

541  
P83

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С.М. КИРОВА

На правах рукописи

РУДЫЙ Игорь Викторович

УДК 541.486:546.185:46:41:712:732:47

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ  
МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ С МАРГАНЦЕМ, КОБАЛЬТОМ, ЦИНКОМ

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Минск - 1989

Работа выполнена на кафедре неорганической и аналитической химии Украинской сельскохозяйственной академии

Научные руководители:	доктор технических наук Щегров Л.Н. кандидат химических наук Антращева Н.М.
Официальные оппоненты:	доктор химических наук Яглов В.Н. кандидат химических наук Волков А.И.
Ведущая организация:	институт химических наук АН Каз ССР

Защита состоится 20 декабря 1989 года в 14 часов на заседании Специализированного Совета К 056.01.04 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им. С.М. Кирова (220630 Минск, ул. Свердлова, 13<sup>а</sup>)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им. С.М. Кирова

Автореферат разослан 16 ноября 1989 г.

Ученый секретарь Специализированного  
Совета кандидат технических наук *Валерия* С.А. Гайлевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Двойные средние фосфаты двухвалентных металлов в настоящее время используются в качестве основы для приготовления люминесцентных составов. Известному способу синтеза двойных фосфатов, состоящему в высокотемпературном взаимодействии оксидов /гидроксидов, карбонатов/ двухвалентных металлов с фосфатами аммония, присущ ряд недостатков, таких как невысокая степень чистоты получаемых продуктов, сложность аппаратного оформления, длительность процесса и другие. В связи с этим, актуальным является изучение второго принципиально возможного пути синтеза двойных фосфатов, который заключается в непосредственном осаждении двойных гидратированных фосфатов и их последующей термообработке. Однако возможность и условия синтеза двойных гидратированных фосфатов двухвалентных металлов изучены крайне недостаточно.

В настоящее время по программе химизации сельского хозяйства ведутся работы, направленные на совершенствование существующих и создание новых высокоэффективных минеральных удобрений. Внедряются различные способы введения микроэлементов в фосфорные удобрения: в кислоты, идущие на переработку фосфатного сырья, в пульпу и др. Поэтому актуальным является вопрос о взаимодействии микроэлементов / Mn, Co, Zn, Cu / и макроэлементов / P, Ca, Mg / в составе комплексных удобрений. Двойные средние гидратированные фосфаты, которые могут явиться продуктами такого взаимодействия, представляют, таким образом, интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Данная работа является составной частью исследований, проводимых в Украинской сельскохозяйственной академии по проблеме 2.31.1.4 "Создание новых видов и форм минеральных удобрений и медиантов", включенной в Координационный план важнейших работ АН СССР по направлению "Химизация сельского хозяйства". Работа выполнена согласно комплексной программе исследований факультета агрохимии и почвоведения по теме "Разработать новые формы минеральных удобрений, рострегулирующих веществ и способов их использования" /номер государственной регистрации 130212 от 01.86/.

Цель работы. Исследование возможности и условий образования двойных средних гидратированных фосфатов магния /кальция/ и переходных металлов-марганца, кобальта, меди, цинка; изучение их физико-химических свойств и возможности практического применения.



Научная новизна. Впервые определены условия получения и синтезированы двойные средние гидратированные фосфаты переменного состава, общими формулами которых являются  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , где  $0 < x \leq 1$ .

Методом остаточных концентраций проведено систематическое исследование условий их получения, определено влияние pH осаждения, исходного соотношения катионов и температуры на область получения и состав двойных фосфатов.

Раскрыта последовательность химических превращений, происходящих при образовании двойного фосфата цинка-кальция в кислой среде.

Установлена кристаллохимическая природа синтезированных двойных фосфатов.

Изучена растворимость гидратированных средних фосфатов  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , где  $0 \leq x \leq 1$ , а также  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  и  $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ; определены значения их произведения растворимости. На основании этих данных рассчитаны термодинамические функции растворения и образования индивидуальных и двойных фосфатов.

Исследованы термические превращения выделенных двойных фосфатов и установлен фазовый состав продуктов нагрева исходных кристаллогидратов до  $1000^\circ C$ . Установлены общие закономерности термической дегидратации двойных средних магнийсодержащих фосфатов.

Практическая значимость. Полученные сведения о составе и свойствах гидратированных двойных средних фосфатов марганца-магния, кобальта-магния, цинка-магния и цинка-кальция позволяют предложить научно-обоснованные способы получения этих соединений, а также безводных двойных фосфатов.

Установлена доступность для растений и животных всех элементов, входящих в состав синтезированных солей. Показано, что двойные средние гидратированные фосфаты могут быть использованы в качестве микроэлементсодержащих удобрений пролонгированного действия и минеральных кормовых добавок. По питательной ценности двойные фосфаты превосходят используемые в настоящее время аналоги.

Показана возможность использования двойных средних фосфатов в качестве катализаторов реакции окисления метана. Важным преимуществом двойных фосфатов является зависимость пути реакции /полное или мягкое окисление/ от соотношения катионов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены на XXV Международной конференции по координационной химии /Наньянг, 1987 г./, на УП Международном конгрессе "Химия в сельском хозяйстве" /Братислава, 1987 г./, на Всесоюзном совещании " Развитие фосфорной промышленности в XII пятилетке" /Чимкент, 1986/, на Всесоюзной конференции по фосфатам "Фосфаты-87" /Ташкент, 1987 г./, на XIУ Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений /Львов, 1988 г./, на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Украинской сельскохозяйственной академии в 1986 и 1987 годах.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 статей, 6 тезисов докладов, получено два положительных решения ВНИИПЭ на выдачу авторского свидетельства на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей обсуждение полученных результатов, выводов, списка использованной литературы из 197 наименований, приложения, в которое входят акты, подтверждающие возможность практического использования синтезированных двойных фосфатов. Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста и содержит 40 таблиц и 50 рисунков.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы. В обзоре литературы рассмотрены основные способы синтеза индивидуальных гидратированных средних фосфатов двухвалентных металлов, а также различные подходы исследователей к изучению процесса синтеза. Рассмотрены способы синтеза безводных средних фосфатов двухвалентных металлов, при этом особое внимание уделено термообработке кристаллогидратов и влиянию природы катиона и состояния воды на процесс термоллиза.

Анализ литературных данных показал, что двойные фосфаты по кристаллохимической природе могут быть либо двойными солями, либо твердыми растворами замещения. Обсуждаются работы, посвященные прогнозированию образования двойных солей и твердых растворов.

На основании критического обзора литературы установлено, что закономерности образования гидратированных двойных средних фосфатов и их физико-химические свойства изучены крайне недостаточно. Сведения о кристаллогидратах двойных средних фосфатов магния

/кальция/ и марганца/кобальта, цинка, меди/ в литературе отсутствуют.

Методика эксперимента. Исследование возможности и условий образования двойных гидратированных средних фосфатов проводили двумя методами. Первый, специально разработанный для этих целей метод, состоял в исследовании систем  $MeCl_2 - MCl_2 - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$ ,  $MeCl_2 - MCl_2 - Na_2HPO_4 - H_2O$ ,  $MeCl_2 - MCl_2 - Na_3PO_4 - Na_2HPO_4 - H_2O$ , где  $Me - Mg, Ca$ ,  $M - Mn, Co, Zn$  по квазибинарным сечениям, отвечающим соотношению  $n = P / (Me + M) = 0,67$ . Суммарная исходная концентрация осаждающихся катионов при этом в каждой серии опытов оставалась постоянной и не превышала 0,1 моль/л. Второй метод заключался в проведении синтеза при фиксированном значении pH. В обоих случаях соотношение между осаждающимися катионами варьировали в широких пределах.

Состав твердых фаз устанавливали химическим анализом на фосфор, магний, кальций, марганец, кобальт, медь, цинк, воду и аммиак, используя для этого известные, а также специально разработанные в настоящей работе методики. В маточных растворах определяли pH и остаточные концентрации фосфора и осаждающихся катионов; в отдельных случаях определяли электропроводность.

Для исследования синтезированных соединений использовали следующие методы анализа и приборы:

- рентгенофазовый анализ проводили на диффрактометрах ДРОН-0,5; и ДРОН-1 /  $CuK_{\alpha}$ ,  $FeK_{\alpha}$ /. Прецизионные измерения параметров элементарной ячейки проводили на приборе ДРОН-3М /  $FeK_{\alpha}$  /;

- ИК спектры поглощения записывали в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  с помощью спектрофотометра SPECORD-75 IR ;

- ЯМР спектры на ядрах  $^{31}P$  записывали с помощью спектрометра СХР-200 на частоте 81 МГц;

- кристаллооптический анализ проводили с помощью микроскопа МИН-8 иммерсионным методом;

- термический анализ проводили с использованием дериватора графа Q-1500 Д в условиях динамического нагрева;

- определение анионного состава продуктов дегидратации проводили методом количественной бумажной хроматографии.

Математическую обработку полученных результатов проводили с помощью ЭВМ ЕС 1020 /расчет индексов и параметров элементарной ячейки, расчет планированного эксперимента/ и программируемого микрокалькулятора МК-61 /вычисление концентрации  $[PO_4^{3-}]$  при

определении ПР/.

Исследование возможности и условий получения двойных средних гидратированных фосфатов магния /кальция/ и марганца /кобальта, меди, цинка/. При исследовании возможности и условий образования двойных средних гидратированных фосфатов магния /кальция/ и марганца /кобальта, меди, цинка/ в качестве основного метода использовали метод остаточных концентраций. Установлено, что системы, содержащие в качестве осадителя гидрофосфаты натрия или аммония можно описать тремя типами диаграмм остаточных концентраций, которые представлены на рис. Сравнением результатов анализов маточных растворов и твердых фаз показано, что по расположению кривых остаточных концентраций на диаграмме можно уверенно судить о составе твердых фаз исследуемой системы. Как следует из рис., все диаграммы характеризуются наличием точки перегиба /р/ на кривых  $C_{\text{ост}}$ . Левее точки р остаточные концентрации фосфора уменьшаются, что свидетельствует об осаждении смеси кислого и среднего фосфатов. Правее этой точки  $C_{\text{р}}^{\text{ост}}$  приблизительно сохраняет свое значение, что обусловлено присутствием в осадке одной фазы среднего фосфата. Если в системе не осаждается двойной фосфат, то начальные  $C^0$  / и остаточные  $C^{\text{ост}}$  / концентрации одного из катионов правее точки перегиба совпадают, а отрезок кривой остаточных концентраций другого катиона /переходного металла/ параллелен линии его начальных концентраций. Это свидетельствует о том, что при содержании катионов переходного металла в исходном растворе более р мол% в системе осаждается индивидуальный средний фосфат переходного металла. Данным типом диаграмм остаточных концентраций характеризуются системы с кальцием  $\text{CaCl}_2 - \text{MnCl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  /р=60 мол%, 25°С/;  $\text{CaCl}_2 - \text{CoCl}_2 - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  /р=50 мол%, 25°С/.

Для диаграмм систем, включающих двойной фосфат переменного состава характерно несовпадение кривых  $C_{\text{M}}^0$  и  $C_{\text{M}}^{\text{ост}}$ . Двойной фосфат  $\text{O}$  осаждается в интервале составов  $\text{MCl}_2 > \text{р}$ , при этом разность  $C_{\text{M}} - C_{\text{M}}^{\text{ост}}$  монотонно уменьшается, свидетельствуя об уменьшении содержания магния в составе двойного фосфата; отрезки кривых  $C_{\text{M}}^{\text{ост}}$  и  $C_{\text{M}}^0$  непараллельны. Этим типом диаграмм характеризуются, в частности, системы с магнием  $\text{MgCl}_2 - \text{CoCl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  /р= 40 моль%, 75°С/;  $\text{MgCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  /р= 40 моль% 25 и 75°С/.

Диаграммы систем, включающих двойной фосфат постоянного состава характеризуются наличием на кривых  $C^{\text{ост}}$  еще двух перегибов правее точки р. Двойной фосфат присутствует в осадке в качестве единствен-

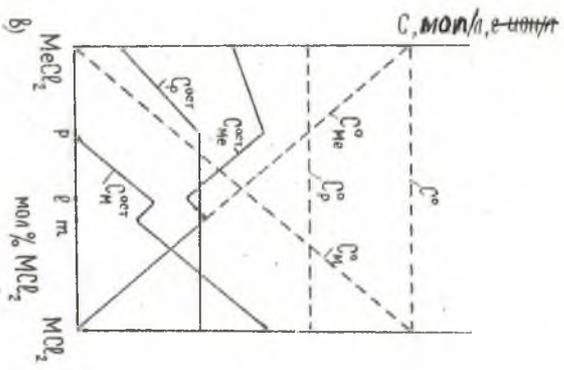
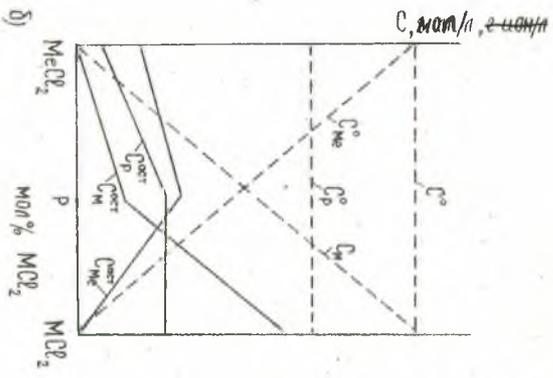
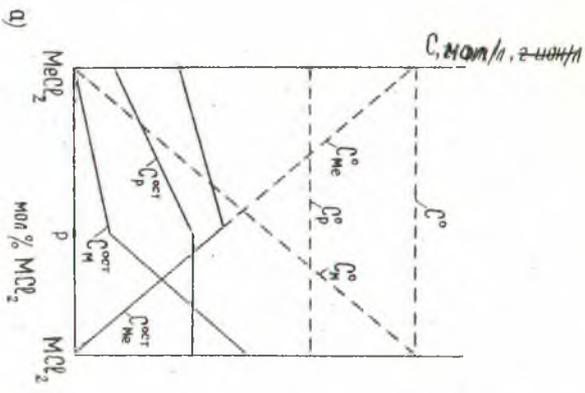


Рис. Диаграммы остаточных концентраций систем а/ не содержащих двойного фосфата; б/ содержащих двойной средней фосфат переменного состава; в/ содержащих двойной средней фосфат постоянного состава

ной кристаллической фазы в области составов  $p < MCl_2 < l$ . При содержании переходного металла в исходном растворе  $l < MCl_2 < m$  осадок представлен механической смесью двойного фосфата и индивидуального среднего фосфата переходного металла. Совпадение кривых  $C_M^0$  и  $C_M^O$  в области составов  $MCl_2 > m$  свидетельствует о присутствии в осадке индивидуального среднего фосфата переходного металла. Данное расположение кривых остаточных концентраций имеет место на диаграмме системы  $CaCl_2 - ZnCl_2 - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O / p = 33, l = 50, m = 60$  мол%, 25; 75 °С/.

При использовании в качестве осадителя смесей  $Na_2HPO_4$  и  $Na_3PO_4$  и особенно индивидуального  $Na_3PO_4$  в системе значительно возрастает pH, растворимость осадков уменьшается и метод остаточных концентраций не может быть применен. Анализом твердых фаз систем установлено, что при использовании менее кислого осадителя область образования двойных фосфатов уменьшается, а содержание магния в двойных фосфатах переменного состава увеличивается и достигает максимума. Таблица I иллюстрирует эту закономерность на примере двойных фосфатов цинка - магния.

Состав впервые синтезированных двойных фосфатов соответствует формулам  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , где  $0 < x < 1$ . Синтезированный двойной фосфат постоянного химического состава  $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  известен в литературе. При исследовании осаждения ионов кальция и цинка гидрофосфатом аммония и натрия в настоящей работе установлено, что образование  $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в кислой среде происходит при взаимодействии первоначально осаждающегося  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  с катионами кальция по схеме:  $Zn^{2+} + Ca^{2+} + Na_2HPO_4 + Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + Ca^{2+} + H^+ + 2Na^+ \rightarrow Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O + Zn^{2+} + H^+ + 2Na^+ + 2H_2O$

Повышение температуры значительно ускоряет этот процесс. Так, продолжительность синтеза  $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  при 25°С составляет 4 суток, а при 75°С осаждение завершается за 30 мин /при  $C_{Ca}^0 = 0,025$  г-ион/л, pH 3,6-4,0/.

С целью сокращения продолжительности синтеза и получения двойных магнийсодержащих фосфатов в крупнокристаллическом виде разработан метод гомогенного осаждения. Метод включает следующие стадии:

1. параллельное сливание при 20°С стехиометрических количеств насыщенных растворов  $MgCl_2$  и  $Na_3PO_4$ ; при этом образуется суспензия  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ ;

2. понижение pH суспензии соляной кислотой;

Влияние природн осадителя на состав и область осадения двойных фосфатов  
ЦИНКА-МАГНЕ

K=Zn/Mg : осад- : деня	Химический состав			Фазовый состав		
	P, %	Mg, %	Zn, %	n <sub>1</sub>	K <sub>1</sub>	
0,33	4,47	15,82	8,8	19,2	0,78	0,81
0,50	4,34	15,78	5,9	30,4	0,72	1,93
0,67	4,15	14,13	2,9	36,0	0,68	4,59
1,00	2,75	13,70	1,5	38,8	0,67	9,30
3,00	2,86	14,17	0,8	52,4	0,67	19,00
5,00	2,53	14,08	0,5	42,9	0,67	30,30
						Осадитель Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
						MgHPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O + Zn <sub>2,46</sub> Mg <sub>0,54</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Zn <sub>2,46</sub> Mg <sub>0,54</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Zn <sub>2,71</sub> Mg <sub>0,29</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Zn <sub>2,85</sub> Mg <sub>0,15</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Zn <sub>2,90</sub> Mg <sub>0,10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Осадитель Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> : Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = 1:1
0,50	5,92	15,60	9,9	20,6	0,70	0,77
0,67	5,90	15,88	8,1	26,1	0,68	1,26
1,00	5,85	14,97	5,9	31,9	0,67	2,00
2,00	5,92	14,30	3,3	36,3	0,67	4,04
3,00	3,75	13,87	1,0	41,0	0,67	14,65
5,00	3,30	13,75	0,9	41,1	0,66	16,60
						Осадитель Mg <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
						MgHPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O + Zn <sub>2</sub> Mg(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Zn <sub>2</sub> Mg(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Zn <sub>2,40</sub> Mg <sub>0,60</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Zn <sub>2,81</sub> Mg <sub>0,19</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Zn <sub>2,83</sub> Mg <sub>0,17</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Осадитель Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O + Zn <sub>2</sub> Mg(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
0,67	9,00	14,71	10,4	19,0	0,66	0,68
1,00	8,80	14,81	8,8	23,6	0,67	1,00
2,00	8,61	15,00	5,9	31,8	0,67	2,01
3,00	8,43	14,81	4,1	34,7	0,66	3,10
5,00	8,22	14,22	2,7	37,5	0,67	5,10
						Zn <sub>2</sub> Mg(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Zn <sub>2,27</sub> Mg <sub>0,73</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
						Zn <sub>2,51</sub> Mg <sub>0,49</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O

3. добавление раствора  $MnCl_2 / CoCl_2, ZnCl_2 /$

4. перемешивание полученной суспензии при комнатной или повышенной температуре не более 30 мин; при этом происходит полное растворение  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$  и образуется кристаллический двойной фосфат марганца-магния, /кобальта-магния, цинка-магния/.

5. фильтрация, промывка и сушка осадка.

Подробно исследовано получение этим методом двойных фосфатов кобальта-магния, так как синтез этих солей путем одновременного осаждения ионов  $Co^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  отличается большой продолжительностью /5-7 суток/. Исследование, проведенное с использованием метода математического планирования эксперимента позволило получить следующие адекватные регрессионные уравнения:

$$\begin{aligned} y_1 &= 2,39 - 0,525X_1 - 2,196X_2 - 0,392X_3 - 0,181X_1X_2 - 0,181X_2X_3 - \\ &\quad - 0,363X_1^2 - 0,803X_2^2 - 0,195X_3^2 \quad /1/ \\ y_2 &= 76,38 - 6,09X_1 - 10,48X_2 - 1,71X_3 - 1,12X_1X_2 - 1,682X_1^2 - \\ &\quad - 2,848X_2^2 - 2,59X_3^2 \quad /2/ \end{aligned}$$

где  $y_1$  - атомное соотношение  $Co/Mg$  в осадке;

$y_2$  - выход осадка по фосфору, %;

$X_1$  - кодированное значение pH осаждения;

$X_2$  - кодированное значение соотношения  $K = Co/Mg$  в исходных растворах;

$X_3$  - кодированное значение температуры осаждения;

Условия кодирования следующие:

$$X_1 = \frac{x_1 - 7,5}{0,5} \quad X_2 = \frac{x_2 - 0,75}{0,25} \quad X_3 = \frac{x_3 - 50}{25}$$

На основании полученных уравнений рассчитаны область образования и выход двойных фосфатов кобальта-магния в зависимости от значимых факторов процесса-исходного соотношения  $Co/Mg$ , pH и температуры.

Природа синтезированных двойных фосфатов. С привлечением физико-химических методов анализа в работе показано, что впервые синтезированные двойные фосфаты переменного состава с общими формулами  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $0 < x < 1$  представляют собой ограниченные ряды твердых растворов замещения на основе структуры фосфатов переходных металлов и образуются в результате изоморфного замещения части катионов переходного металла на магний. Плотность, показатели преломления, максимумы ИК-поглощения молекул кристаллогидратной воды, а также параметры элементарной ячейки двойных фосфатов находятся в линейной

зависимости от содержания в них магния. Кристаллохимические характеристики двойных фосфатов представлены в табл. 2

Таблица 2

Кристаллохимические характеристики синтезированных фосфатов

Соединение	Сингония	Z	Параметры ячейки				
			a, нм	b, нм	c, нм	β, град	V, нм <sup>3</sup>
Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	ромб.	4	0,9532	1,0085	0,8702	-	0,8365
Mn <sub>2,5</sub> Mg <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	ромб.	4	0,9527	1,0041	0,8698	-	0,8321
Mn <sub>2</sub> Mg(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	ромб.	4	0,9520	0,9995	0,8692	-	0,8271
Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	монокл.	2	1,0061	1,3309	0,4689	104,97	0,6065
Co <sub>2,5</sub> Mg <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	монокл.	2	1,0057	1,3335	0,4686	105,00	0,6065
Co <sub>2</sub> Mg(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	монокл.	2	1,0055	1,3346	0,4682	105,05	0,6067
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	ромб.	4	1,0620	1,8425	0,5032	-	0,9846
Zn <sub>2,5</sub> Mg <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	ромб.	4	1,0610	1,8365	0,5026	-	0,9793
Zn <sub>2</sub> Mg(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	ромб.	4	1,0600	1,8356	0,5023	-	0,9773

Граничность образования синтезированных двойных фосфатов объяснена на основании литературных данных, свидетельствующих о существовании неэквивалентных положений катионов в структурах кристаллогидратов фосфатов марганца, кобальта и цинка.

Растворимость и термодинамические свойства. Растворимость двойных фосфатов изучали в сериях специальных опытов при 25 и 50 °С.

Произведение растворимости /ПР/ находили экстраполяцией произведения концентраций /ПК/ на нулевую ионную силу растворов. ПК вычисляли по следующим формулам:

$$ПК = [Me^{2+} + M^{2+}]^3 [PO_4]^{2} \quad /3/$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_1 K_2 K_3 C_p}{K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 [H^+]^2 + [H^+]^3} \quad /4/$$

$$-\log K_1 = 799,31/T + 0,013486T - 4,9535 \quad /5/$$

$$-\log K_2 = 2073/T + 0,020912T - 5,9884 \quad /6/$$

$$[H^+] = 10^{-pH} / f_{H^+} \quad /7/$$

$$-\log f_{H^+} = 0,5 \sqrt{I} / (1 + 2,9 \sqrt{I}) \quad /8/$$

$$I = 0,5 \sum z_i^2 C_i \quad /9/$$

где :  $f_{H^+}$  - коэффициент активности иона;  
 $I$  - ионная сила раствора;

$K_1, K_2, K_3$  - константы диссоциации фосфорной кислоты;

$C_p$  - общая аналитическая концентрация фосфора в растворе.

Расчет термодинамических функций растворения и образования проводили по формулам:

$$\Delta G_p^\circ = -2,303R T \lg \Pi D \quad /10/$$

$$\Delta S_p^\circ = \frac{\Delta H_p^\circ - \Delta G_p^\circ}{T_1} \quad /11/$$

$$\Delta H_p^\circ = \frac{2,303(R T_1 \lg \Pi D_1 - R T_2 \lg \Pi D_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad /12/$$

$$\Delta H_f^\circ [Me_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot nH_2O] = (3-x) \Delta H_f^\circ \{Me^{2+}\} + x \Delta H_f^\circ \{Mg^{2+}\} + 2 \Delta H_f^\circ \{PO_4^{3-}\} + n \Delta H_f^\circ \{H_2O\} - \Delta H_p^\circ \quad /13/$$

$$\Delta G_f^\circ [Me_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot nH_2O] = (3-x) \Delta G_f^\circ \{Me^{2+}\} + x \Delta G_f^\circ \{Mg^{2+}\} + 2 \Delta G_f^\circ \{PO_4^{3-}\} + n \Delta G_f^\circ \{H_2O\} - \Delta G_p^\circ \quad /14/$$

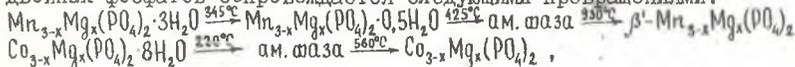
$$S^\circ [Me_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot nH_2O] = (3-x) S^\circ \{Me^{2+}\} + x S^\circ \{Mg^{2+}\} + 2 S^\circ \{PO_4^{3-}\} + n S^\circ \{H_2O\} - \Delta S_p^\circ \quad /15/$$

Полученные данные представлены в табл.3 и позволяют сделать следующие обобщения:

1. растворимость двойных магнийсодержащих фосфатов увеличивается с ростом содержания магния;

2. образование двойных фосфатов переходных металлов и магния происходит вследствие энергетического выигрыша, обусловленного уменьшением энтальпии образования двойного фосфата по сравнению с энтальпией образования индивидуального фосфата соответствующего переходного металла.

Термические превращения. Комплексным дериватографическим исследованием с использованием ИК-спектроскопии, рентгенографии и бумажной хроматографии установлено, что нагревание синтезированных двойных фосфатов сопровождается следующими превращениями:



где  $0 < x \leq 1$ .

Промежуточные продукты дегидратации двойных фосфатов марганца-магния и кобальта-магния /аморфная фаза/ имеют сложный химический состав и, наряду с монофосфатом, включают до 4% дифосфата /фосфаты марганца-магния / и до 6% ди- и трифосфата /фосфаты кобальта-магния/. Двойные фосфаты цинка-магния и цинка-кальция дегидратируются с образованием кристаллических промежуточных продуктов.

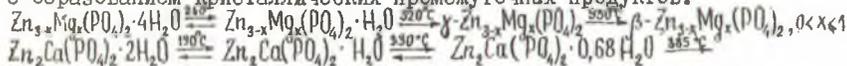
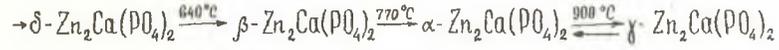


Таблица 3  
Термодинамические характеристики растворения и образования индивидуальных  
и двойных гидратированных средних фосфатов

Соединение	: ПР 298	: ПР 323	$\Delta G_p^\circ$		$\Delta H_p^\circ$		$\Delta S_p^\circ$		$\Delta G_{f,298}^\circ$		$\Delta G_{f,323}^\circ$		$S^\circ$
			: КДЖ/МОЛЬ	: ККЕ/МОЛЬ	: КДЖ/МОЛЬ	: ККЕ/МОЛЬ	: КДЖ/МОЛЬ	: ККЕ/МОЛЬ	: КДЖ/МОЛЬ	: ККЕ/МОЛЬ	: КДЖ/МОЛЬ	: ККЕ/МОЛЬ	
$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	5,6 · 10 <sup>-33</sup>	2,5 · 10 <sup>-35</sup>	-172	183,7	-1198	-3690	-3614	778					
$Mn_{2,5}Mg_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	4,0 · 10 <sup>-32</sup>	1,6 · 10 <sup>-34</sup>	-176	178,8	-1188	-4010	-3720	729					
$Mn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	9,0 · 10 <sup>-31</sup>	3,2 · 10 <sup>-33</sup>	-180	171,1	-1178	-4129	-3824	682					
$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	5,0 · 10 <sup>-35</sup>	1,0 · 10 <sup>-37</sup>	-198	195,4	-1321	-4800	-4275	1105					
$Co_{2,5}Mg_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	9,3 · 10 <sup>-34</sup>	1,5 · 10 <sup>-36</sup>	-205	188,1	-1318	-5003	-4468	1088					
$Co_2Mg(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	7,0 · 10 <sup>-33</sup>	1,0 · 10 <sup>-35</sup>	-209	183,1	-1316	-5198	-4664	1072					
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	2,0 · 10 <sup>-35</sup>	3,0 · 10 <sup>-37</sup>	-132	197,6	-1104	-4016	-3612	608					
$Zn_{2,5}Mg_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	1,2 · 10 <sup>-33</sup>	1,6 · 10 <sup>-35</sup>	-140	187,4	-1099	-4165	-3756	589					
$Zn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	3,2 · 10 <sup>-29</sup>	3,2 · 10 <sup>-31</sup>	-147	162,3	-1037	-4314	-3885	514					
$Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	6,3 · 10 <sup>-35</sup>	5,6 · 10 <sup>-37</sup>	-151	194,8	-1160	-2965	-3545	582					



Определяющим фактором дегидратации двойных фосфатов переменного состава является исходная кристаллическая структура, поэтому их дегидратация в основном протекает по механизму, характерному для индивидуальных фосфатов переходных металлов, на основе которых образуются двойные фосфаты. Замещение части катионов переходных металлов на магний приводит к дифференциации связей кристаллогидратной воды, в результате термическая устойчивость двойных фосфатов понижается. Наиболее существенно отличие в термическом поведении индивидуальных и двойных фосфатов проявляется на заключительном этапе дегидратации и состоит в увеличении температурного интервала существования аморфной фазы /фосфаты марганца-магния/ и полиморфных превращениях безводных солей /фосфаты марганца-магния и цинка-магния/.

Возможные области применения двойных фосфатов. В настоящей работе изучена возможность использования синтезированных двойных фосфатов в качестве микроэлементсодержащих удобрений и кормовых добавок, а также катализаторов окисления метана.

Установлено, что водная растворимость синтезированных солей не превышает 1%, а растворимость в стандартных агрохимических растворах лимонной кислоты и цитрата аммония составляет 100%. Подобное сочетание водорастворимых и усвояемых форм питательных элементов растений свидетельствует о возможности эффективного использования двойных средних гидратированных фосфатов в качестве удобрений пролонгированного срока действия. Удобрительную ценность синтезированных солей изучали на примере двойных фосфатов цинка-магния и цинка-кальция в вегетационных опытах с кукурузой, высаженной как в песчаную культуру, так и в серую оподзоленную легкосуглинистую почву\*. Результаты исследований показали, что доступность для растений питательных элементов двойных фосфатов выше, чем у механической смеси индивидуальных фосфатов, а также используемой в настоящее время механической смеси преципитата и сульфата цинка. Положительный эффект заключается в увеличении до 20% надземной массы растений и в увеличении содержания в растениях фосфора и цинка

\*Данная часть работы выполнена на кафедре агрохимии Украинской сельскохозяйственной академии под руководством заведующего кафедрой, доктора сельскохозяйственных наук, профессора А.П.Лисова.

/до 12%/.

Испытание двойных фосфатов в качестве минеральной кормовой добавки проводили на двух группах молочных коров по 10 голов в каждой в зимний и летний периоды<sup>\*</sup>. В качестве объекта исследований выбран двойной фосфат кобальта-магния, действие которого сравнивали с действием сернокислых солей кобальта и магния, применяемых в настоящее время. Согласно полученным результатам количество молока, полученного от животных опытной группы на 12% превысило контрольное количество в зимний период и на 22% - в летний. За всю продолжительность опыта увеличение количества надоев молока при использовании двойного фосфата составило 18%. Качество молока коров, получавших двойной фосфат не уступает качеству молока коров контрольной группы, а по некоторым показателям превосходит его. Так, в зависимости от сезона года содержание белка увеличивается на 0,07-0,3 абс.%, жира - на 0,12-0,21 абс.%, сахара - на 0,19-0,24 абс.%.  

---

Каталитические свойства изучены на примере пяти членов ряда  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $0 < x \leq 1$  в реакциях полного и мягкого окисления метана. Согласно результатам экспериментов, при увеличении в двойных фосфатах магния, их удельная поверхность и удельная кислотность уменьшаются. Последнее приводит к снижению селективности катализатора по формальдегиду и увеличению селективности по оксиду углерода. Наибольшая степень превращения метана обеспечивается на образцах с большим содержанием магния. Полученные результаты позволяют рассматривать двойные средние фосфаты кобальта-магния в качестве возможных катализаторов реакции глубокого окисления метана<sup>\*\*</sup>.

Результаты опытов по определению возможности практического применения синтезированных двойных фосфатов подтверждены соответствующими актами испытаний.

---

<sup>\*</sup> Испытания проведены под руководством кандидата сельскохозяйственных наук, доцента кафедры кормления сельскохозяйственных животных Украинской сельскохозяйственной академии В.И.Хрипуна.

<sup>\*\*</sup> Изучение каталитических свойств проведено на кафедре физической и коллоидной химии Ужгородского государственного университета под руководством кандидата химических наук, доцента К.Ю.Секереш.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые определены условия получения и синтезированы двойные средние гидратированные фосфаты переменного состава, общими формулами которых являются:  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , где  $0 < x \leq 1$ .

2. Показано, что двойные средние гидратированные фосфаты марганца-магния, кобальта-магния и цинка-магния представляют собой твердые растворы на основе  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  и образуются в результате частичного замещения катионов переходных металлов на магний. Существование предела в изоморфном замещении объяснено на основании структурных данных.

3. Разработан метод гомогенного осаждения двойных гидратированных магниесодержащих фосфатов, позволяющий значительно интенсифицировать процесс получения этих соединений.

Исследован процесс получения двойного фосфата  $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в кислой среде и показано, что образование этой соли протекает также по механизму гомогенного осаждения.

4. Изучена растворимость гидратированных средних фосфатов  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , где  $0 \leq x \leq 1$ , а также  $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ .

Уточнены значения ПР индивидуальных фосфатов  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  и впервые рассчитаны ПР двойных фосфатов марганца-магния, кобальта-магния, цинка-магния, цинка-кальция.

На основании данных по растворимости рассчитаны термодинамические функции растворения и образования индивидуальных и двойных фосфатов. Показано, в частности, что с термодинамической точки зрения образование двойных фосфатов более выгодно, чем индивидуальных; выигрыш в энергии обусловлен энтальпийным фактором.

5. Исследованы термические превращения синтезированных двойных фосфатов, протекающие при их нагревании до  $1000^\circ C$ . Установлено, что при увеличении степени замещения переходного металла на магний энергия связи кристаллогидратной воды, обусловленная координационным связыванием атома кислорода и водородной связью, уменьшается. Следствием этого является снижение термической устойчивости двойных фосфатов. Отмечено, что присутствие второго катиона /магния/ в составе фосфата отражается на структуре безводных продуктов дегидратации.

6. Установлена доступность растениям фосфора, магния и переходных металлов, входящих в состав двойных фосфатов. Показана эффективность использования синтезированных соединений в качестве микроэлементсодержащих удобрений пролонгированного действия.

7. Показана возможность применения синтезированных двойных фосфатов в качестве минеральной кормовой добавки.

8. Изучены каталитические свойства двойных фосфатов кобальта-магния в реакциях полного и мягкого окисления метана. Показано, что они могут использоваться как катализаторы глубокого окисления метана.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Л.Н.Щегров, Антрапцева Н.М., Рудый И.В. Получение двойных фосфатов кальция-цинка // Развитие фосфорной промышленности в XII пятилетке. Тезисы докл. Всесоюз. совещания. Чимкент. -1986. - С.39-40.

2. Antraptseva N.M., Shchegrov L.N., Rudyi I.V. Synthesis and structure aquacomplexes of double secondary zinccontained phosphates. // Abstracts of papers of XXV International conference on coordination chemistry. Nanjing, China. -1987. -P.796

3. Shchegrov L.N., Antraptseva N.M., Rudyi I.V. Double zinc-containing phosphates as mineral fertilizers with extended effect. // VII Kongres Chemia v polnohospodarstve. Bratislava. CSSR. -1987. -P.70

4. Рудый И.В., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Условия получения твердых растворов на основе орторомбического гопейта // Всесоюз. конференция "Фосфаты-87". Тезисы докл. Ташкент. - 1987. - С.263.

5. Антрапцева Н.М., Рудый И.В. Химизм образования двойного фосфата  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . // Там же. - С.270.

6. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Рудый И.В. Исследование взаимодействия смеси растворов хлоридов кальция и кобальта с гидрофосфатом аммония // Журн.неорган.химии. - 1987. - 32, № 10. - С. 2537-2540.

7. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Рудый И.В. Взаимодействие ионов кальция и цинка с гидрофосфатом аммония в водных растворах // Журн.неорган.химии. - 1987. - 32, № 11. - С.2838-2842.

8. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Рудый И.В., Костенко А.С. Термические превращения  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . // Журн. неорган. химии. - 1988. - 33, № 2. - С. 360-364.

9. Антрапцева Н.М., Рудый И.В., Щегров Л.Н. О взаимодействии

растворов хлорида кобальта и гидрофосфата аммония//Укр.хим.журн.-1988.-54.№3.-С.250-252.

10. Рудый И.В., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. О составе и условиях получения двойных средних гидратированных фосфатов кобальта-магния//Журн.неорганической химии.-1988.-33.№5.-С.1334-1338.

11. Рудый И.В., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Разработка способа получения средних фосфатов кобальта-магния//XIV Всесоюз.науч.-техн. конференция по технологии неорганических веществ и мин. удобрений. Тезисы докл. Львов.- 1988.-С.197.

12. Положит. решение по заявке №4303577/31-26 /11692/ "Двойные средние фосфаты цинка-магния и способ их получения"/Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Рудый И.В., Лисовал А.П., Правилон Н.В.

13. Рудый И.В., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Антишко А.Н. Рентгенографическое исследование октагидратов двойных средних фосфатов кобальта и магния//Журн. неорганической химии.-1989.-34.№3.-С.800-802.

14. Рудый И.В., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Синтез двойных средних гидратированных монофосфатов цинка-магния.// Изв. АН СССР сер. Неорганические материалы.-25,№5.-1989.-С.830-833.

15. Положит. решение по заявке №4422199/31-26 (071444) Двойной гидратированный средний фосфат кобальта-магния и способ его получения"/Рудый И.В., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М.

16. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Рудый И.В. Термическая дегидратация октагидратов двойных фосфатов кобальта-магния.// Журн. неорганической химии.-1989.-34.№6.-С.1488-1491.

  
Подп. к печ. 1/14 89 БФ 19503. Формат 60x80 Бумага писем.  
Печ. офс. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,66. Тираж 100.  
Зак. 9-5008. Бесплатно.

Киевская книжная типография научной книги. Киев, Репина, 4.