


<https://www.modscires.pro/index.php/msr/article/view/msr05-03-036>

DOI: 10.30889/2523-4692.2018-05-03-036

УДК 546.185.732'712:543.226

**THERMIC AND ANALYTICAL RESEARCHES of Co(II)-Mn(II)
 PHOSPHATES OCTAHYDRATES**
ТЕРМОАНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ Co(II)-Mn(II) ФОСФАТИВ ОКТАГІДРАТИВ
Antraptseva N.M. / Антрапцева Н.М.
d.c.s., prof. / д.х.н., проф.
Novak I.S. / Новак І.С.
student / студент

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

Анотація. Досліджено термоліз Co(II)-Mn(II) фосфатів складу $Co_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ($0 < x \leq 1.0$) із широкою областю гомогенності. Визначено, що їх зневоднення відбувається у три основні стадії і супроводжується повною аморфізацією твердої фази та процесами аніонної конденсації. Ідентифіковано продукти часткового і повного зневоднення. Визначено, що температурні інтервали їх утворення і термічної стабільності у фосфата $Co_2Mn(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ на $10-20^\circ C$ нижчі ніж у фосфатів з меншим вмістом мангану(II). Наведено послідовність термічних твердофазних перетворень, що супроводжують зневоднення $Co_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

Ключові слова: фосфати, термоліз, аніонна конденсація, термічна стійкість

Вступ.

Продукти часткового і повного зневоднення гідратованих фосфатів двовалентних металів, у тому числі кобальту(II) і мангану(II), широко використовують як основу різноманітних сучасних неорганічних матеріалів: активних каталізаторів, пігментів, інгібіторів корозії та ін. [1,2].

Для керування цим процесом необхідне знання послідовності термічних перетворень, що супроводжують зневоднення гідратованих солей, складу і термічної стабільності продуктів їх часткового і повного зневоднення.

Відомості про дослідження термолізу твердого розчину кобальту(II)-мангану(II) фосфатів октагідратів, який значною мірою залежить від природи катіона, в літературі відсутні.

Мета даної роботи – вивчити термічні перетворення, що супроводжують зневоднення твердого розчину Co(II)-Mn(II) фосфатів октагідратів, визначити склад, температурні інтервали утворення і термічної стабільності продуктів його часткового і повного зневоднення з кількісною оцінкою впливу природи катіона.

Методика експерименту.

Кобальту(II)-мангану(II) фосфати октагідрати використовували у вигляді твердого розчину загальної формули $Co_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ($0 < x \leq 1.0$), вміст Co(II) і Mn(II) в складі якого змінюється в широких межах. Одержували їх взаємодією фосфатної кислоти (64,13 % мас. P_2O_5) з механічною сумішшю гідроксокарбонатів кобальту (68,32 % мас. CoO) і мангану (77,25 % мас. MnO)



при фіксованих значеннях рН з області 2.9-3.1, аналогічно описаному в [3].

В якості основного об'єкту дослідження використовували фосфат із максимальним вмістом Mn(II) – $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Для оцінки впливу катіону виконували термоаналітичні дослідження фосфатів із різним вмістом Co(II) і Mn(II) в межах гомогенності твердого розчину.

Термічні перетворення досліджували в інтервалі 25–900 °С в умовах динамічного (деріватограф Q-1500D, швидкість нагрівання 1.3 град/хв.) і квазіізотермічного режимів нагрівання аналогічно [4]. Продукти термообробки, одержували при температурах, що відповідають тепловим ефектам на кривій ДТА. Для їх ідентифікації використовували комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий (ДРОН-4М, Fe K_α), ІЧ-спектроскопію (спектрометр Nexus-470 з Фур'є-перетворенням і програмним забезпеченням Omnic). Аніонний склад визначали за допомогою кількісної хроматографії на папері.

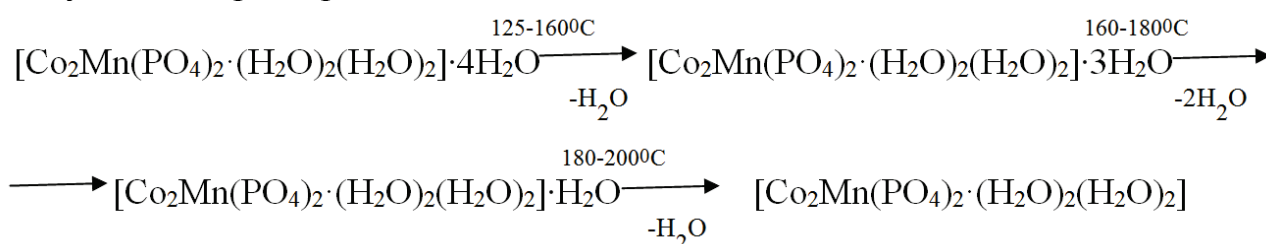
Результати та їх обговорення.

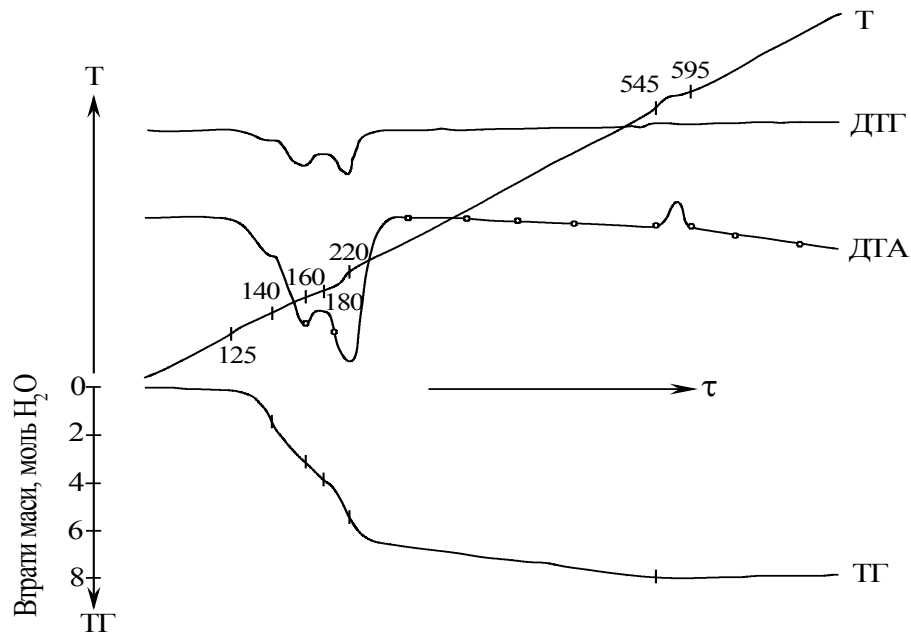
Результати диференціального термічного аналізу $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ показали, що на кривих ДТА і ДТG реєструється складний ендотермічний ефект в інтервалі 125-220⁰С і екзотермічний ефект в області 545 - 635⁰С (рис.1). Ендотермічний ефект складається, принаймні, з чотирьох накладених один на одного ендотермічних ефектів з максимумами швидкості процесів при 160, 180, 200 і 220⁰С. Втрати маси зразка в області кожного з перших трьох ендотермічних ефектів відповідають видаленню 1.02, 1.95 і 0.85 моль H_2O , відповідно. Сумарні втрати маси складають при цьому 3.82 моль води.

Видалення наступних 2.12 моль води характеризується ендотермічним ефектом з максимумом при 220⁰С. Останні 2.06 моль кристалогідратної води, видаляються в досить широкому інтервалі температур (240-545⁰С) без помітного на кривій ДТА ендотермічного ефекту. Закінчення видалення води збігається з початком екзотермічного ефекту, який, за даними рентгенофазового та ІЧ спектроскопічного аналізу, обумовлений кристалізацією безводного фосфату складу $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$.

Рентгенограми проміжних продуктів зневоднення $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в інтервалі 125-200⁰С практично ідентичні, що свідчить про утворення фосфатів меншої гідратності складу $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n = 7-4$, (відповідно до втрати маси). Кристалічна структура їх однотипна, а зменшення кількості молекул кристалогідратної води фіксується зниженням інтенсивності та розмитості дифракційних відображень. Аналогічні зміни встановлено й в їх ІЧ спектрах.

Відповідно до результатів комплексного дослідження продуктів часткового зневоднення $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ послідовність процесів, що відбуваються у разі видалення 4 моль кристалогідратної води, можна подати наступними перетвореннями:





**Рис. 1. Термічні криві $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (швидкість нагрівання 1.3 град/хв, наважка – 0,3 г, тиглі платинові з кришкою).
—○— - місце відбору проб зразка для аналізу.**

Під час другої стадії дегідратації, що відбувається з видаленням наступних 2 моль H_2O , в продуктах часткового зневоднення реєструються перетворення пов'язані з перебудовою кристалічної структури твердої фази (рис.2).

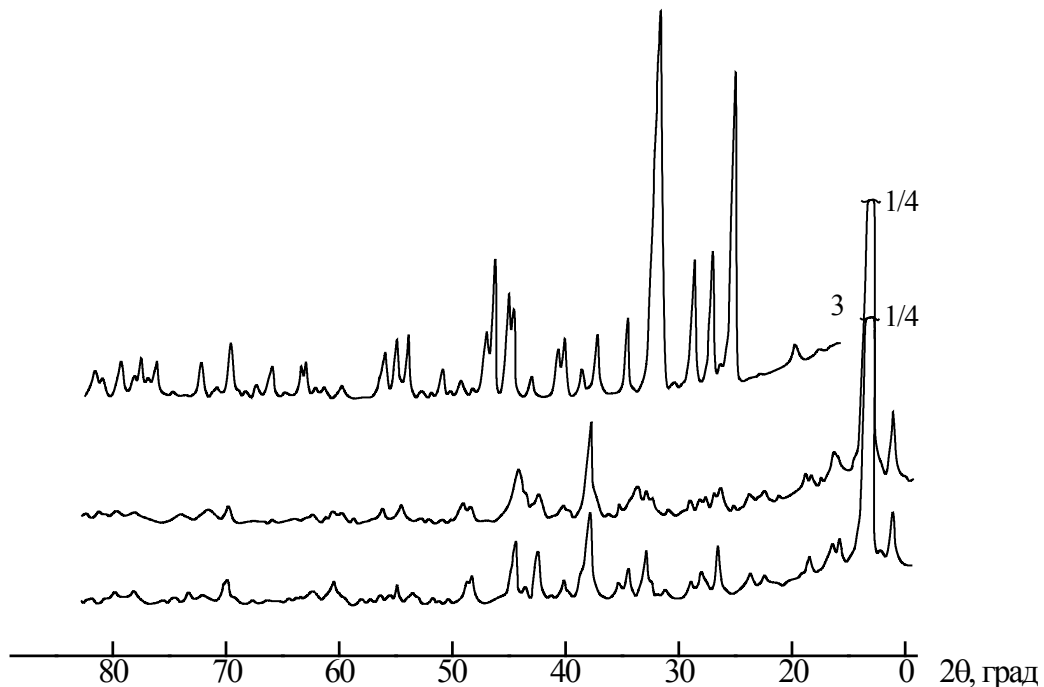


Рис. 2. Рентгенограми $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1) і продуктів його зневоднення, одержаних в інтервалах 140 - 180⁰С (2) і 635 - 900⁰С (3).

Третя стадія зневоднення $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ реалізується в інтервалі 240-545⁰С з видаленням 2 моль H_2O і супроводжується доволі складними



твердофазними і структурними перетвореннями, включаючи повну аморфізацію твердої фази і аніонну конденсацію. За результатами кількісної паперової хроматографії у складі рентгеноаморфних продуктів часткового зневоднення, одержаних нагріванням $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до 240°C , крім моноутворюється дифосфат. Кількість його при подальшому нагріванні до 350°C збільшується від 2.5 до 4.2% від загального вмісту фосфору.

Процеси аніонної конденсації поглиблюються при подальшому нагріванні $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до 545°C : у складі аморфних продуктів часткового зневоднення, одержаних в інтервалі $375 - 545^\circ\text{C}$, фіксується не лише ди- (до 5.4 %), але й трифосфат (до 2% від загального вмісту фосфору).

В продуктах термообробки $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, одержаних при 545°C кристалогідратна вода не реєструється. Вміст рентгеноаморфних конденсованих фосфатів зменшується, монофосфату – адекватно зростає. Кінцевий продукт зневоднення $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, утворення якого при 635°C у вигляді кристалічної фази реєструється на рентгенограмах (рис.2), ідентифікований як безводний фосфат складу $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$. Його рентгенометричні та ІЧ спектроскопічні характеристики аналогічні відомим для $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ [4,5]. У разі нагрівання до 900°C $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ стійкий, а його кристалічна структура зазнає вдосконалення. Це однозначно фіксується на рентгенограмах збільшенням інтенсивності дифракційних відображень.

Аналогічні дані одержані для фосфатів $\text{Co}(\text{II})\text{-Mn}(\text{II})$ з різним вмістом кобальту(II) і мангану(II) свідчать про те, що склад продуктів часткового і повного зневоднення, схема перетворень визначена для $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, доволі коректно описують термоліз всіх фосфатів $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Зміна катіонного складу $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1.0$) в межах встановленої області гомогенності обумовлює певні особливості їх зневоднення. Це стосується інтервалів утворення і термічної стабільності продуктів часткового і повного зневоднення. По мірі збільшення в складі $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ вмісту мангану(II), температурні інтервали реалізації, як окремих стадій, так і процесу зневоднення в цілому, знижуються на $10\text{-}20^\circ\text{C}$.

Висновки.

Термоаналітичними дослідженнями фосфатів $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1.0$) встановлено, що їх зневоднення відбувається у три основні стадії. Під час нагрівання октагідратів в інтервалі $125\text{-}200^\circ\text{C}$ (втрати маси досягають 4 моль води) утворюються фосфати меншої гідратності складу $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n = 7\text{-}4$, з однотипною кристалічною структурою.

Складні твердофазні і структурні перетворення, включаючи повну аморфізацію твердої фази і аніонну конденсацію, реалізуються в інтервалі $240\text{-}545^\circ\text{C}$. У складі рентгеноаморфних продуктів часткового зневоднення, крім моно- утворюються полімерні фосфати (ди- і три фосфат).

Повністю зневоднений кристалічний фосфат $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2$ утворюється при 635°C (для $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$). По мірі збільшення в складі $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ вмісту мангану(II), температурні інтервали реалізації, як окремих стадій, так і процесу зневоднення в цілому, знижуються на $10\text{-}20^\circ\text{C}$. Вони мінімальні Для фосфату складу $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ вони мінімальні.



Литература:

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. Под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. – Киев : Наук. Думка, 1998. – 398 с.
2. Robertson. Etude de Pigments Thermochromes Autour du Cobalt II. Material Chemistry. – Universite Sciences et Technologies, Bordeaux I, 2010. –411 p.
3. Antraptseva N.M., Solod N.V. State of water and thermal properties of zinc and cobalt(II) phosphate solid solution // Functional materials, 2015. – V. 22, №4. – P. 224-229.
4. Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. Синтез и термические свойства $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Журн. прикл. химии. – 2009. – 82, № 7. – С. 1153–1159.
5. Powder Diffraction File. JCPDS. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmere (USA), 1986. – К. 13–503.

References:

1. Kanazawa T. (1998). Inorganic Phosphate Materials. – New York: Elsevier, p 398.
2. Robertson (2010). Etude de Pigments Thermochromes Autour du Cobalt II. Material Chemistry. – Universite Sciences et Technologies, Bordeaux I, p. 411.
3. Antraptseva N.M., Solod N.V. (2015)/ State of water and thermal properties of zinc and cobalt(II) phosphate solid solution [Functional materials], vol. 22, N4, – pp. 224-229.
4. Antraptseva N.M., Tkachova N.V. (2009)/ Synthesis and thermal properties of $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J. Appl. Chem.], vol. 82, pp. 1153-1159.
5. JCPDS, Powder Diffraction File, Inorganic Phases, JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmere, USA, 1986, card. 13–503.

Abstract. Thermolysis of Co (II)-Mn(II) phosphates of composition $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1.0$) with the wide area of homogeneity are investigated. It was found that their dehydration takes place in three basic stages and accompanied by the complete amorphisation of solid phase and processes of anionic condensation. Products of partial and complete dehydration of $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ are investigated. It was determined that the temperature ranges of their formation and thermal stability in phosphate $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ at 10-20°C below than the in phosphates, which has less manganese content. The sequence of thermal solid phase transformations, which accompanying of $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dehydration is established.

Key words: phosphates, thermolysis, anionic condensation, thermal stability

Статья отправлена: 22.09.2018 г.

© Антрапцева Н.М., Новак І.С.