термообробки $Co_{0.5}Zn_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ спрощується за підвищення температури до 350°C . Конденсовані фосфати з лінійною будовою аніона з $\bar{n} = 5-8$ у разі випалювання 0.5 год відсутні. Зменшується вміст моно- і поліфосфатів з $\bar{n} = 2-4$ (таблиця). Кількість циклотетрафосфату досягає 86.9 % від загального вмісту P_2O_5 . Цей

Рис. 2. Залежність вмісту конденсованих фосфатів у продуктах термообробки $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (безперервна лінія) і $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (штрихова лінія) від: а — температури (випалювання 5.0 год); б — тривалості випалу (при 225 °С): 1,1' — ди-, 2,2' — три-, 3,3' — тетра-, 4,4' — пента-, 5,5' — гекса-, 6, 6' — гептафосфат.

процес супроводжується значними структурними перебудовами і фізико-хімічними взаємодіями, результатом яких є утворення у разі випалювання протягом 1.5 год єдиного конденсованого фосфату — циклотетрафосфату з кільцевою будовою аніона. ІЧ-спектроскопічні ($\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ — 1330, 1285, 1230 cm^{-1} ; $\nu_s \text{PO}_2$ — 1170, 11120, 1110 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}} \text{PO}_3$ — 1055 cm^{-1} ; $\nu_s \text{PO}_3$ — 740–720 cm^{-1}) і рентгенометричні дані його

відомі для індивідуальних $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ і $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [9, 10] і характеризують їх як сполуки з однотипною структурою, що кристалізуються в моноклінній сингонії (пр.гр. $C 2/c$, $Z=4$) з утворенням циклотетрафосфату складу $(\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (рис. 1).

Для з'ясування впливу природи катіона на умови синтезу конденсованих фосфатів із конкретним складом і будовою аніона аналогічні дослідження були виконані для продуктів термообробки $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отримані дані подано у вигляді залежності вмісту конденсованих фосфатів (рис. 2) і вільних фосфатних кислот (рис. 3) від температури і тривалості випалу.

Аналіз експериментальних даних свідчить про те, що склад конденсованих фосфатів, умови їх утворення і термічної стабільності, визначені для продуктів термообробки $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, досить коректно описують термічну поведінку дигідрофосфатів $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) з різним вмістом кобальту(II) і цинку.

Умови синтезу конденсованих фосфатів конкретного аніонного складу (лінійних з $\bar{n}=2-8$ і вище або циклічних з $\bar{n}=4$) залежать

Рис. 3. Кількість вільних фосфатних кислот, що виділяються під час термообробки $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) і $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б): 1 — 0.5, 2 — 1.5, 3 — 3.0, 4 — 5.0 і 5 — 7.0 год випалу.

від вмісту кобальту(II) і цинку у вихідних кристалогідратах. Для $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з вмістом кобальту(II) 10.7–18.32 % мас. ($x < 0.5$) температурні режими зміщуються на 10–20 градусів вбік більш високих температур. Збільшується на 0.5–3.0 год і тривалість випалу при заданій температурі.

Впливає природа катіона і на речовий склад конденсованих фосфатів, і кількісні співвідношення кожного з них. Зі збільшенням вмісту кобальту(II) у складі $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ конденсованих фосфатів утворюється на 4–8 % мас. більше. Ця різниця досягає максимального значення для низькомолекулярних полімерних фосфатів з $\bar{n} = 2, 3$ і менш помітна під час утворення лінійних фосфатів із $\bar{n} = 5$.

Кількість вільних фосфатних кислот у складі продуктів термообробки також різна: чим більше вміст цинку в складі $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тим більше кислоти утворюється в продуктах випалу. Відповідно зростає доля їх участі в утворенні висококонденсованих фосфатів і кінцевого продукту термообробки. Їм, незалежно від складу вихідних кристалогідратів, є циклотетрафосфати загальної формули $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.00$).

ВИСНОВКИ. Узагальнення отриманих результатів дозволяє простежити формування, накопичення, перерозподіл і участь кожного з полімерних фосфатів і вільних фосфатних кислот у складних фізико-хімічних процесах утворення конденсованих фосфатів. Це дає можливість вибрати оптимальні умови синтезу конденсованих фосфатів кобальту(II)-цинку конкретного аніонного складу (з лінійною будовою аніона з $\bar{n} = 2-8$ і вище загальної формули $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, $0 < x < 1.00$, або циклічною з $\bar{n} = 4$ — $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $0 < x < 1.00$).

СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ КОБАЛЬТА(II)-ЦИНКА ФОСФАТОВ КОНКРЕТНОГО АНИОННОГО СОСТАВА

Н.М.Антрапцева*, О.Д.Кочкодан, Т.В.Козачук

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, ул. Героев обороны, 15, Киев, 02041, Украина
* e-mail: aspirant_nubipu@ukr.net

Определены условия синтеза конденсированных фосфатов кобальта(II)-цинка конкретного анионного состава (с линейным строением аниона с $\bar{n} = 2-8$ общей формулы $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, $0 < x < 1.00$, и циклическим с $\bar{n} = 4$ — $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $0 < x < 1.00$) термообработкой в изотермических условиях кристаллогидратов состава $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$). Установлены количественные зависимости содержания конденсированных фосфатов различного анионного состава и фосфатных кислот, выделяющихся в качестве промежуточных продуктов, от температурного режима и продолжительности обжига $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$). Показано влияние природы катиона на условия синтеза и количественный состав конденсированных фосфатов кобальта(II)-цинка конкретного анионного состава.

К л ю ч е в ы е с л о в а: конденсированные фосфаты, анионный состав, изотермические условия, термообработка.

SYNTHESIS OF CONDENSED COBALT(II)-ZINC PHOSPHATE WITH THE CONCRETE ANIONIC COMPOSITION

N.M.Antraptseva*, O.D.Kochkodan, T.V.Kozachuk

National university of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 15 Geroev Oborony Str., Kyiv, 02041, Ukraine
* e-mail: aspirant_nubipu@ukr.net

Condensed cobalt(II)-zinc phosphates with the concrete anionic composition (with a linear structure of anion with $\bar{n} = 2-8$ of the general formula $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($0 < x < 1.00$), and a cyclic with $\bar{n} = 4$ — $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.00$) were synthesized by heat treatment in the isothermal condition of crystallohydrates of composition $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$).

The heat treatment of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) was carried out in the air in the range of 100–350 °C (± 5 °C). The sample was maintained at a predetermined temperature for 0.5, 1.5, 3.0, 5.0 and 7.0 hours. Heat treatment products were identified using a set of analytical methods: chemical, X-ray, IR spectroscopy, quantitative chromatography on paper.

It has been determined that the formation of condensed phosphates in products of heat treatment $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) at 100 °C for 0.5–3.0 h does not occur. The processes of anionic condensation begin under the heat treatment

for 5.0–7.0 h at 100 °C and depend for further temperature rise.

With the increase in the duration of heat treatment at 150 °C to 3.0–7.0 h, the formation of condensed phosphates with a linear structure of anion with a degree of polycondensation $\bar{n} = 2–5$ of the general formula $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ is recorded. The degree of conversion of monophosphate anion to polyphosphate is 61–73 %, respectively. Similar changes in the composition of heat treatment products are realized with the destruction of the structure and complete amorphization of the solid phase. The formation of a new crystalline lattice is recorded at 225 °C.

The sample, which lasts 0.5 h, is a crystalline phase identified as $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ with an admixture of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$. The maximum amount of diphosphate (52.9 % of the total content of P_2O_5) is formed during the firing of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for 1.5 h at 225 °C. The amount of diphosphate is reduced by almost 2 times during heat treatment for 7.0 hours. Similar changes in the composition of linear condensed phosphates are observed at 275 °C with the increase in the duration of heat treatment the number of low-molecular phosphates with $\bar{n} = 2–4$ decreases, the high-molecular with $\bar{n} = 5–8$ of the general formula $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ increases. Fostered condensed phosphate with a cyclic structure of the anion with $\bar{n} = 4$ — cyclotetraphosphate of the composition $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. It increases the temperature to 350 °C and becomes the only heat treatment product.

Quantitative dependences of the content of condensed phosphates with different anion structure and phosphate acids, which released as intermediate products, on the temperature regime and roasting duration were established.

The influence of cation nature on the conditions of synthesis and quantitative composition of the condensed phosphates of cobalt(II)-zinc with concrete anionic composition (with a linear structure of anion with $\bar{n} = 2–8$ of the general formula $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_{(n+2)/2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($0 < x < 1.00$), and a cyclic with $\bar{n} = 4$ — $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.00$) is shown.

Key words: condensed phosphates, anionic composition, isothermal conditions, heat treatment.

ЛІТЕРАТУРА

1. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application. -Atlanta, Georgia: Scholarly Editions, 2013.

2. Robertson L. Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II. Material chemistry. -Université Sciences et Technologies, Bordeaux I, 2010.
3. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. -Рига : Зинатне, 1987.
4. Trojan M. Studi of thermal preparation and stability of binary $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mg}^{\text{II}}$ tetrametaphosphates by means of DTA // Thermochim. Acta. -1989. -**143**. -P. 131–136.
5. Shchegrov L., Antraptseva N., Kopilevich V. Chemistry of double and individual phosphates and polyphosphates of Divalent Metals // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. -1990. **51/52**. -P. 149–152.
6. Антрапцева Н.М., Біла-Зіялова Г.М., Торопова А.К. Термоліз твердого розчину Co(II) і Zn гідратованих фосфатів // Укр. хим. журн. -2016. -**82**, № 9–10. -С. 27–33.
7. Пат. UA 78492. Твердий розчин бінарних конденсованих фосфатів цинку-кобальту (II) з лінійною будовою аніона / Антрапцева Н.М., Пономарьова І.Г. -Опубл. 2013.
8. Averbuch-Pouchot M.-T. Données cristallographiques sur deux phosphates acides de zinc: $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ // J. Appl. Cryst. -1974. -**7**, № 5. -P. 511–512.
9. Мельникова Р.Я., Печковский В.В., Дзюба Е.Д., Малашионко И.Е. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. -М.: Наука, 1985.
10. Powder Diffraction File. JCPDS. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmore (USA), 1986. К.К. 36–210, 21–1489.

REFERENCES

1. Acton A.Q., *Phosphates – advances in research and application*. (Atlanta, Georgia: Scholarly Editions), 2013.
2. Robertson L. *Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II. Material chemistry*. (Université Sciences et Technologies, Bordeaux I, 2010).
3. Konstant Z.A., Dindune A.P. *Bivalent metal phosphates*. (Riga : Zinatne, 1987). [in Russian].
4. Trojan M. Studi of thermal preparation and stability of binary $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mg}^{\text{II}}$ tetrametaphosphates by means of DTA. *Thermochim. Acta*. 1989. **143**: 131.
5. Shchegrov L., Antraptseva N., Lopilevich V. Chemistry of double and individual phosphates and polyphosphates of Divalent Metals. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*. 1990. **51/52**: 149.
6. Antraptseva N.M., Bila-Ziyalova G.N., Toropova A.K. Thermolysis of Co(II) and Zn Hydrated Phos-

- sphate Solid Solution. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2016. **82** (9–10): 27.
7. Patent UA 78492. Antraptseva N.M., Ponomareva I.G. The solid solution of binary condensed zinc-cobalt (II) phosphates with linear anion structure. 2013.
8. Averbuch-Pouchot M.-T. Donees cristallographiques sur deux phosphates acides de zinc: $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *J. Appl. Cryst.* 1974. **7** (5): 511.
9. Melnikova R.J., Pechkovskiy V.V., Dzyuba E.D., Malashonok I.E. *Atlas of IR Spectra of Phosphates: Condensed of Phosphates*. (Moscow: Nauka, 1985. [in Russian].
10. JCPDS, *Powder Diffraction Fill*. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, USA, 1986, card. 36–210, 21-1489.

Надійшла 06.06.2019