

Винахід відноситься до синтезу нових хімічних сполук, а саме, до дигідрофосфатів мангану-цинку дигідратів із загальною формулою $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, де $0 < x < 1,00$, що можуть бути використані в хімічній промисловості як катализатори реакцій органічного синтезу, та способу їх одержання.

В літературі з фосфатів, що можна розглядати як аналоги дигідрофосфатів, що заявляються, відомий твердий розчин гідрофосфатів марганцю-цинку з загальною формулою $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0,07$) [Патент України №42093, C01B25/37, 25/45; C01G9/00, 45/00; A01N59/26, 59/16. Опубл. 15.10.2001. Бюл. №9].

Він за хімічною природою являє собою обмежений твердий розчин заміщення, що кристалізується в орторомбічній сингонії (пр. гр. Pбса, Z=8). Одержують $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0,07$) осадженням із розбавлених фосфорнокислих розчинів в результаті взаємодії механічної суміші гідрокарбонатів марганцю і цинку з фосфорною кислотою за фіксованих значень pH реакційного середовища (1,4-1,6).

$Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0,07$) має такий вміст інгредієнтів, мас. %:

MnO-31,88-34,01; ZnO-2,61-0,59; P₂O₅-34,58-34,62; H₂O - решта до 100%.

Галузь застосування $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0,07$) - цинквмісний фунгіцид для попередження фітофторозу і інфекційного полягання (фузаріозу) сіяньців листяних і хвойних порід [Патент України №42093, C01B25/37, 25/45; C01G9/00, 45/00; A01N59/26, 59/16. Опубл. 15.10.2001. Бюл. №9].

Проте вперше синтезовані дигідрофосфати мангану-цинку дигідрати із загальною формулою $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, де $0 < x < 1,00$, відрізняється від відомого твердого розчину гідрофосфатів $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0,07$) такими важливими показниками, як ступінь протонізації, хімічна природа, кристалічна структура, хімічний склад. Дигідрофосфати $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ - це однозаміщені солі фосфорної кислоти, що кристалізуються в моноклінній сингонії (просторова група P2₁/n, Z=2), утворюючи безперервний твердий розчин. Гідрофосфати $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ($0 < x \leq 0,07$) - це обмежений твердий розчин двузаміщених солей, що кристалізується в орторомбічній сингонії (просторова група Pбса, число формульних одиниць Z=8). Відмінність у хімічному складі витікає з емпіричних формул цих солей. Це обумовлює значні відмінності у фізико-хімічних і експлуатаційних характеристиках цих фосфатів.

Найбільш близьким до дигідрофосфатів мангану-цинку дигідратів $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1,00$) за технічною суттю і досягаемому результату є твердий розчин дигідрофосфатів марганцю-цинку тетрагідратів загальної формули $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, де $0 < x \leq 0,07$ (прототип) [Патент України №52705, C01B25/45; A01N59/26. Опубл. 15.01.2003. Бюл. №1].

$Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, де $0 < x \leq 0,07$, - це однозаміщені солі фосфорної кислоти, що мають гідратність 4. За хімічною природою вони являють собою обмежений твердий розчин заміщення, що кристалізується в ромбо-призматичному класі моноклінної сингонії, просторова група P2/m(L²PC).

В структурі $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 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, міцність яких сильно відрізняється, обумовлюючи зміни його фізико-хімічних властивостей.

Одержують $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 0,07$) спільним осадженням іонів Mn^{2+} і Zn^{2+} дигідрофосфат-іоном $H_2PO_4^-$ з розбавлених фосфорнокислих розчинів, одержаних взаємодією механічної суміші гідрокарбонатів марганцю (II) і цинку, які беруть у певному співвідношенні, з фосфорною кислотою за фіксованого значення концентрації водневих іонів.

Використовують їх у лісовому господарстві як фунгіциди для попередження фітофторозу та інфекційного полягання (фузаріозу) сіяньців листяних і хвойних порід [Патент України №52705, C01B25/45; A01N59/26. Опубл. 15.01.2003. Бюл. №1].

Винаходом ставиться завдання створення ряду нових хімічних сполук дигідрофосфатів мангану-цинку дигідратів із загальною формулою $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, де $0 < x < 1,00$, що можуть бути використані в хімічній промисловості як катализатори реакцій органічного синтезу, та розробці способу їх одержання.

Рішення поставленого завдання досягається кристалізацією з фосфорнокислих розчинів, одержаних взаємодією за 20-30°C концентрованої фосфорної кислоти (160-200% від стехіометричної кількості) з механічною сумішшю свіжеосаджених гідрокарбонатів мангану (II) і цинку, взятих у певному співвідношенні.

Для одержання дигідрофосфатів мангану-цинку дигідратів складу $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, де $0 < x < 1,0$, в реакційну посудину, що містить 87% -ну фосфорну кислоту в кількості 160-200% (переважно 180%) від стехіометрії, за температури 20-30°C (переважно 25°C) і неперервного перемішування подають гомогенізовану суміш свіжеосаджених гідрокарбонатів марганцю (II) і цинку (атомне співвідношення марганцю до цинку - K=Mn/Zn=0,05-10,00). Осад, що утворюється, відокремлюють від маточного розчину, промивають ацетоном (співвідношення твердої і рідкої фази - T:P=1:5), висушують при кімнатній температурі до постійної маси. Маточні розчини використовують як оборотні.

Вказаний спосіб дозволяє одержати дигідрофосфати мангану-цинку дигідрати із загальною формулою $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Визначені за результатами комплексу методів фізико-хімічного аналізу значення x змінюються у межах $0 < x < 1,00$.

Вміст усіх інгредієнтів у $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1,00$) такий, мас. %:

марганець -	17,83-1,23;
цинк -	1,47-20,67;
фосфор -	21,75-20,82;
вода -	25,21-24,37.

В табл.1 наведено характеристики синтезованих дигідрофосфатів дигідратів і показана залежність їх складу від умов одержання (співвідношення K=Mn/Zn в суміші вихідних реагентів). За даними табл.1, вмістом марганцю і цинку в складі $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1,00$) можна керувати, змінюючи для цього під час синтезу склад суміші вихідних гідрокарбонатів.

Факт утворення нової хімічної сполуки - дигідрофосфатів дигідратів складу $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1,00$)

підтверджений результатами фізико-хімічних досліджень: даними хімічного, рентгенофазового (ДРОН-3М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу IBM PC/AT, $\text{Cu K}\alpha$, внутрішній стандарт NaCl) та 14 спектроскопічного (Specord - 75 JR, таблетування зразків в матрицю KBr) аналізів (табл.1-3).

В табл.2 наведено рентгенометричні характеристики синтезованих дигідрофосфатів із різним вмістом марганцю і цинку.

В табл.3 – параметри кристалічної ґратки, розраховані за результатами прецизійних досліджень. Зміни значень параметрів елементарних комірок синтезованих $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ із різним вмістом катіонів знаходяться у лінійній залежності від їх складу, що свідчить про виконання закону Вегарда стосовно утворення твердого розчину заміщення.

Одержані дані (табл.1-3) дозволяють зробити висновок, що синтезовані сполуки є індивідуальними, тобто містять марганець, цинк, фосфор в одній кристалічній ґратці і не містять домішок.

Межі зміни значень x , встановлені для $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$), розкривають його хімічну природу як безперервного твердого розчину заміщення з широкою областю гомогенності.

Основу кристалічної решітки $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$) складають кристалографічно еквівалентні октаедри $\text{Mn}-\text{O}_6$ і $\text{Zn}-\text{O}_6$. Дві молекули кристалізаційної води разом з чотирма фосфатними тетраедрами входять до внутрішньої сфери координаційних поліедрів. Координаційний багатогранник формується з двох зв'язків типу $\text{M}-\text{O}(\text{OH}_2)$, що спрямовані до протилежних вершин октаедра, і чотирьох зв'язків типу $\text{M}-\text{O}(\text{O}_2\text{PO}_2\text{H}_2)$. Міцність водневих зв'язків, які реалізуються між OH -групами молекул води і фосфатними тетраедрами, залежить від характеру зв'язків між катіонами (Mn^{2+} , Zn^{2+}) та киснем і складає 32-48 кДж/моль.

Відповідність нових хімічних сполук - дигідрофосфатів мангану-цинку дигідратів із загальною формулою $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$) - винахідницькому рівню обумовлено:

1. Різницею кристалічних структур синтезованих дигідрофосфатів дигідратів і прототипу - твердого розчину дигідрофосфатів марганцю-цинку тетрагідратів $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 0,07$)

Це обумовлює цілий ряд відмінних особливостей і, зокрема:

- різні сингонію і просторову групу, в яких кристалізуються дигідрати;
- різні параметри і об'єм елементарних комірок;
- різне взаємне розташування атомів в кристалічній ґратці сполук;
- різні кількості і навантаженість хімічних зв'язків в елементарній комірці.

2. Різницею хімічної природи. Вперше синтезовані дигідрофосфати дигідрати - це безперервний твердий розчин із високим ступенем гомогенності, $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - це обмежений твердий розчин, область гомогенності якого визначається значеннями x у межах ($0 < x < 0,07$).

3. Різницею хімічного (якісного і кількісного) складу твердого розчину, що заявляється, і прототипу.

4. Різницею гідратності цих сполук, кількості молекул кристалізаційної води, які входять у зовнішню координаційну сферу.

5. Різницею фізико-хімічних і, зокрема, термічних властивостей.

6. Різницею у призначенні. Дигідрофосфати дигідрати складу $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що заявляються, можна використовувати в хімічній промисловості як каталізатори реакцій органічного синтезу. Для прототипу відомо використання як фунгіцида.

Відповідність винахідницькому рівню способу одержання дигідрофосфатів мангану-цинку дигідратів із загальною формулою $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$) обумовлено:

1. Різницею технологічних операцій одержання дигідрофосфатів, що заявляються, і прототипу.

Дигідрофосфати дигідрати одержують кристалізацією з концентрованих розчинів H_3PO_4 , додаючи до неї суміш гідрокарбонатів. Контроль рН та додержання його значення постійним не застосовується.

У разі одержання прототипу потрібний автоматизований процес: значення рН реакційної маси контролюється за допомогою рН-метра і підтримується постійним подачею розчину H_3PO_4 за допомогою блоку автоматичного титрування.

2. Різницею вихідних реагентів.

Для синтезу дигідрофосфатів дигідратів - $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$) використовують свіжеосажені гідрокарбонати і H_3PO_4 .

Під час синтезу прототипу додатково застосовують розчин пероксиду водню без якого неможливо одержати продукт, не забруднений домішками фосфатів Mn (III).

3. Різницею в режимах процесу і умовах, що забезпечують одержання дигідрофосфатів дигідратів $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$):

- а) склад суміші гідрокарбонатів (атомне співвідношення катіонів - $K=\text{Mn}/\text{Zn}$) в складі вихідних реагентів;
- б) концентрація розчину H_3PO_4 ;

У разі синтезу $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ використовують 87%-ну H_3PO_4 , прототипу - 55-80%-ний водний розчин H_3PO_4 .

в) концентрація водневих іонів (рН) реакційного середовища.

Під час синтезу $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рН не контролюють і не фіксують, прототип одержують при фіксованому значенні рН із діапазону 0,8-1,1.

г) температура процесу. Дигідрофосфати дигідрати, що заявляються, одержують за 20–30°C. Температура синтезу прототипу - 25-40°C.

В табл.4 наведено обґрунтування вибору параметрів способу одержання дигідрофосфатів марганцю-цинку дигідратів. Із даних табл. 1-4, що характеризують взаємопов'язаний вплив основних параметрів синтезу $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$), випливає, що цільовий продукт найкращої якості з високим виходом одержують за такими умовами: співвідношення марганцю до цинку в складі суміші гідрокарбонатів - $K=\text{Mn}/\text{Zn}$ (атомне)=0,05-10,0; температура 20-30°C; концентрація H_3PO_4 -87%, норма H_3PO_4 -160-200% від стехіометричної кількості. Невиконання хоча б однієї з вказаних умов не дає можливості одержати цільовий продукт у вигляді

індивідуальної сполуки.

Нижче наведено конкретні приклади одержання дигідрофосфатів дигідратів різного хімічного складу.

Приклад 1. В термостатований при 30°C реактор, що містить 242мл 87%-ного розчин H_3PO_4 поступово при постійному перемішуванні подають механічну суміш свіжеосажденного гідроксокарбонату марганцю (102,83г) з вмістом MnO 53,87% і 7,17 гідроксокарбонату цинку з вмістом ZnO 77,25% ($K=\text{Mn}/\text{Zn}(\text{атомне})=10,00$). Тверду фазу, що кристалізується, відфільтровують, промивають ацетоном (тверда фаза до рідкої - $T:P=1:5$), висушують при кімнатній температурі до постійної маси.

Одержують продукт складу $\text{Mn}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вміст в ньому, мас. %: Mn -17.83; Zn -1.47; P -21.75; H_2O -25.21.

Вихід готового продукту (по фосфору) - 96,0%.

Приклад 2. В термостатований при 25°C реактор, що містить 242мл 87%-ного розчин H_3PO_4 , аналогічно прикладу 1, дозують механічну суміш свіжеосажденного гідроксокарбонату марганцю 64.81г і 45.19г гідроксокарбонату цинку ($K=\text{Mn}/\text{Zn}=1,00$). Подальші операції виконують аналогічно прикладу 1.

Одержують продукт складу $\text{Mn}_{0,62}\text{Zn}_{0,38}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вміст в ньому, мас. %: Mn -11.14; Zn -8.22; P -21.66; H_2O -25.22.

Вихід готового продукту (по фосфору) - 97,0%.

Приклад 3. Синтез проводять при 20°C. Аналогічно прикладу 1, в реакційну посудину до 253мл 87%-ного розчину H_3PO_4 порціями додають механічну суміш, що містить 29.02г свіжеосажденного гідроксокарбонату марганцю і 80.98г гідроксокарбонату цинку ($K=\text{Mn}/\text{Zn}=0,25$). Подальші операції виконують аналогічно прикладу 1.

Одержують продукт складу $\text{Mn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вміст в ньому, мас. %: Mn -7.88; Zn -12.92; P -21.51; H_2O -24.97.

Вихід цільового продукту (по фосфору) - 97,3%.

Приклад 4. Те ж саме, що в прикладі 3, але використовують 80%-ний розчин H_3PO_4 . Одержують продукт, що містить домішки гідрофосфатів.

Приклад 5. Те ж саме, що в прикладі 1, але співвідношення гідроксокарбонатів у складі вихідних реагентів $K=\text{Mn}/\text{Zn}(\text{атомне})=15$.

У складі твердої фази, що кристалізується, не міститься цинк.

Однією з галузей використання синтезованих дигідрофосфатів дигідратів $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,0$) є хімічна промисловість, де вони можуть бути застосовані як каталізатори реакцій органічного синтезу.

Для вивчення каталітичної дії $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,0$) було проведено випробування їх як каталізаторів реакції дегідратації трет-бутанолу. Випробування дигідрофосфатів $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ різного складу (із значенням $x=0.33$; 0.5 і 0.67) проводили в реакторі проточного типу. Використовували установку з фільтруючим шаром каталізатора за розбавлення пари спирту аргонном. Зразки, що досліджували, попередньо активували за 120-200°C. Аналіз продуктів проводили методом газової хроматографії (хроматограф "Цвет-4"). Ступінь перетворення каталітичного розкладання трет-бутанолу розраховували за виходом кінцевих продуктів - ізобутилену та рідкого продукту.

В таб.5 наведені результати випробувань, згідно яким дигідрофосфати $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,0$) мають вищу термічну стабільність, ніж аналог промислового каталізатора процесів дегідратації спиртів [Каталитические свойства веществ. Справочник / Под ред. Ройтера В.А. - К.: Наук. думка, 1975. Т. II.-с.234]. Дигідрофосфати $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,0$) під час підвищення температури активації до 300°C повністю зберігають каталітичну активність (табл.5). Ступінь перетворення спирту, селективність каталізатора складають 100%. Температурний режим експлуатації дигідрофосфатів $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,0$) дозволяє знизити температуру процесу дегідратації трет-бутанолу до 80°C.

Випробування показали ефективність використання синтезованих дигідрофосфатів дигідратів $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,0$) як каталізаторів, що мають високу селективність у реакціях дегідратації вторинних і третинних спиртів з метою одержання олефінів.

Таблиця 1

Склад суміші вихідних гідроксокарбонатів			Склад твердої фази					
Співвідношення $K=\text{Mn}/\text{Zn}$, атомне	г, на 242мл 87%-ної H_3PO_4		Мас. %				Хімічний	Фазовий (за результатами 14 спектроскопічного і рентгенофазового аналізів)
	$(\text{MnOH})_2\text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	$(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Mn	Zn	P	H ₂ O		
10.0	102.83	7.17	17.83	1.47	21.75	25.21	$\text{Mn}_{0,93}\text{Zn}_{0,07}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Дигідрофосфати $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1,00$), моноклінна сингонія, пр. гр. $P2_1/n$, $Z=2$
8.0	101.18	8.82	17.02	2.24	21.72	25.19	$\text{Mn}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
4.0	93.67	16.33	15.12	4.28	21.75	25.27	$\text{Mn}_{0,81}\text{Zn}_{0,19}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
1.0	64.81	45.19	11.14	8.22	21.66	25.22	$\text{Mn}_{0,62}\text{Zn}_{0,38}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
0.25	29.02	80.98	7.88	12.92	21.51	24.97	$\text{Mn}_{0,42}\text{Zn}_{0,58}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
0.125	16.72	93.28	4.74	17.02	20.99	24.41	$\text{Mn}_{0,26}\text{Zn}_{0,74}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
0.1	13.8	96.20	2.96	18.90	20.78	24.33	$\text{Mn}_{0,16}\text{Zn}_{0,84}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
0.05	7.36	102.64	1.23	20.67	20.82	24.36	$\text{Mn}_{0,07}\text{Zn}_{0,93}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

Умови синтезу: H_3PO_4 - 87%-ний водний розчин, 180% від стехіометричної кількості; температура 25°C; вміст у гідроксокарбонатах, мас. % - MnO -53.87%, ZnO -77.25%

Таблиця 2

$Mn_{0,75}Zn_{0,25}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$			$Mn_{0,50}Zn_{0,50}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$		
$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	hkl	$d, \text{\AA}$	$I/I_0, \%$	hkl
5.91	22	110	5.91	80	110
5.05	6	020	5.07	2	020
4.76	12	011	4.71	7	011
4.48	9	101	4.48	15	101
4.16	7	101	4.13	10	101
4.10	6	111	-	-	-
3.87	5	111	3.87	2	111
3.67	4	021	3.63	3	021
3.43	78	210	3.42	100	210
3.23	39	121	3.20	24	121
3.08	36	130	3.04	35	211
3.00	100	211	2.94	21	220
2.85	6	031	2.85	3	031
2.408	21	140	2.378	17	112
2.245	6	202	2.240	5	202
2.199	8	141	2.184	11	320
2.168	10	141	2.151	5	141
-	-	-	2.073	8	240

Таблиця 3

Склад дигідрофосфату	Параметри елементарної комірки, нм (моноклінна сингонія, пр. гр. P_1/n , $Z=2$)				
	a	b	c	$\beta, \text{град}$	$V, \text{нм}^3$
$Mn_{0,93}Zn_{0,07}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,7311	1,0074	0,5368	94,77	0,3943
$Mn_{0,80}Zn_{0,20}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,7296	1,0044	0,5358	94,78	0,3915
$Mn_{0,62}Zn_{0,38}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,7281	1,0000	0,5351	94,74	0,3884
$Mn_{0,26}Zn_{0,74}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,7272	0,9947	0,5343	94,72	0,3853
$Mn_{0,07}Zn_{0,93}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0,7268	0,9921	0,5336	94,74	0,3836

Таблиця 4

Параметри процесу			Склад готового продукту (за результатами хімічного, рентгенофазового, спектроскопічного аналізів)	Вихід продукту, %	Примітка
t, °C	Концентрація H_3PO_4 %	Кількість H_3PO_4 , % від стехіометрії			
15	87	180	-	-	Збільшується тривалість процесу
20	87	180	$Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	97,6	Продукт високої якості
25	87	180	$Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	97,3	Продукт високої якості
30	87	180	$Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	96,0	Продукт високої якості
35	87	180	-	-	Утворюється механічна домішка фосфатів Mn (III)
25	87	150	-	-	Погіршується якісний склад продукту
25	87	160	$Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	96,9	Продукт високої якості
25	87	200	$Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	96,0	Продукт високої якості
25	87	210	$Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	-	Зростають витрати реагентів
25	80	180	-	-	Утворюється домішка двох кристалічних фаз.

* За прототипом:

$pH_{0,8-1,1}$; температура 25–40°C; 55-80%-ний розчин H_3PO_4 ; 20-30%-ний розчин H_2O_2 ; $K=Mn/Zn=5,0-1,0$.

За способом прототипом дигідрофосфати дигідрати складу $Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 1,0$) не можуть бути одержані.

Таблиця 5

Каталізатор реакції дегідратації трет- бутанолу	Поверхня каталізатору, м ² /г	Температура, °C		Ступінь перетворення, %		Селективність, %
		активації каталізатора	дослідів	по жидкому продукту	по газообразному продукту	
Mn _{0.67} Zn _{0.33} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	0.21	150	100	100.0	99.7	100.0
	L 0.21	150	90	99.3	98.6	100.0
	0.21	150	80	98.5	97.9	100.0
	0.29	300	100	100.0	98.3	100.0
Mn _{0.50} Zn _{0.50} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	0.26	150	100	100.0	99.1	100.0
	0.26	150	90	97.7	96.8	100.0
	0.26	150	80	92.6	91.7	100.0
	0.28	300	100	100.0	99.4	100.0
Mn _{0.33} Zn _{0.67} (H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	0.30	150	100	100.0	99.0	100.0
	0.30	150	90	100.0	99.7	100.0
	0.30	150	80	97.0	96.2	100.0
	0.32	300	100	100.0	100.0	100.0
H ₃ PO ₄ /SiO ₂ ^{***}	-	150	100	100.0	-	100.0
H ₃ PO ₄ /SiO ₂	-	300	100	52.0	-	100.0