УДК 546.185:542.91.73'712

Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова

СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ГІДРАТОВАНИХ ДИФОСФАТІВ Co(II) І Mn(II)

Вперше визначено умови утворення та взаємодією водних розчинів сульфатів Co(II) і Mn(II) та калій дифосфату синтезовано твердий розчин гідратованих дифосфатів загальної формули $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7{\cdot}6H_2O$. Встановлено, що за хімічною природою він є обмеженим твердим розчином заміщення, області гомогенності якого змінюються в межах $0 < x \le 0.23$. Утворюються дифосфати складу $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7{\cdot}6H_2O$ ($0 < x \le 0.23$) внаслідок ізоморфного заміщення кобальту (II) манганом (II) у структурі дифосфату-матриці $Co_2P_2O_7{\cdot}6H_2O$. Кристалізуються синтезовані дифосфати в моноклінній сингонії (просторова група $P2_1/n$, $Z=4$) з параметрами елементарної комірки, які знаходяться в лінійній залежності від вмісту Co(II) і Mn(II). Наведено кристалографічні та ІЧ-спектроскопічні характеристики дифосфатів твердого розчину.

Гідратовані дифосфати кобальту (II) і мангану (II) застосовують в якості основи різноманітних неорганічних матеріалів — люмінофорів, каталізаторів органічного синтезу, пігментів, термочутливих фарб, антикорозійних покриттів тощо [1, 2]. Перспективними для створення нових матеріалів з покращеними експлуатаційними характеристиками, які можна змінювати, варіюючи їх склад, є тверді розчини гідратованих дифосфатів кобальту (II) і мангану (II). Відомості про умови їх синтезу та фізико-хімічні характеристики в літературі відсутні.

Мета даної роботи — дослідити умови утворення та синтезувати новий твердий розчин гідратованих дифосфатів кобальту (II) і мангану (II) на основі структури дифосфату-матриці $Co_2P_2O_7{\cdot}6H_2O$, отримати його рентгенометричні та ІЧ-спектроскопічні характеристики.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Одержували твердий розчин гідратованих дифосфатів кобальту (II) і мангану (II) взаємодією водних розчинів сульфатів Co(II) і Mn(II) та калій дифосфату. Спільне осадження катіонів Co^{2+} і Mn^{2+} здійснювали за умов, визначених як оптимальні для осадження індивідуальних $Co_2P_2O_7{\cdot}6H_2O$ і $Mn_2P_2O_7{\cdot}5H_2O$: концентрація вихідних розчинів 0.1 моль/л, співвідношення в їх складі $n = P_2O_7^{4-}/Co^{2+}$, $Mn^{2+} = 0.2$; тривалість контакту твердої фази з маточним розчином — за досягнення рівноваги; температурний інтервал взаємодії — 293–298 К [3, 4]. Співвідношення катіонів у складі вихідних розчинів змінювали в межах $9.00 \le K = Co^{2+}/Mn^{2+} \le 49.0$.

Вміст фосфору в складі твердої фази встановлювали ваговим хінолінмолібдатним методом аналогічно [5], води — за втратою маси зразків при нагріванні до 1073 К, Co(II) і Mn(II) — комплексонометричним титруванням суми катіонів Co^{2+} і Mn^{2+} (зворотне титрування, трилон Б, стандартний розчин цинк сульфату, індикатор еріохром чорний Т, аміачний буферний розчин з pH 10.0), Co^{2+} — спектрофотометричним методом (спектрофотометр СФ-46). Вміст мангану розраховували як різницю між сумою катіонів і вмістом Co^{2+} [6, 7].

Для ідентифікації та вивчення синтезованих дифосфатів використовували рентгенівський фазовий (дифрактометр ДРОН-4-М, FeK_α-випромінювання, внутрішній стандарт NaCl) та ІЧ-спектроскопічний аналізи (спектрометр Nexus-470, діапазон частот 400—4000 $см^{-1}$, пресування фіксованої наважки (0.05 %) в матрицю KBr). Потенціометричні дослідження виконували за допомогою pH-метра-мілівольтметра pH-150M.

Аналіз результатів потенціометричних досліджень показав, що тривалість досягнення рівноваги між твердою фазою і маточним розчином у системі $CoSO_4$—$MnSO_4$—$K_4P_2O_7$—H_2O є однаковою незалежно від вмісту Co^{2+} і Mn^{2+} у вихідних розчинах $9.00 \le K \le 49.0$ і складає 8–9 діб (рис. 1). Щодо характеру взаємодії, про який свідчить хід кривих, то він за умов $19.00 \le K \le 49.0$ (криві *1–4*) аналогічний і відрізняється від кривих *5, 6*, що відповідають взаємодії при K 13.29 і 9.00.

Результати хімічного аналізу твердої фази, одержаної за всіх значень K із області $9.00 \le K \le 49.0$, включаючи випадок, коли Mn^{2+} у складі вихідних розчинів відсутній (табл. 1), свідчать про осадження дифосфатів (атомне співвідношення $n_1 = P/\Sigma Co, Mn = 1.00$). Їх аніонний склад на 97.0—98.2 % відн. представлений дифосфатним аніоном. Катіонний склад дифосфатів визначається

© Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова , 2011

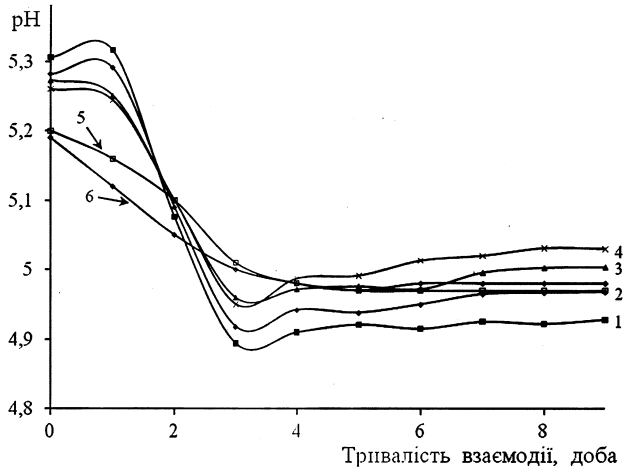

Рис. 1. Зміна pH маточних розчинів під час взаємодії в системі $CoSO_4$—$MnSO_4$—$K_4P_2O_7$—H_2O за відсутності Mn^{2+} (*1*), при значеннях *K* ($K = Co^{2+}/Mn^{2+}$): 49.00 (*2*), 32.33 (*3*), 19.00 (*4*), 13.29 (*5*), 9.00 (*6*).

значенням *K* у складі вихідних розчинів і змінюється відповідно до вмісту в них Co^{2+} і Mn^{2+} (рис. 2). Щодо вмісту води, то він практично однаковий для дифосфатів, одержаних при $19.00 \le K \le 49.0$, і доволі різко зростає в складі дифосфатів, що осаджуються за умов $9.00 \le K \le 13.29$. Склад твердої фази, одержаної за відсутності мангану (II), відповідає розрахунковим значенням для $Co_2P_2O_7{\cdot}6H_2O$.

Дані хімічного аналізу твердої фази повністю корелюють з результатами рентгенофазового аналізу, за якими дифосфат, що утворюється за відсутності Mn^{2+}, ідентифікований як індивідуальний $Co_2P_2O_7{\cdot}6H_2O$. Його рентгенометричні характеристики відповідають одержаним для синтезованого $Co_2P_2O_7{\cdot}6H_2O$ [3]. Дифосфати, в складі яких містяться одночасно два катіони ($9.0 \le K \le 49.0$), за фазовим складом поділяються на дві різні групи (табл. 2). До першої з них належать дифосфати, одержані за значень *K* з області $19.00 \le K \le 49.0$, до другої — за умов $9.00 \le K \le 19.0$. Рентге-

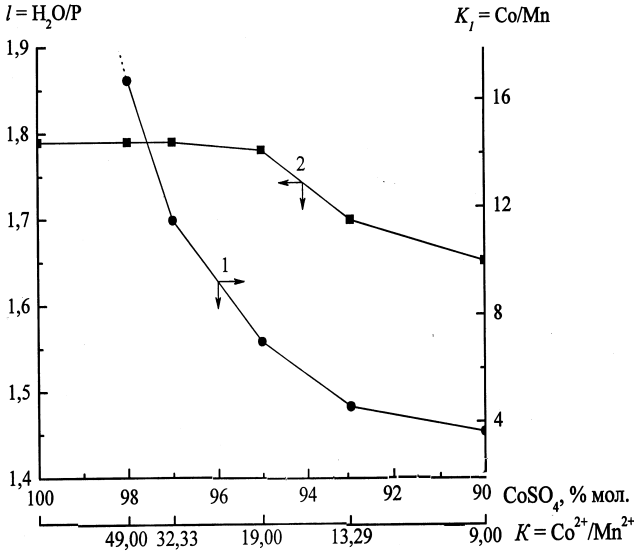

Рис. 2. Залежність катіонного складу (*1*) та гідратності дифосфатів ($l = H_2O/P$) (*2*) від складу вихідних розчинів. K_1 — відношення Co/Mn (атомне) у складі твердої фази.

Т а б л и ц я 1

Характеристика синтезованих дифосфатів ($n = P_2O_7^{4-}/\Sigma Co^{2+}$, $Mn^{2+} = 0.2$, $C^0 = 0.1$ моль/л, 298 K)

Склад вихідних розчинів			Склад твердої фази, % мас.				Хімічний склад	Фазовий склад (за результатами РФА та ІЧ-спектроскопії)
$K=Co^{2+}/Mn^{2+}$	$CoSO_4$	$MnSO_4$	Co	Mn	P	H_2O		
	% мол.							
—	100	0	29.51 / 29.47*	—	15.37 / 15.49*	27.41 / 27.03*	$Co_2P_2O_7{\cdot}6H_2O$	
49.00	98	2	27.68	1.54	15.35	27.58	$Co_{1.90}Mn_{0.10}P_2O_7{\cdot}6H_2O$	Твердий розчин $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7{\cdot}6H_2O$ ($0 < x \le 0.23$)
32.33	97	3	26.89	2.17	15.36	27.55	$Co_{1.84}Mn_{0.16}P_2O_7{\cdot}6H_2O$	
19.00	95	5	26.18	3.47	15.44	27.52	$Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7{\cdot}6H_2O$	
13.29	93	7	25.31	5.14	15.58	26.04	$Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7{\cdot}6H_2O$	Механічна суміш фаз із структурами $Co_2P_2O_7{\cdot}6H_2O$ і $Mn_2P_2O_7{\cdot}5H_2O$
9.00	90	10	23.53	7.79	15.65	25.77	$Mn_{1.17}Co_{0.83}P_2O_7{\cdot}5H_2O$	

* Розрахункові значення.

Т а б л и ц я 2

Рентгенометричні характеристики $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \leq 0.23$)

$Co_{1.90}Mn_{0.10}P_2O_7 \cdot 6H_2O$			$Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7 \cdot 6H_2O$		
d, нм	I/I_0	*hkl*	d, нм	I/I_0	*hkl*
0.920	10	020	0.920	5	020
0.710	12	011	0.714	8	011
0.671	17	110	0.675	13	110
0.569	50	120	0.569	36	120
0.517	100	101	0.517	100	101
0.494	50	111	0.496	27	111
0.462	65	130	0.465	47	130
0.448	40	121	0.449	18	121
0.386	17	140	0.386	8	140
0.360	8	200	0.361	7	200
0.353	32	022	0.354	25	0.22
0.349	6	$\bar{1}41$	0.348	5	$\bar{1}41$
0.335	25	220	0.336	15	220
0.321	17	150	0.323	8	150
0.313	18	122	0.313	15	$\bar{1}22$
0.304	17	122	0.306	10	122
0.2970	10	060	0.2980	5	060
0.2860	85	042	0.2872	45	042
0.2760	7	240	0.2770	5	240
0.2590	10	202	0.2610	5	202
0.2520	16	250	0.2570	10	250
0.2360	7	$\bar{1}13$	0.2380	6	$\bar{1}13$
0.2318	25	320	0.2350	20	320
0.2267	26	260	0.2278	25	260
0.2140	5	133	0.2155	5	133
0.2120	9	$\bar{2}52$	0.2160	5	$\bar{2}52$
0.2030	10	$\bar{2}53$	0.2070	5	$\bar{2}23$
0.1967	26	190	0.1970	25	190

нометричні характеристики дифосфатів першої групи аналогічні між собою і відповідають одержаним для $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$. По мірі збільшення в їх складі вмісту мангану (II) на рентгенограмах спостерігається зсув значень міжплощинних відстаней, який відбувається у відповідності до значень йонних радіусів Co^{2+} ($r_{йон}$ = 0.088 нм) і Mn^{2+} ($r_{йон}$ = 0.097 нм). На рентгенограмах дифосфатів, одержаних при $9.00 \leq K < 19.00$ (друга група), фіксуються додаткові рефлекси ($d_{експ}$ 1.290, 0.640, 0.599, 0.554, 0.415 нм), що характеризують наявність другої кристалічної фази, ідентифікованої, враховуючи дані [5], як фаза зі структурою $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

Різний фазовий склад цих двох груп синтезованих дифосфатів відображується і в їх ІЧ-спектрах (рис. 3). Форми спектральних кривих, набір, інтенсивність та максимуми смуг поглинання в ІЧ-спектрах дифосфатів, одержаних при $19.00 \leq K \leq 49.0$, ідентичні між собою і відповідають відомим для індивідуального $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ [8]. ІЧ-спектри дифосфатів другої групи мають особливості, характерні для механічної суміші двох фаз із різними структурами — $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ і $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Найбільш чітко вони фіксуються в області коливань молекул води: зменшується кількість смуг поглинання з 6 до 5 в області валентних коливань ОН-груп молекул води (3600—3200 $см^{-1}$), зникає смуга з максимумом 1537 $см^{-1}$ в області деформаційних коливань молекул води. В інтервалі частот 1200—990 $см^{-1}$, що відповідають валентним коливанням груп PO_3, інтенсивна смуга 1026 $см^{-1}$ перетворюється на плече 1028 $см^{-1}$; в області 950—890 $см^{-1}$, характеристичній для асиметричних коливань ν_{as}(POP) місткового зв'язку P–O–P зникає смуга 881 $см^{-1}$.

Інтерпретація даних хімічного аналізу, рентгенометричних та ІЧ-спектроскопічних досліджень одержаних дифосфатів свідчить про те, що в області значень $19.00 \leq K \leq 49.0$ утворюється твердий розчин гідратованих дифосфатів Co(II) і Mn(II) загальної формули $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$. Області його гомогенності змінюються в межах $0 < x \leq 0.23$. Склад насиченого твердого розчину відповідає дифосфату $Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7 \cdot 6H_2O$. Утворюється він в результаті ізоморфного заміщення Co (II) на Mn(II) у структурі дифосфату-матриці — $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$. Спроби замістити на Mn(II) більш ніж 3.47 % мас. Co(II) приводить до осадження механічної суміші двох кристалічних фаз — насиченого твердого розчину заміщення $Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7 \cdot 6H_2O$ та фази структури $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$. Такий же склад обмеженого твердого розчину заміщення був встановлений і під час аналізу зміни значень коефіцієнта $l = H_2O/P$, який визначається вмістом води у складі гідратованих дифосфатів, що осаджуються (рис. 2).

За візуальними спостереженнями дифосфати твердого розчину — полікристали рожевого забарвлення, насиченість кольорового тону яких визначається в основному вмістом Co(II) і змінюється від насиченого рожевого для $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ до світло-рожевого для дифосфату з максимальним вмістом Mn(II) — $Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7 \cdot 6H_2O$.

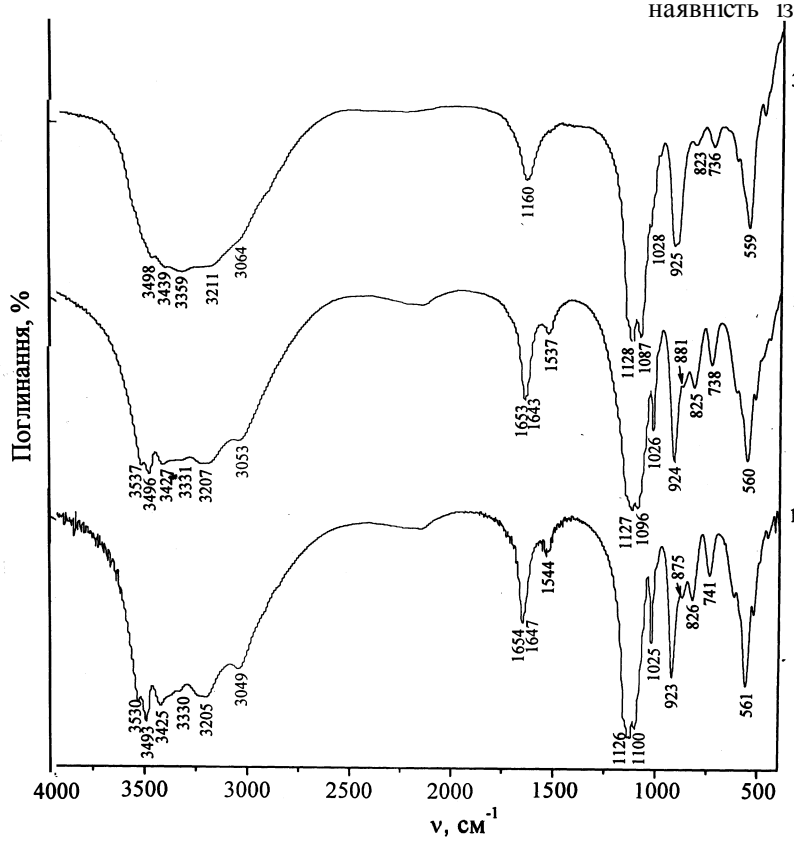

Рис. 3. ІЧ-спектри поглинання $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7{\cdot}6H_2O$ з x = 0 (*1*), 0.23 (*2*) і дифосфатів, одержаних при K = 13.29 (*3*).

Кристалізуються $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7{\cdot}6H_2O$ ($0<x\leq 0.23$) у моноклінній сингонії (просторова група $P2_1/n$, $Z=4$). Розраховані для них параметри елементарної комірки змінюються у відповідності до закону Вегарда і правила Ретгерса, що є однозначним доказом утворення твердого розчину заміщення (табл. 3).

В ІЧ-спектрах $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7{\cdot}6H_2O$ ($0<x\leq 0.23$) наявність ізоморфного катіону (Mn^{2+}) фіксується незначним зміщенням смуг ν(OH) у високочастотну область спек- тра (рис. 3). Результати оціночних розрахунків енергії Н-зв'язків у $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7{\cdot}6H_2O$ ($0<x\leq 0.23$) (виконані за рівнянням Соколова [9] по величині цього зсуву відносно коливань вільної молекули води (ν_0 = =3700 $см^{-1}$)), показали, що її значення змінюються в межах 11—43 кДж/моль. Із збільшенням ступеня заміщення Co(II) на Mn(II) відбувається послаблення всієї системи Н-зв'язків у межах 2—4 кДж/моль.

В області коливань аніонної підгратки вплив другого катіону (Mn^{2+}) виявляється у незначному зсуві коливань ν_s(POP) і ν_{as}(POP). Оцінка за величиною цього зсуву зміни кута мостикового зв'язку P–O–P, відповідно до [10], показала, що для дифосфатів ряду $Co_2P_2O_7{\cdot}6H_2O$, $Co_{1.84}Mn_{0.16}P_2O_7{\cdot}6H_2O$ і $Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7{\cdot}6H_2O$ значення Δ (Δ = $[\nu_{as}(POP) - \nu_s(POP)]/[\nu_{as}(POP) + \nu_s(POP)]$) становлять 10.94, 11.02 і 11.08 %, характеризуючи поступове збільшення кута POP і підвищення симетрії нецентросиметричних $P_2O_7^{4-}$- аніонів.

Таким чином, взаємодією в системі $CoSO_4$—$MnSO_4$—$K_4P_2O_7$—H_2O вперше синтезовано твердий розчин гідратованих дифосфатів складу $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7{\cdot}6H_2O$. За хімічною природою він є обмеженим твердим розчином заміщення, що утворюється внаслідок ізоморфного заміщення Co(II) на Mn(II) у структурі дифосфату-матриці — $Co_2P_2O_7{\cdot}6H_2O$. Області гомогенності твердого розчину становлять $0<x\leq 0.23$.

Т а б л и ц я 3

Параметри елементарної комірки дифосфатів $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7{\cdot}5H_2O$, $0 < x \leq 0.23$ (моноклінна сингонія, пр. гр. $P2_1/n$, $Z=4$)

Дифосфати	*a*	*b*	*c*	*V*, $нм^3$
	нм			
$Co_2P_2O_7{\cdot}6H_2O$	0.7202 (2)	1.8348 (4)	0.7677 (3)	1.0137 (7)
$Co_{1.90}Mn_{0.10}P_2O_7{\cdot}6H_2O$	0.7202 (5)	1.8346 (3)	0.7677 (2)	1.0137 (8)
$Co_{1.84}Mn_{0.16}P_2O_7{\cdot}6H_2O$	0.7203 (6)	1.8343 (2)	0.7679 (2)	1.0139 (6)
$Co_{1.77}Mn_{0.23}P_2O_7{\cdot}6H_2O$	0.7204 (6)	1.8340 (2)	0.7680 (2)	1.0140 (8)

РЕЗЮМЕ. Впервые определены условия образования и взаимодействием водных растворов сульфатов Co(II), Mn(II) и дифосфата калия синтезирован твердый раствор гидратированных дифосфатов общей формулы $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7{\cdot}6H_2O$. Установлено, что по химической природе он является ограниченным твердым раствором замещения, области гомогенности которого изменяются в пределах $0<x\leq 0.23$. Образуются дифосфаты состава $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7{\cdot}6H_2O$ ($0<x\leq 0.23$) в результате изоморфного замещения кобальта

(II) марганцем (II) в структуре дифосфата-матрицы $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$. Кристаллизуются синтезированные дифосфаты в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$) с параметрами элементарной ячейки, которые изменяются в линейной зависимости от содержания Co(II) и Mn(II). Приведены кристаллографические и ИК-спектроскопические характеристики дифосфатов твердого раствора.

SUMMARY. For the first time the obtained conditions are determined and the solid solution of hydrated diphosphates with general formula $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ is synthesized. It was established, that $Co_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ on the chemical nature is the limited solid solution of substitution. Areas of its homogeneity change within the range of $0<x \le 0.23$. The solid solution is formed as a result of isomorphous substitution of cobalt (II) by manganese (II) in structure of diphosphate-matrix $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$. It is determined, that synthesized diphosphates crystallize in monoclinic system (space group $P2_1/n$, $Z=4$) . Their crystallographic and IR spectroscopical characteristics are given.

1. *Щегров Л.Н.* Фосфаты двухвалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1987.
2. *Константт З.А., Диндуне А.П.* Фосфаты двухвалентных металлов. -Рига: Зинатне, 1987.
3. *Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В.* // Журн. прикл. химии. -2009. -**82**, № 7. -С. 1057—1063.
4. *Antraptseva N.M., Tkachova N.V.* // Proc. the 4th Intern. Conf. for Conveying and Handling of Particulate Solids. -Budapest, 2003. -**1**. -P. 2.29—2.34.
5. *Антрапцева Н.М., Ткачова Н.В., Неділько С.Г. та ін.* // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 8. -С. 88—94.
6. *Бусев А.И., Иванов В.М.* // Журн. аналит. химии. -1963. -**18**, № 2. -С. 208—215.
7. *Антрапцева Н.М., Дегтяренко Л.Н., Рябцева Н.В.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. -1992. -**35**, №10. -С. 40—45.
8. *Печковский В.В., Чудинова Н.Н., Мельникова Р.Я. и др.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. -М.: Наука, 1990.
9. *Соколов Н.Д.* // Водородная связь. -М.: Госхимиздат, 1964. -С. 7—39.
10. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. -Л.: Наука, 1968.

Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ

Надійшла 10.12.2010

УДК 546.541.12.017

І.Є. Барчій, А.А. Козьма

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Tl_4SnSe_4—$TlBiSe_2$—Tl_9BiSe_6

Класичними методами фізико-хімічного аналізу вивчено фазові рівноваги в квазіпотрійній системі Tl_4SnSe_4—$TlBiSe_2$—Tl_9BiSe_6. Встановлено, що в системі формуються граничні тверді розчини: ε на основі сполуки Tl_4SnSe_4, σ — сполуки $TlBiSe_2$, α — Tl_9BiSe_6. Квазіпотрійна система характеризується нонваріантною евтектичною взаємодією $L \leftrightarrow \alpha+\sigma+\varepsilon$. З використанням методів математичного моделювання побудовано проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник та просторову діаграму стану.

Науково-технічний прогрес вимагає постійного пошуку нових матеріалів, які відповідають вимогам сучасної напівпровідникової техніки. В останні роки складні халькогенідні сполуки є перспективними об'єктами наукових досліджень завдяки комплексу електрофізичних властивостей, що дозволяє на їх основі виготовляти робочі елементи для інфрачервоної та лазерної техніки, нелінійної оптики, термоелектричних генераторів [1]. Проте складність проблеми полягає в тому, що багато електрофізичних, оптичних властивостей залежать не тільки від типу хімічного зв'язку у речовинах, але дуже чутливі до їх будови — елементів макро- і мікроструктури. Цим зумовлюється зацікавленість матеріалознавців щодо одержання та вивчення нових композитних матеріалів на основі евтектичних сумішей.

Метою даної роботи є дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі Tl_4SnSe_4—$TlBiSe_2$—Tl_9BiSe_6. Побудова діаграми стану дозволить більш детально вивчити характер фізико-хімічної взаємодії, описати поля кристалізації проміжних фаз і цілеспрямовано, з наукової точки зору підійти до проблеми одержання нових матеріалів на

© І.Є. Барчій, А.А. Козьма , 2011