

УДК 546.185:542.91.732

Н.М. АНТРАПЦЕВА, докт. хим. наук,

Н.В. ТКАЧЕВА, Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, г. Киев

ОБ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА КОБАЛЬТ (II) ДИФОСФАТА ГЕКСАГИДРАТА

Визначено умови одержання та взаємодією у системі $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ синтезовано аморфний $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і кристалічний $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кобальт(II) дифосфати. Кристалізується $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в моноклінній сингонії з параметрами елементарної комірки, нм: $a = 0.7202$, $b = 1.8348$, $c = 0.7677$, $\beta = 92.29$, $V = 1.0137 \text{ нм}^3$. Одержано його ІЧ спектроскопічні та рентгенографічні характеристики.

Amorphous $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and crystal $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cobalt(II) diphosphates are synthesized by interaction in the system $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$. Conditions of their reception are determined. $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in monoclinic system with parameters of unit cell, nm: $a = 0.7202$, $b = 1.8348$, $c = 0.7677$, $\beta = 92.29$, $V = 1.0137 \text{ nm}^3$. Its IR spectroscopic and X-ray characteristics are received.

Введение. Фосфаты двухвалентных металлов с различным строением аниона (моно-, поли-, цикло-) широко используют в качестве основы вяжущих, керамических и строительных материалов [1, 2]. Области их применения непрерывно расширяются поскольку, варьируя условия синтеза возможно целенаправленно изменять не только строение аниона, но и их дисперсное состояние. Последнее свойство особенно важно, так как процессы измельчения целевого продукта зачастую значительно усложняют их технологию.

Относительно кристаллогидратов кобальт(II) дифосфата известно, что кристаллический $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получен авторами [3,4] взаимодействием водных растворов кобальт(II) нитрата и калий дифосфата при изучении условий синтеза двойных солей – дифосфатов щелочных и поливалентных металлов. О синтезе $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеются данные препаративного характера, где отмечается, что при взаимодействии растворов CoCl_2 и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ он осаждается в виде аморфной фазы. Для получения кристаллического дифосфата необходима длительная перекристаллизация (8 – 18 часов) при повышенных температурах [5]. Однако, учитывая склонность полимерных фосфатных

анионов к гидролитической деструкции, описанные условия получения $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ требуют уточнения, поскольку анионный состав в работе [5] не приводится. Целенаправленные исследования условий синтеза аморфного и кристаллического $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в научно-технической литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – установить условия синтеза аморфного и кристаллического кобальт (II) дифосфатов.

Экспериментальная часть. В качестве исходных реагентов использовали $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ марки "ч.д.а.". В отдельных сериях опытов устанавливали, аналогично [6], зависимость состава твердой фазы в системе $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ от основных параметров процесса. Для этого соотношения в исходных растворах $n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Co}^{2+}$ изменяли в интервале 0.10 – 0.60, их концентрацию – 0.05 – 0.50 моль/л. Продолжительность контакта твердой фазы с маточным раствором устанавливали по достижению равновесия; температурный режим взаимодействия – 293–298 К. При выборе условий перекристаллизации контролировали анионный состав.

Содержание фосфора в дифосфате определяли гравиметрическим хинолин-молибдатным методом [6], Co^{2+} – с помощью спектрофотометра СФ-46 по методике [7], содержание воды – по потере массы при нагревании до 1073 К. Для идентификации твердой фазы использовали рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-4-М, Fe K_α , внутренний стандарт NaCl), инфракрасную спектроскопию (спектрометр Nexus-470, диапазон частот 400 – 4000 cm^{-1} , прессование фиксированной навески (0.05%) в матрицу KBr).

Результаты и их обсуждение. Анализ хода кривых изменения рН маточных растворов при разных значениях n (изомолярная серия 0,1 моль/л), свидетельствует о том, что взаимодействия в интервале $0.10 \leq n \leq 0.30$ имеют много общего (рис. 1). Начальные и конечные значения рН близки и составляют 5.28 – 5.49 и 4.90 – 5.18, соответственно; продолжительность стабилизации значений рН – 7 суток. Характер кривых, конкретные значения рН и продолжительность его стабилизации в случае взаимодействия растворов при $n = 0.4$ и, особенно, 0.5 и 0.6 значительно отличаются (рис. 1). Принципиально отличный характер имеют и изменения рН на протяжении контакта твердой фазы с маточным раствором: рН растворов при $n = 0.4$ возрастает до 6.63 и стабилизируется лишь на 20 сутки. Для растворов, полученных при $n = 0.5$

и 0.6, значение рН сначала возрастает на 3 суток контакта (до 8.47 и 8.94, соответственно) потом постепенно уменьшается и на 23 сутки составляет 7.24 при $n = 0.5$ и 8.60 при $n = 0.6$ (рис. 1).

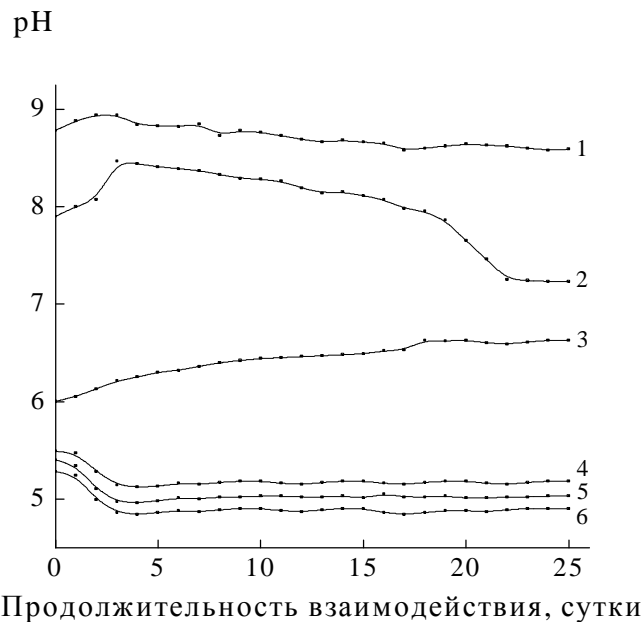


Рис. 1. Изменения рН маточных растворов в системе $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ при n ($n = \text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Co}^{2+}$) 0.6 (1), 0.5 (2), 0.4 (3), 0.3 (4), 0.2 (5), 0.1 (6)

Химический анализ твердой фазы (табл. 1) коррелирует с результатами потенциометрического исследования маточных растворов. Содержание кобальта и фосфора в образцах, полученных при $0.10 \leq n \leq 0.30$, близко к расчетным значениям для дифосфата состава $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Завышенное содержание воды характеризует образование аморфных солей. Данный вывод подтверждают и результаты рентгенофазового анализа.

ИК спектроскопические исследования, выполненные с целью идентификации аморфных дифосфатов (рис. 1), показали, что общая спектральная картина, набор полос поглощения и значение волновых чисел их максимумов аналогичны приведенным для $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в [3,4]. Полученный аморфный дифосфат не кристаллизуется даже на протяжении 80 суток контакта с маточным раствором.

Для установления условий кристаллизации аморфного кобальт(II) дифосфата его перекристаллизовывали из слабокислых растворов, полученных пропусканием SO_2 через суспензию аморфного дифосфата в дистиллированной воде. Согласно результатам химического анализа в составе полученного кристаллического дифосфата (табл. 2) определено, % мас.: Co – 29.51,

P – 15.27, H₂O – 7.41. Для Co₂P₂O₇·6H₂O рассчитано, % мас.: Co – 29.47, P – 15.49, H₂O – 27.03.

По результатам количественной бумажной хроматографии его анионный состав на 98.3 % отн. представлен дифосфатным анионом.

Таблица 1

Зависимость состава твердой фазы от соотношения $n = P_2O_7^{4-}/Co^{2+}$
(система CoSO₄ – K₄P₂O₇ – H₂O, изомолярная серия 0.1 моль/л)

Соотношение $n = P_2O_7^{4-}/Co^{2+}$	Состав твердой фазы, масс. %				Химический состав	Фазовый состав
	Co	P	H ₂ O	K		
0.10	31.07	15.58	24.66	-	Co ₂ P ₂ O ₇ ·5.44 H ₂ O	Дифосфат Co ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O
0.20	31.22	15.57	24.53	-	Co ₂ P ₂ O ₇ ·5.42 H ₂ O	
0.30	31.50	15.41	24.20	-	Co ₂ P ₂ O ₇ ·5.37 H ₂ O	
0.40	31.84	15.38	23.89	0.23	Co ₂ P ₂ O ₇ ·5.37 H ₂ O + двойная соль – калий-кобальт дифосфат	Смесь Co ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O и калий-кобальт дифосфата
0.50	31.11	15.92	23.48	0.35		
0.60	30.91	15.85	23.35	0.60		

*Расчетные значения для Co₂P₂O₇·5H₂O, % мас.: Co – 30.86, P – 16.22, H₂O – 23.59.

Таблица 2

Рентгенометрические характеристики Co₂P₂O₇·6H₂O

<i>d</i> , нм	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> , нм	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> , нм	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>
0.923	10	020	0.354	35	022	0.2575	16	202
0.707	15	011	0.349	8	$\bar{1}41$	0.2510	5	250
0.670	18	110	0.335	25	220	0.2363	5	$\bar{1}13$
0.565	53	120	0.322	20	150	0.2318	25	320
0.514	100	101	0.313	19	$\bar{1}22$	0.2267	13	260
0.494	50	111	0.304	8	122	0.2140	6	133
0.462	68	130	0.2970	10	060	0.2119	10	$\bar{2}52$
0.449	45	121	0.2945	98	042	0.2030	15	$\bar{2}23$
0.384	6	140	0.2832	8	240	0.1967	26	190
0.360	7	200	0.2753	5	$\bar{1}42$			

Синтезированный Co₂P₂O₇·6H₂O осаждается в виде поликристаллов розово-малинового цвета. Кристаллизуется Co₂P₂O₇·6H₂O в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки, нм: a = 0.7202; b = 1.8348; c = 0.7677; V = 1.0137 нм³.

В его ИК спектре (рис. 2) регистрируются полосы поглощения, аналогичные известным для Co₂P₂O₇·6H₂O [8].

Выводы.

Установлено, что аморфный дифосфат состава $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ осаждается взаимодействием в системе $\text{CoSO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ при соотношении исход-

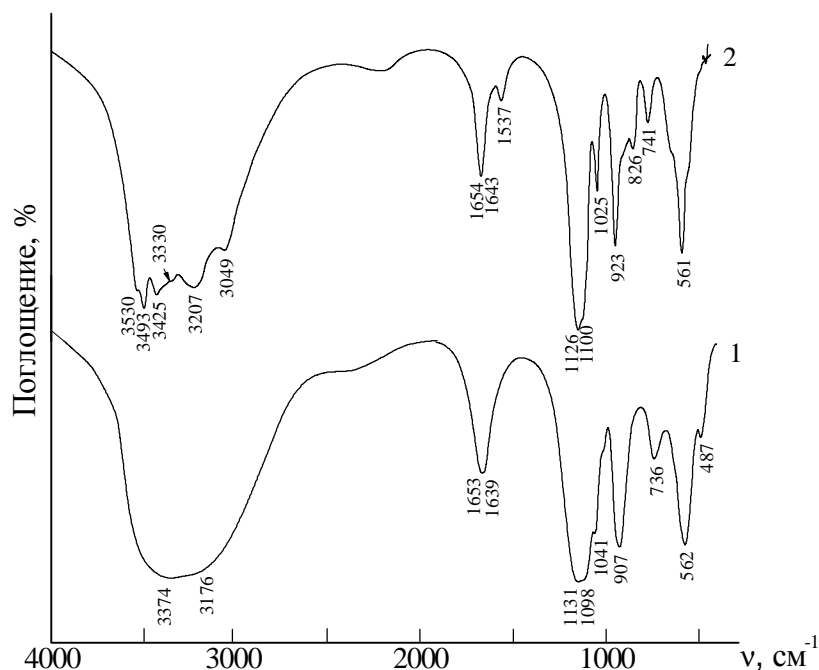


Рис. 2. ИК спектры поглощения аморфного $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1) и кристаллического $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2)

ных реагентов $0.1 \leq n = (\text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Co}^{2+}) \leq 0.30$; концентрации растворов – 0.1 моль/л; продолжительности контакта твердой фазы с маточным раствором – 7 суток; температурный режим – 293 – 298 К.

Кристаллизуется он из слабокислых растворов в виде $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Список литературы: 1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: пер. с англ. – К.: Наук. думка, 1998. – 297 с. 2. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов / Л.Н. Щегров. – К.: Наук. думка. – 1987. – 216 с. 3. Кохановский В.В. Малорастворимые соединения в системе $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (изомолярный разрез 1.5 моль/л) / В.В. Кохановский // Весці АН БССР. Серія хім. навук. – 1990. – № 5. – С. 3 – 8. 4. Кохановский В.В. Исследование взаимодействия дифосфата калия с азотнокислым кобальтом в водном растворе / В.В. Кохановский, Е.А. Продан // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т. 33, № 3. – С. 761 – 765. 5. Bassett H. Studies of phosphates: Part IV. Pyrophosphates of some bivalent metals and their double salts, and solid solutions with sodium pyrophosphate / H. Bassett, W.L. Bedwe, J.V. Hutchinson // Journal of Chem. Soc. – 1936. – P. 1412 – 1428. 6. Антратцева Н.М. Визначення оптимальних умов одержання дифосфату цинку пентагідрату / Н.М. Антратцева, А.А. Ключвант // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 6 – С. 92 – 95. 7. Антратцева Н.М. Определение марганца, кобальта, цинка в двойных фосфатах / Н.М. Антратцева, Л.Н. Дегтяренко, Н.В. Рябцева // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 1992. – Т. 35,

УДК 621762.22+621.926.55

Н.Д. ОРЛОВА, канд. техн. наук,
Одесская национальная морская академия, Украина

РАСЧЕТ ЗОН ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВИБРАЦИИ ПРИ ТОНКОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

У статті викладені результати теоретичних і практичних досліджень з проблем тонкого вібраційного подрібнення матеріалів.

Results of theoretical and practical investigation on fine grinding problems were presented. These problems were concerned with basic trends of investigation–materials grinding kinetics.

В настоящей работе теоретически решается задача выбора параметров изменения частот и амплитуд вибрационной машины при тонком измельчении металлических порошков.

В [1, 4] экспериментально установлена зависимость зон изменения параметров вибрации от физико-механических характеристик измельчаемого материала.

Выбор зон изменения частоты колебаний рабочего органа вибрационной машины.

Допустим, что измельчение осуществляется за счет потерянной при ударе кинетической энергии:

$$\dot{O} = qv^2(1 - z^2),$$

где q – функция от массы соударяющихся частиц; v – их относительная скорость; z – коэффициент восстановления.

В простейшем случае:

$$q = \Delta m_1 \cdot \Delta m_2 / (\Delta m_1 + \Delta m_2),$$