



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **66706** (13) **U**
(51) МПК
C01B 25/45 (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) МАГНІЙ-МАНГАН (II) ДИГІДРОГЕНФОСФАТИ ТЕТРАГІДРАТИ**

1

2

(21) u201108725

(22) 11.07.2011

(24) 10.01.2012

(46) 10.01.2012, Бюл.№ 1, 2012 р.

(72) АНТРАПЦЕВА НАДІЯ МИХАЙЛІВНА, ПОНОМАРЬОВА ІРИНА ГЕННАДІЇВНА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ

(57) Магній-манган (II) дигідрогенфосфати тетрагідрати загальної формули $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

($0 < x < 1,0$), що є однозаміщеними солями фосфатної кислоти і містять у своєму складі магній і манган (II), які **відрізняються** тим, що містять у структурі чотири молекули кристалізаційної води, дві з яких зв'язані з катіоном за донорно-акцепторним механізмом, та дві некоординовані, одержані взаємодією механічної суміші гідроксокарбонатів магнію і мангану (II), взятих у мольному співвідношенні $K = Mg/Mn = 0,05-25,0$, і 80 % розчину фосфатної кислоти при pH 1,2.

Корисна модель належить до неорганічної хімії, а саме до створення нових хімічних сполук - магній-манган (II) дигідрогенфосфатів тетрагідратів загальної формули $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x < 1,0$).

Найбільш близькими до магній-манган (II) дигідрогенфосфатів тетрагідратів за технічною суттю і результатом, що досягається, є подвійні дигідрогенфосфати магнію-марганцю дигідрати складу $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1,0$), які кристалізуються в моноклінній сингонії (просторова група $P 2_1/n$, $Z=2$) і мають гідратність 2,0. Одержують їх взаємодією фосфорної кислоти (64 % P_2O_5) з механічною сумішшю гідроксокарбонатів магнію і марганцю за кімнатної температури протягом 12-15 годин при постійному перемішуванні. Вміст інгредієнтів, % мас: MgO - 0,11-15,62, MnO - 24,72-0,10, P_2O_5 - 49,8-55,8. Використовують $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1,0$) в сільському господарстві як добрива з мікроелементами [АС № 1366474, С 01 В 25/45, С 05 D 9/02. Двойные дигидрофосфаты магния-марганца. Щегров Л. Н., Антрапцева Н. М., Пономарева И. Г., Лисовал А. П., Ярыгина Н. Я. - Заявл. 31.03.1986. - Оpubл. 15.01.1988. Бюл. № 2].

Проте вперше синтезовані магній-манган (II) дигідрогенфосфати тетрагідрати загальної формули $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x < 1,0$), що заявляються, відрізняються від найближчого аналога такими важливими показниками як: 1) кристалічна структура. Це обумовлює цілий ряд відмінних особливостей і, зокрема, різні параметри і об'єм елементарних комірок; взаємне розташування атомів у кристалічній ґратці; кількість і навантаженість хімічних зв'язків в елементарній комірці; 2) ступінь

гідратації, кількість молекул кристалізаційної води, які входять у зовнішню координаційну сферу; 3) хімічний склад.

Це обумовлює значні відмінності в фізико-хімічних властивостях і експлуатаційних характеристиках цих фосфатів, зокрема, в термічних, спектрально-люмінесцентних характеристиках.

В основу корисної моделі поставлена задача - створити нові хімічні сполуки - магній-манган (II) дигідрогенфосфати тетрагідрати загальної формули $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x < 1,0$).

Поставлена задача вирішується спільним осадженням катіонів Mg^{2+} і Mn^{2+} дигідрогенфосфатіоном $H_2PO_4^-$ з фосфорнокислих розчинів, одержаних взаємодією механічної суміші гідроксокарбонатів магнію і мангану (II), взятих у певному співвідношенні, з фосфатною кислотою при фіксованому значенні концентрації іонів гідрогену.

Для одержання магній-манган (II) дигідрогенфосфатів тетрагідратів складу $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x < 1,0$) в реакційну посудину, що містить воду, підкислену 80 % фосфатною кислотою до значення pH 1,2, за кімнатної температури подають механічну суміш гідроксокарбонатів магнію і мангану (II), мольне співвідношення катіонів у складі якої $K = Mg/Mn = 0,05-25,0$, і 80 % розчин фосфатної кислоти, підтримуючи постійним значення pH 1,2. Осад, що утворюється, відфільтровують, промивають ацетоном (Т:Р = 1:5), висушують за кімнатної температури до постійної маси.

Приклад 1. В реакційну посудину, що містить 270 мл води, подають 156 мл 80 % розчину H_3PO_4 до досягнення pH розчину 1,2. В одержаний розчин поступово при перемішуванні подають гомоген-

(13) **U**
(11) **66706**
(19) **UA**

нізовану механічну суміш гідроксокарбонатів магнію (62,98 г) з вмістом MgO 42,68 % і мангану (20,15 г) з вмістом MnO 58,66 % та 113 мл 80 %-ного розчину H_3PO_4 . Тверду фазу, що осаджується, відфільтровують, промивають ацетоном (Т:Р = 1:5), висушують при кімнатній температурі до постійної маси.

Одержують продукт складу $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Вміст в ньому, мас. %: Mg - 4,19; Mn - 8,56; P - 20,343; H_2O - 35,43.

Приклад 2. Синтез виконують аналогічно прикладу 1, але дозують механічну суміш гідроксокарбонатів, що містить 90,78 г $(MgOH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ і 4,66 г $(MnOH)_2CO_3 \cdot nH_2O$.

Одержують продукт складу $Mg_{0,9}Mn_{0,1}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Вміст в ньому, мас. %: Mg - 7,53; Mn - 1,71; P - 21,15; H_2O - 36,85.

Приклад 3. Синтез виконують аналогічно прикладу 1, але дозують механічну суміш гідроксокарбонатів, що містить 4,32 г $(MgOH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ і 120,93 г $(MnOH)_2CO_3 \cdot nH_2O$.

Одержують продукт складу $Mg_{0,1}Mn_{0,9}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Вміст в ньому, мас. %: Mg - 0,84; Mn - 15,41; P - 19,53; H_2O - 34,04.

В табл. 1 наведено характеристики синтезованих магній-манган (II) дигідрофосфатів тетрагідратів загальної формули $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ і обґрунтування умов їх утворення. Показано, що вміст магнію і мангану (II) в складі дигідрофосфатів можна регулювати, змінюючи для цього під час синтезу склад суміші вихідних гідроксокарбонатів. Визначені за результатами комплексу методів фізико-хімічного аналізу значення x змінюються у межах $0 < x < 1,0$.

Вміст усіх інгредієнтів у $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x < 1,0$) такий, мас. % :

магній	7,53-0,84
манган (II)	1,71-15,41
фосфор	21,15-19,53
вода	36,85-34,01.

Факт утворення нової хімічної сполуки - магній-манган (II) дигідрофосфатів тетрагідратів $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x < 1,0$) підтверджений результатами фізико-хімічних досліджень: даними хімічного, рентгенофазового та спектроскопічного аналізів (табл. 1-3).

В табл. 2 наведено рентгенометричні характеристики синтезованого дигідрофосфату тетрагідрату, в складі якого міститься однакова кількість магнію і мангану (II) - $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Таблиця 1

Характеристика магній-манган (II) дигідрофосфатів тетрагідратів $Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x < 1,0$) та умови їх одержання

Склад суміші вихідних гідроксокарбонатів			Склад твердої фази						
Співвідношення K = Mg/Mn, мольне	г, на 269 мл 80 %-ної H ₃ PO ₄		Мас. %				Хімічний	Фазовий (за результатами рентгенофазового та спектроскопічного аналізів)	
	(MgOH) ₂ CO ₃ • nH ₂ O	(MnOH) ₂ CO ₃ • nH ₂ O	Mg	Mn	P	H ₂ O			
25,00	90,78	4,66	7,53	1,71	21,15	36,85	Mg _{0,9} Mn _{0,1} (H ₂ PO ₄) ₂ • 4H ₂ O	Твердий розчин дигідрофосфатів Mg _{1-x} Mn _x (H ₂ PO ₄) ₂ • 4H ₂ O (0<x<1,00), моноклінна сингонія, ромбопризматичний клас, пр. гр. 2/m (L ² PC)	
10,00	85,83	10,99	6,70	3,42	20,95	36,49	Mg _{0,8} Mn _{0,2} (H ₂ PO ₄) ₂ • 4H ₂ O		
5,00	78,68	20,15	5,86	5,14	20,75	36,14	Mg _{0,7} Mn _{0,3} (H ₂ PO ₄) ₂ • 4H ₂ O		
2,00	62,98	20,15	4,19	8,56	20,34	35,43	Mg _{0,5} Mn _{0,5} (H ₂ PO ₄) ₂ • 4H ₂ O		
1,00	47,21	60,47	3,35	10,27	20,13	35,07	Mg _{0,4} Mn _{0,6} (H ₂ PO ₄) ₂ • 4H ₂ O		
0,05	4,32	120,93	0,84	15,41	19,53	34,01	Mg _{0,1} Mn _{0,9} (H ₂ PO ₄) ₂ • 4H ₂ O		

Умови синтезу: H_3PO_4 - 80 % водний розчин, pH 1,2, температура кімнатна, вміст у гідроксокарбонатах, мас. %: MgO - 42,68 %, MnO - 58,66 %.

Таблиця 2

Рентгенометричні характеристики $Mg_{0,5}Mn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

d, нм	J/J ₀ , %	d, нм	J/J ₀ , %	d, нм	J/J ₀ , %
0,722	100	0,360	24	0,2264	14
0,669	62	0,327	16	0,2206	39

0,624	41	0,300	21	0,2113	11
0,563	22	0,290	17	0,2054	94
0,501	80	0,2787	90	0,2012	12
0,447	10	0,2701	54	0,1960	48
0,429	20	0,2603	30	0,1909	16
0,418	6	0,2501	18	0,1854	10
0,404	10	0,2447	42		
0,374	72	0,2353	64		

В табл. 3 - його спектроскопічні характеристики, зокрема, частоти смуг поглинання (cm^{-1}) в СКР, ІЧ спектрах (при 20 °С, -190 °С) та їх віднесення.

Одержані дані (табл. 1-3) свідчать про те, що синтезовані сполуки є індивідуальними і не містять домішок.

Встановлені для $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ межі зміни значень x ($0 < x < 1,0$) розкривають його хімічну природу як твердого розчину заміщення з необмеженою областю гомогенності (табл. 1). Кристалізуються вони в ромбо-призматичному класі моноклінної сингонії, група $2/m$ (L^2PC) у вигляді пластинчастих дрібнодисперсних кристалів блідо-рожевого забарвлення. Катіони Mg^{2+} і Mn^{2+} ізоморфно входять в кристалічну решітку, основу якої складають октаедри двох видів Mg-O_6 і Mn-O_6 .

В структурі $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ присутні два нееквівалентні види молекул води. Дві з чотирьох молекул кристалізаційної води безпосередньо пов'язані з катіоном за донорно-акцепторним механізмом, дві інші - некоординовані. Завдяки цим особливостям структури ОН-групи молекул води приймають участь в реалізації системи водневих зв'язків не тільки з аніоном, але й між собою. Міцність Н-зв'язків, що існують в структурі тетрагідратів $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, складає 10,6-42,2 кДж/моль.

Таблиця 3

Спектроскопічні характеристики $\text{Mg}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Mg _{0,5} Mn _{0,5} (H ₂ PO ₄) ₂ • 4H ₂ O			Віднесення смуг поглинання	
ІЧ спектри поглинання, хвильові числа (см ⁻¹)		Спектри КР		
20 °С	-190 °С			}
3640	3645			
3550	3540			
3485	3500			
3365	3382			
3195	3195			
3005 ш	3005 ш			
2485	2485		}	Смуги типу А,В,С
2405	2403			
2305	2305			
1665 пл.	1670 пл.		}	δ (H ₂ O)
1642	1642			
1300	1300		}	δ (РОН)
1230	1235			
1170	1180		}	ν ₃ (ν _{as})
1148	1145	1132		O ₂ PO ₂ (H ₂)
1097	1095			
1055	1060	1054	}	
988	992			ν ₁ (ν _s)
954	955	934		O ₂ PO ₂ (H ₂)
900	900	903		
-	890		}	γ (РОН)
860	870			
740	750			
-	580		}	ν ₄ (δ _{as}) O ₂ PO ₂ (H ₂)
540	550	554		
-	525			
510	510	507		
490	495			
-	475		}	ν ₂ (δ _s) O ₂ PO ₂ (H ₂)
440	450	437		

Це обумовлює широкий діапазон зміни фізико-хімічних властивостей дигідрофосфатів тетрагідратів із різним вмістом магнію і мангану (II) і,

зокрема, термічних властивостей, що дозволяє знизити температурні режими їх зневоднення.