



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 110237

(13) U

(51) МПК

C01B 25/45 (2006.01)

A23K 10/16 (2016.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

(21) Номер заявки:	u 2016 05683	(72) Винахідник(и):	Антрапцева Надія Михайлівна (UA), Танчик Семен Петрович (UA), Біла-Зіялова Галина Миколаївна (UA)
(22) Дата подання заявки:	26.05.2016	(73) Власник(и):	НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ, вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ-41, 03041 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	26.09.2016		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	26.09.2016, Бюл.№ 18		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОДВІЙНИХ ДИГІДРОФОСФАТІВ МАРГАНЦЮ-КОБАЛЬТУ ДИГІДРАТІВ**(57) Реферат:**

Спосіб одержання подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів взаємодією фосфорної кислоти з сумішшю гідроксокарбонатів, вміст марганцю і кобальту в складі якої змінюється у певних межах, відокремленням осаду та висушуванням. Гомогенізовану механічну суміш гідроксокарбонатів марганцю (II) і кобальту (II), мольне співвідношення $K=Mn/Co$ в складі якої становить 18,0-0,08, і гідразин хлориду у співвідношенні до вмісту Mn і Co в складі гідроксокарбонатів $N_2H_4 \cdot HCl : \Sigma Mn, Co = 0,1-0,05$ подають в термостатований при 25-40 °C реакційний посуд, що містить розчин 80-87 % фосфорної кислоти в кількості 140-160 % від стехіометрії, осад відокремлюють, промивають метилетилкетонем у кількості осаду: метилетилкетон = 1:5, висушують на повітрі.

UA 110237 U

Корисна модель належить до хімічної технології неорганічних сполук, а саме до способів одержання подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів загальної формули $Mn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1.0$).

Найбільш близьким аналогом до способу, який пропонується корисною моделлю, за технічною суттю і результатом, що досягається, є спосіб одержання подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту складу $Mn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1.0$) взаємодією при кімнатній температурі концентрованої фосфатної кислоти (87 %) з механічною сумішшю гідрокарбонатів, вміст марганцю і кобальту в складі якої змінюється в межах MnO/CoO (молярне): від 99:1 до 1:99. Осад, що утворюється, відфільтровують і висушують при 40 °C до постійної маси (А.с. 1648898 СРСР, опубл. 15.05.1991. Бюл. № 18).

Недоліком найближчого аналога стосовно способу, що пропонується корисною моделлю, є: - великі витрати вихідної сировини; - невисока якість цільового продукту, що значно погіршує властивості подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту як мінеральної кормової добавки для тварин і корисних комах, негативно впливаючи на фізіологічні і біохімічні процеси.

Задачею корисної моделі - розробити ресурсозберігаючий спосіб одержання подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів загальної формули $Mn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1.0$) високої якості, що зумовлює їх покращені властивості при використанні як мінеральної кормової добавки для тварин і корисних комах.

Поставлена задача вирішується взаємодією в присутності гідразину хлориду суміші гідрокарбонатів марганцю (II) і кобальту (II), взятих у певному співвідношенні, з розчином фосфатної кислоти та промиванням осаду, що утворюється, метилетилкетонем.

Суть корисної моделі полягає у тому, що для одержання подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів, згідно з корисною моделлю, гомогенізовану механічну суміш гідрокарбонатів марганцю (II) і кобальту (II), мольне співвідношення $K = Mn/Co$ в складі якої становить 18,0:0,08, і гідразин хлориду у співвідношенні до вмісту Mn і Co в складі гідрокарбонатів $N_2H_4 \cdot HCl : \Sigma Mn, Co = 0,1:0,05$ подають в термостатований при 25-40 °C реакційний посуд, що містить розчин 80-87 % фосфорної кислоти в кількості 140-160 % від стехіометрії, осад відокремлюють, промивають метилетилкетонем у кількості осаду: метилетилкетон = 1:5, висушують на повітрі.

В табл. 1 наведено залежність хімічного і фазового складу подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів, одержаних за способом, що пропонується корисною моделлю, від складу вихідних реагентів (мольного співвідношення $K = Mn/Co$ в суміші вихідних гідрокарбонатів). Там же наведено їх ідентифікацію за хімічним складом, рентгенометричними і спектроскопічними даними.

В табл. 2 наведено рентгенометричні характеристики двох представників синтезованих подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів різного складу.

В табл. 3 подано результати розрахунку кристаллографічних параметрів подвійних дигідрофосфатів загальної формули $Mn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Дані табл. 1-3 доводять, що дигідрофосфати, одержані за способом, що пропонується корисною моделлю, є подвійними дигідрофосфатами марганцю-кобальту дигідратами загальної формули $Mn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1.0$). Вони є індивідуальними сполуками високої якості і не містять домішкових фаз.

Таблиця 1

Залежність складу подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту від складу вихідних реагентів

Склад суміші вихідних гідрокарбонатів			Склад твердої фази					
Співвідношен- ня K=Mn/ Co, мольне	г, на 320 мл 80 %-ної H ₃ PO ₄		Мас. %				Хімічний	Фазовий (за результа- тами ІЧ спектроскопіч- ного і рентгенофазового аналізі)
	(MnOH) ₂ CO ₃ · mH ₂ O	(CoOH) ₂ CO ₃ · nH ₂ O	MnO	CoO	P ₂ O ₅	H ₂ O		
18,0	131,37	8,63	23,63	1,32	49,80	25,25	Mn _{0,95} CO _{0,05} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Дигідрофосфати за- гальної формули Mn _{1-x} Co _x (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O (0<x<1,00), монок- лінна сингонія, пр. гр. P2 ₁ /n, Z=2
10,0	118,82	21,18	19,86	5,25	49,70	25,19	Mn _{0,8} CO _{0,2} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	
4,0	110,60	27,40	17,36	7,86	49,63	25,15	Mn _{0,7} CO _{0,3} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	
3,0	103,31	34,69	14,85	10,46	49,56	25,13	Mn _{0,6} CO _{0,4} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	
1,3	81,43	61,89	12,36	13,06	49,49	25,09	Mn _{0,5} CO _{0,5} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	
1,0	71,93	70,20	9,88	15,65	49,41	25,06	Mn _{0,4} CO _{0,6} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	
0,5	48,64	94,04	7,40	18,23	49,35	25,02	Mn _{0,3} CO _{0,7} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	
0,1	14,20	126,30	4,93	20,80	49,28	24,99	Mn _{0,2} CO _{0,8} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	
0,08	10,67	131,40	1,23	24,65	49,18	24,94	Mn _{0,05} CO _{0,95} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	

Умови синтезу: H_3PO_4 - 80 %, 150 % від стехіометрії; 30 °C; співвідношення $N_2H_4 \cdot HCl : \Sigma Mn, Co = 0,07$; вміст у гідрокарбонатах, мас. %: MnO - 53,87, CoO - 68,32

Таблиця 2

Рентгенометричні характеристики подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів

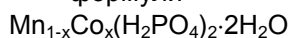
$Mn_{0,2}CO_{0,8}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$			$Mn_{0,8}CO_{0,2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$		
d, Å	J/J ₀ , %	hkl	d, Å	J/J ₀ , %	hkl
5,84	88	110	5,88	62	110
4,96	10	020	4,99	8	020
4,69	25	011	4,74	14	011
4,50	67	101	4,55	56	101
4,11	32	101	4,16	31	101
3,82	17	111	3,88	18	111
3,60	18	021	3,66	11	021
3,410	100	210	3,413	100	210
3,321	28	121	3,324	29	121
3,157	31	130	3,162	40	211
2,994	77	211	2,999	75	220
2,922	27	031	2,925	5	031
2,770	14	140	2,779	15	112
2,651	12	202	2,654	11	202
2,567	6	141	2,567	6	320
2,473	10	141	2,478	8	141
2,332	41	-	2,335	9	240
2,268	15	-	2,269	19	-

Нижче наведено конкретні приклади одержання подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів різного хімічного складу.

- 5 Приклад 1. В термостатований при 40 °С реакційний посуд, що містить 460 мл 87 %-ої H_3PO_4 , поступово при постійному перемішуванні подають гомогенізовану суміш гідроксикарбонатів марганцю (118,86 г) з вмістом MnO - 53,87 мас. % і кобальту (91,40 г) з вмістом CoO 68,32 мас. % ($K=Mn/Co = 1,3$, мольне) і 4,60 г гідразину хлориду (співвідношення $N_2H_4 \cdot HCl : \Sigma Mn, Co = 0.1$). Осад, що утворюється, відокремлюють, промивають метилетилкетонем
- 10 у кількості осад: метилетилкетон = 1:5, висушують на повітрі до постійної маси. Одержують цільовий продукт складу $Mn_{0,5}CO_{0,05}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Вміст в ньому, мас. %: MnO - 12,36; CoO - 13,06; P_2O_5 - 49,49; H_2O - 25,09.

Таблиця 3

Кристалографічні параметри подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту загальної формули



Склад дигідрофосфатів	Параметри елементарної комірки, нм (моноклінна сингонія, пр. гр. P_1/n , $Z=2$)				
	a	b	c	β , град	V, нм ³
$Mn_{0,1}Co_{0,9}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,7229	0,9870	0,5327	95,01	0,3818
$Mn_{0,3}Co_{0,7}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,7233	0,9876	0,5330	95,11	0,3834
$Mn_{0,5}Co_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,7234	0,9889	0,5336	95,18	0,3843
$Mn_{0,7}Co_{0,3}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,7237	0,9921	0,5339	95,26	0,3851
$Mn_{0,8}Co_{0,2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,7239	0,9938	0,5347	95,49	0,3860
$Mn_{0,9}Co_{0,1}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,7241	0,9943	0,5349	95,70	0,3889

- 15 Приклад 2. В термостатований при 30 °С реакційний посуд до 420 мл 80 %-ої H_3PO_4 подають, аналогічно прикладу 1, суміш гідроксикарбонатів марганцю (134,86 г) і кобальту (44,02 г) і 3,95 г гідразину хлориду (співвідношення $N_2H_4 \cdot HCl : \Sigma Mn, Co = 0.09$). Подальші операції виконують аналогічно прикладу 1.

- 20 Одержують цільовий продукт складу $Mn_{0,6}Co_{0,4}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Вміст в ньому, мас. %: MnO - 14,85; CoO - 10,46; P_2O_5 - 49,56; H_2O - 25,13.

Приклад 3. Синтез проводять аналогічно прикладу 1, але за таких умов: температура 25 °С, 244 мл 87 %-ої H_3PO_4 , 92,3 г $(\text{MnOH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 5,12 г $(\text{CoOH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і 2,2 г гідразину хлориду (співвідношення $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}:\Sigma\text{Mn, Co} = 0,05$). Подальші операції виконують аналогічно прикладу 1.

5 Одержують цільовий продукт складу $\text{Mn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вміст в ньому, мас. %: MnO - 23,63; CoO - 1,32; P_2O_5 49,80; H_2O - 25,25.

Приклад 4. Синтез проводять аналогічно прикладу 2, але використовують 2,87 г гідразину хлориду (співвідношення $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}:\Sigma\text{Mn, Co}=0,03$). У складі цільового продукту присутні домішки фосфатів Mn(III) і Co(III) .

10 Приклад 5. Синтез проводять аналогічно прикладу 1, але використовують 410 мл 87 %-ої H_3PO_4 (130 % від стехіометрії). Одержують продукт, що містить домішки гідрофосфатів марганцю (II) і кобальту (II).

15 В табл. 4 наведено обґрунтування параметрів способу одержання подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів загальної формули $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,0$).

20 Із даних табл. 1-4, які характеризують взаємопов'язаний вплив основних параметрів синтезу подвійних дигідрофосфатів дигідратів складу $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$), випливає, що цільовий продукт високої якості зі зниженими витратами вихідної сировини одержують за таких умов: 80-87 %-ний розчин фосфатної кислоти, норма H_3PO_4 - 140-160 % від стехіометричної кількості, мольне співвідношення марганцю (II) до кобальту (II) в складі суміші гідроксокарбонатів $K=\text{Mn/Co} = 18,0-0,08$; температура 25-40 °С; гідразин хлорид у співвідношенні до вмісту марганцю і кобальту в складі гідроксокарбонатів $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}:2\text{Mn, Co}=0,1-0,05$, промивання осаду метилетилкетом у кількості осаду: метилетилкетом = 1:5, висушування на повітрі до постійної маси.

25 Технічним рішенням корисної моделі є те, що дотримання вказаних технологічних операцій та параметрів способу одержання подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів загальної формули $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,0$), що пропонується корисною моделлю, дозволяє за ресурсозберігаючою технологією, зменшуючи в 1,5-3,0 разів витрати вихідної сировини, отримати цільовий продукт високої якості, що зумовлює його покращені властивості при використанні як мінеральної кормової добавки для тварин і корисних комах.

Таблиця 4

Обґрунтування параметрів способу одержання дигідрофосфатів

Параметри процесу				Склад цільового продукту (за результатами хімічного, рентгенофазового, спектроскопічного аналізів)	Примітка
Концентрація H_3PO_4 , %	Норма H_3PO_4 , % від стехіометрії	Температура, °С	Співвідношення $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}:\Sigma\text{Mn, Co}$		
75	150	30	0,07	-	Утворюється домішкова фаза гідрофосфатів
80	150	30	0,07	$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
87	150	30	0,07	$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
87	130	30	0,07	-	У складі готового продукту наявні гідрофосфати
87	140	30	0,07	$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
87	160	30	0,07	$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
87	180	30	0,07	$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Збільшуються витрати H_3PO_4
87	150	20	0,07	-	Збільшуються тривалість і енерговитрати синтезу.
87	150	25	0,07	$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
87	150	40	0,07	$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
87	150	45	0,07	-	Утворюються домішки фосфатів Mn(III) і Co(III)
87	170	30	0,07	$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
87	150	30	0,12	$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Невиправдано зростають витрати $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}$
87	150	30	0,10	$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
87	150	30	0,05	$\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Продукт високої якості
87	170	30	0,04	-	Утворюються домішки фосфатів Mn(III) і Co(III)

35 *За найближчим аналогом: 87 % H_3PO_4 в кількості 200-220 % від стехіометрії, кімнатна температура, $K = \text{MnO/CoO}$ (молярне) від 99:1 до 1:99, висушування при 40 °С постійної маси. Відновник і промивання осаду відсутні.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб одержання подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів взаємодією фосфорної кислоти з сумішшю гідрокарбонатів, вміст марганцю і кобальту в складі якої змінюється у певних межах, відокремлення осадку та висушуванням, який **відрізняється** тим, що гомогенізовану механічну суміш гідрокарбонатів марганцю (II) і кобальту (II), мольне співвідношення $K=Mn/Co$ в складі якої становить 18,0-0,08, і гідрозин хлориду у співвідношенні до вмісту Mn і Co в складі гідрокарбонатів $N_2H_4 \cdot HCl : \Sigma Mn, Co = 0,1-0,05$ подають в
- 10 термостатований при 25-40 °C реакційний посуд, що містить розчин 80-87 % фосфорної кислоти в кількості 140-160 % від стехіометрії, осад відокремлюють, промивають метилетилкетонем у кількості осад: метилетилкетон = 1:5, висушують на повітрі.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601