

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ  
ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО

На правах рукопису

**АНТРАПЦЕВА Надія Михайлівна**

УДК 546.185.46'712'732'47:541.486:543.226

**СИНТЕЗ І ТЕРМОЛІЗ ПОДВІЙНИХ ГІДРАТОВАНИХ  
ФОСФАТІВ ДВОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ**

Спеціальність 02.00.01 - неорганічна хімія

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

дисертації на здобуття вченого ступеня  
доктора хімічних наук

КИЇВ - 1995

576

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії  
хімії Національного аграрного університету



00357733 (S)

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор  
Щегров Леонід Миколайович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
Костроміна Ніна Анатоліївна

доктор технічних наук, професор  
Астрелін Ігор Михайлович

доктор хімічних наук  
Перепелиця Олександр Петрович

Провідна організація: Київський університет ім. Тараса  
Шевченка, кафедра неорганічної хімії

Захист дисертації відбудеться "20" квітня 1995 р.  
о 10 годині на засіданні спеціалізованої ради Д 016.16.01  
при Інституті загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 252680,  
Київ-142, пр. Академіка Палладіна, 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ІЗНХ  
ім. В.І. Вернадського НАН України.

Автореферат розісланий "10" березня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради,  
кандидат хімічних наук

*Глушак* Т.С. Глушак

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Інтенсивний розвиток хімії і технології фосфорнокислих солей, які застосовуються в найрізноманітніших галузях науки і техніки, викликає необхідність розширення робіт з синтезу нових сполук, що мають конкретний комплекс фізико-хімічних і експлуатаційних характеристик. Однак питання хімії індивідуальних фосфатів в основному вивчені і можливості створення на їх основі нових матеріалів в значній мірі вичерпані. Перспективними в цьому плані є подвійні фосфати, які відрізняються різноманітністю складу, будови, властивостей. Більша частина досліджень подвійних фосфатів була присвячена безводним солям. Гідратовані подвійні фосфати дво-валентних металів вивчені зовсім недостатньо.

Одним з найбільш складних завдань, які пов'язані з рішенням питань синтезу гідратованих подвійних фосфатів, є прогнозування їх утворення. Актуальним у плані практичної реалізації синтезу подвійних фосфатів з керовано змінним складом і поліфункціональними властивостями є пізнання їх хімічної природи, закономірностей утворення і взаємозв'язку між умовами одержання, складом, структурою і властивостями.

Досить актуальним є також знання послідовності фізико-хімічних і структурних перетворень, які супроводжують зневоднення кристалогідратів подвійних фосфатів, оскільки саме таким способом найчастіше одержують різні композиційні матеріали. Контролювати склад продуктів термообробки, реально керувати їх властивостями, можливо лише в разі знання стану протонвмісних груп у вихідному гідраті і направлення перебудови водневих зв'язків у процесі термолізу.

Вивчення стану води є важливим не тільки з точки зору аналізу склад-структура-властивості та оцінки практичних можли-

востей подвійних фосфатів, але й в суто науковому плані. Механізм видалення води багато в чому обумовлює реалізацію і глибини протікання внутрішньомолекулярного гідролізу фосфатів - процесу, питання про природу якого далеко не завершене.

Вирішення вищезазначених питань склало основу нового наукового напрямку в хімії фосфатів - "Прогнозування утворення, керованого синтезу та термолізу подвійних гідратованих фосфатів двовалентних металів".

Мета роботи - 1) накопичення експериментальних даних з синтезу, властивостей і термолізу нових подвійних фосфатів двовалентних металів; 2) розробка фізико-хімічних основ прогнозування, спрямованого синтезу та термолізу нових неорганічних сполук - подвійних гідратованих і безводних фосфатів; 3) подальший розвиток теоретичних уявлень про термоліз фосфорнокислих солей, що ускладнений реакціями диспропорціювання, внутрішньомолекулярного гідролізу і аніонної конденсації; 4) встановлення кореляцій між структурою сполуки, характеристиками катіонів, складом і властивостями гідратованих подвійних фосфатів, між умовами термообробки кристалогідратів, складом і властивостями продуктів термолізу; 5) оцінка перспективних галузей практичного застосування синтезованих сполук.

Для цього вирішувались такі завдання:

1. Проаналізувати можливість проявлення ізоморфних замішень і утворення різних за хімічною природою подвійних фосфатів двовалентних металів (Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Zn).

2. Розробити методики синтезу та хімічного аналізу подвійних фосфатів. Визначити умови їх утворення.

3. Вивчити хімічну природу синтезованих фосфатів. Встановити пріоритетність впливу на області гомогенності твердих розчинів таких параметрів, як структурний фактор і хімічні властивості індивідуальних фосфатів, геометричні розміри, енергетичні та силові характеристики катіонів.

4. Оцінити вплив природи катіонів на кристалографічні, спектроскопічні характеристики, фізико-хімічні, оптичні та інші властивості подвійних фосфатів. Встановити взаємозв'язок умов одержання - структура - склад - властивості.

5. Встановити особливості і основні закономірності утворення подвійних фосфатів різного ступеня протонізації. З'ясувати шляхи керування їх структурою, складом, властивостями.

6. Дослідити стан води і протонвмісних груп подвійних середніх, гідро- і дигідрофосфатів. Оцінити вплив природи катіона на енергетичний стан Н-зв'язків.

7. Вивчити термоліз подвійних фосфатів різного ступеня протонізації. Встановити послідовність фізико-хімічних взаємодій і структурних перебудов, які супроводжують їх зневоднення. З'ясувати механізм видалення води, який зумовлює внутрішньомолекулярний гідроліз фосфатів; механізм і джерела утворення вільних фосфорних кислот. Визначити кількісні кореляції між станом води, умовами термообробки, глибиною аніонної конденсації та властивостями конденсованих фосфатів, що утворюються.

Встановити основні закономірності термолізу подвійних гідратованих фосфатів різного ступеня протонізації.

8. Експериментально обґрунтувати умови синтезу, особливості утворення, найважливіші характеристики і властивості безводних подвійних фосфатів двовалентних металів з аніоном різної будови (моно-, ди-, циклотетрафосфатів).

Наукова новизна.

Вперше:

1. Визначені умови одержання і синтезовані три великі групи нових подвійних гідратованих фосфатів різного ступеня протонізації, включаючи подвійну сіль і 7 твердих розчинів середніх фосфатів, 7-гідрофосфатів і 8-дигідрофосфатів ди- і тетрагідратів (табл.1).

2. З'ясована їх хімічна природа, проведена систематизація за структурним типом, вивчені фізико-хімічні властивості.

Таблиця 1

## Синтезовані подвійні гідратовані фосфати

Хімічний склад	Кристалографічна характеристика
<u>Середні фосфати</u>	
а) тверді розчини	
$Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	} Орторомбічна сингонія (пр. гр. $R_{3na}(Pmna)$ , Z-4)
$Mn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ( $0 < x < 1,25$ )	
$Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	} Моноклінна сингонія (пр. гр. C 2/m, Z-2)
$Co_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	
$Zn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	} Орторомбічна сингонія (пр. гр. $R_{3na}$ , Z-4)
$Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	
$Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	
б) подвійна сіль	
$Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Моноклінна сингонія (пр. гр. $R_{bc21}$ )
<u>Гідрофосфати</u>	
(тверді розчини)	
$Mg_{1-x}Mn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	} Орторомбічна сингонія (пр. гр. $R_{bca}$ , Z-8)
$Mg_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ( $0 < x < 0,12$ )	
$Mn_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ( $0 < x < 0,2$ )	
$Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ( $0 < x < 0,07$ )	
$Co_{1-y}Mg_yHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ ( $0 < y < 0,17$ )	} Псевдомоноклінна сингонія
$Co_{1-y}Mn_yHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ ( $0 < y < 0,45$ )	
$Co_{1-y}Zn_yHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ ( $0 < y < 0,13$ )	
<u>Дигідрофосфати</u>	
(тверді розчини)	
$Mg_{1-x}Mn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	} Моноклінна сингонія (пр. гр. P 2 <sub>1</sub> /n, Z-2)
$Mg_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	
$Mg_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	
$Mn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	
$Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	
$Zn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ( $0 < x < 1,00$ )	} Моноклінна сингонія
$Mn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ( $0 < x < 0,12$ )	
$Mn_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ( $0 < x < 0,07$ )	

Розраховані значення ДР, термодинамічних функцій утворення і розчинності середніх фосфатів. Встановлений взаємозв'язок умови синтезу-структура-склад-властивості подвійних фосфатів. З'ясовані шляхи керування характеристиками, що розглядаються.

3. Сформульовані закономірності утворення подвійних гідратованих середніх, гідро- і дигідрофосфатів. Розроблені основи прогнозування їх утворення і реалізації керованого синтезу.

4. З'ясовані і обґрунтовані відмінні особливості процесу термолізу фосфатів різного ступеня протонізації. Сформульовані основні закономірності їх зневоднення, що склали основу подальшого розвитку теоретичних уявлень про механізм термолізу фосфорнокислих солей, який ускладнений реакціями диспропорціонування, аніонної конденсації, внутрішньомолекулярного гідролізу.

Встановлені кореляції між енергетичним складом протонізованих груп, природою катіона і процесами, які характеризують глибину внутрішньомолекулярного гідролізу.

5. Визначені умови керованого синтезу і одержані нові подвійні безводні фосфати з принципово відмінною будовою аніону - ди- і циклотетрафосфати із загальними формулами  $\beta-(Mg_{1-x}Mn_x)_2P_2O_7$  ( $0 < x < 1$ ),  $\beta-(Mg_{1-z}Co_z)_2P_2O_7$  ( $0 < z < 0,12$ ;  $0,83 < z < 1,0$ ),  $\beta-(Mn_{1-z}Co_z)_2P_2O_7$  ( $0 < z < 0,2$ ;  $0,58 < z < 1,0$ ),  $\beta-(Mn_{1-x}Zn_x)_2P_2O_7$  ( $0 < x < 0,07$ ),  $\beta-(Co_{1-y}Zn_y)_2P_2O_7$  ( $0 < y < 0,13$ ) і  $(M^{II}_{1-x}M^{II}_x)_2P_4O_{12}$  ( $M^{II} = Mg, Mn, Co, Zn$ ,  $0 < x < 1,0$ ). З'ясовані особливості їх утворення, найважливіші характеристики.

На захист виносяться такі наукові положення:

1. Основи прогнозування спрямованого синтезу нових фосфорнокислих солей - подвійних гідратованих і безводних фосфатів двовалентних металів (Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Zn).

2. Способи синтезу, закономірності утворення і хімічна природа подвійних гідратованих фосфатів двовалентних металів різного ступеня протонізації (середніх, гідро-, дигідро-). Взаємозв'язок умови синтезу-структура-склад-властивості як

основа керованого синтезу подвійних фосфатів із заданим складом і поліфункціональними властивостями.

3. Послідовність термічних і структурних перетворень, які супроводжують зневоднення подвійних гідратованих фосфатів.

4. Кореляційні залежності між станом води в кристалогідратах, механізмом її видалення, глибиною внутрішньомолекулярного гідролізу, ступенем диспропорціювання і конденсації монофосфатного аніона.

Основні закономірності термолізу гідратованих середніх, гідро- і дигідрофосфатів.

5. Умови спрямованого синтезу і особливості утворення подвійних конденсованих фосфатів з аніоном різної будови (ди-, циклотетрафосфатів).

6. Перспективні галузі використання вперше синтезованих подвійних фосфатів двовалентних металів.

Практичне значення. Розроблені способи синтезу подвійних гідратованих (середніх, гідро-, дигідрофосфатів) і безводних фосфорнокислих солей, які мають ряд технічно цінних властивостей.

Встановлені кореляції між їх складом, умовами одержання, структурою, властивостями і експлуатаційними характеристиками, котрі становлять довідковий матеріал і складають банк даних для прогнозування, утворення і реалізації спрямованого синтезу нових фосфорнокислих солей і матеріалів на їх основі.

Встановлені і підтвержені одержанням 20 авторських свідоцтв на винаходи деякі з можливих галузей практичного застосування синтезованих подвійних фосфатів як нових композиційних матеріалів різного призначення: активні каталізатори процесів органічного синтезу, тверді протонпровідні електроліти (чутливі елементи в приладах газоаналітичного контролю), основа люмінісцентних матеріалів, що мають регульовані характеристики.

Дослідною перевіркою показана перспективність використання подвійних фосфатів в сільському господарстві як компонента

нових комплексних добрив з мікроелементами. Результатами трирічних дослідів встановлена їх висока ефективність у складі поживного розчину для вирощування овочевих культур на ґрунтових і штучних субстратах телличних комплексів. В умовах дослідно-промислових випробувань встановлена ефективність використання подвійних фосфатів у лісовому господарстві (фунгіциди), тваринництві (компонент мінеральної кормової домішки).

Апробація роботи. Результати роботи були представлені і обговорені на 30 Міжнародних, Всесоюзних, Республіканських конгресах, конференціях. Головними з них є: XIII (США, Колорадо, 1984), XXIV (Греція, Афіни, 1986), XXV (Китай, Наньянґ, 1987) Міжнародні конференції з координаційної хімії; Міжнародний колоквиум, XVI Європейський конгрес із молекулярної спектроскопії (Болгарія, Софія, 1983, 1989); VII Міжнародний конгрес "Хімія в сільському господарстві" (Чехословаччина, Братіслава, 1987); I Міжнародна конференція "Актуальні проблеми фундаментальних наук" (Москва, 1991); V-VII Всесоюзні конференції з фосфатів (Ленінград, 1981; Алма-Ата, 1984; Ташкент, 1989); Всесоюзна нарада "Розвиток фосфорної промисловості в XII п'ятиріччі" (Чимкент, 1986); X-XIII Українські республіканські конференції з неорганічної хімії (Сімферополь, 1981, 1989; Ужгород, 1986, 1988); 14 Менделєєвський з'їзд з загальної і прикладної хімії (Ташкент, 1989); VI Всесоюзна нарада з фізико-хімічного аналізу (Київ, 1983); IX, X Всесоюзні наради з термічного аналізу (Ужгород, 1985, Ленінград, 1989); XV, XVII Всесоюзні Чугаєвські наради з хімії комплексних сполук (Київ, 1985; Мінськ, 1990); Всесоюзна нарада "Перспективи розширення асортименту фосфорвмісних добрив" (Москва, 1987); XIII-XV Всесоюзні конференції з технології неорганічних речовин і мінеральних добрив (Горький, 1985; Львів, 1988; Казань, 1991); IV Всесоюзна конференція "Проблеми раціонального використання фосфатної сировини і інтенсифікація технологічних процесів" (Черкаси, 1989); Всесоюзний семінар "Со-

сфатні матеріали" (Апатити, 1990); Конференція "Перспективи розвитку і використання мінеральних добрив з мікроелементами" (Київ, 1990); VI Науково-технічний семінар "Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук" (Фосфор України - 93) (Львів, 1993); I Українсько-Польський семінар з каталізу (Польща, Краків, 1994) та інші.

Публікації. Основний зміст дисертації викладено у 94 публікаціях, в т.ч. 62 статтях, 20 авторських свідоцтвах, патентах і позитивних рішеннях на їх видачу.

Об'єм і структура роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку цитованої літератури з 532 найменувань і додатку. Вона викладена на 283 сторінках друкованого тексту, містить 47 таблиць і 58 рисунки.

Внесок автора в розробку проблеми. Основу дисертації склали результати наукових досліджень, які виконані автором в період з 1981 по 1994 р.р. особисто, а також разом з аспірантами Рудим І.В., Пономарьовою І.Г., Рябцевою Н.В., Дегтяренку Л.Н., співкерівником дисертаційних робіт яких був автор.

В проведенні рентгенографічних, спектральних, кристалооптичних досліджень приймали участь к.х.н. Костенко О.С., к.геол.-мін.н. Геворк'ян С.В., к.фіз.-мат. н. Бєлий М.В., Донець І.Г. Оцінку перспективних галузей використання подвійних фосфатів проводили за участю к.х.н. Карасьової Т.А., д.х.н. Макатуна В.М., к.х.н. Секереш К.Ю., к.б.н. Аретинської Т.В., д.с.-госп.н. Лісовала А.П., к.б.н. Левченко Л.А. З цими колегами автор опублікував спільні статті, тези доповідей, одержав авторські свідоцтва. В обговоренні одержаних результатів приймав безпосередню участь науковий консультант даної роботи доктор технічних наук, професор Щєгров Л.М.

Всі узагальнюючі положення дисертації, основні фізико-хімічні закономірності, наукові положення, що винесені на захист, розроблені і сформульовані особисто автором.

## ЗМІСТ РОБОТИ

### 1. Аналіз можливості утворення подвійних гідратованих фосфатів двовалентних металів

Тормування кристалічних структур подвійних фосфатів відбувається в результаті реалізації одного з двох механізмів. Перший з них передбачає утворення подвійних фосфатів за типом твердих розчинів заміщення, другий - за типом подвійних солей.

Потенційна можливість утворення твердих розчинів визначається здатністю іонів до прояву ізоморфних заміщень, яка є функцією багатьох змінних і, насамперед, розмірів і властивостей іонів, структур індивідуальних солей, характеру зв'язків у них, фізико-хімічних властивостей та умов осадження. Відносно гідратованих фосфатів такий аналіз у літературі є відсутній.

Для оцінки можливості утворення і областей гомогенності твердих розчинів подвійних фосфатів двовалентних металів (Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Zn) була проаналізована вся сукупність цих факторів.

Порівняльний аналіз електронної будови катіонів, різниці їх геометричних і енергетичних характеристик показав, що значення розмірного параметру ( $\Delta r/r_1$ ) для пар  $Mg^{2+}-M^{2+}$  ( $M^{2+}-Mn, Co, Cu, Zn$ ) свідчить на користь прояву широкого ізоморфізму у випадку їх спільного осадження. Однак різниця значень електронегативностей  $Mg^{2+}-Co^{2+}$  і, особливо,  $Mg^{2+}-Cu^{2+}$  (0,6 і 0,8) вказує на суттєво відмінний характер зв'язків у їх солях, що є фактором, який стримує їх ізоморфні взаємозаміщення. Вірогідність прояву ізоморфізму між іонами кальцію і перехідних металів дуже мала. Обмеження в першу чергу спричинені розмірним фактором. Суттєва відмінність і в ступені іонності зв'язків в сполуках, які утворені кальцієм і  $M^{2+}$ . В разі спільного осадження двох  $M^{2+}$  із близькими значеннями як  $r_{ion}$ , так і характеру хімічного зв'язку, виконуються два з основних факторів ізоморфізму. Це свідчить про можливість утворення твердих розчинів заміщення.

Оцінка границь існування твердих розчинів, що виконана стосовно фосфатів різного ступеня протонізації з урахуванням третього з основних параметрів ізоморфізму - структурного фактора, - показала, що оскільки кристалічні структури дигідрофосфатів  $Mg^{II}$  і  $M^{II}$  ( $M^{II}$ -Mn,Co,Zn) однотипні, то у випадку їх спільного осадження переважно утворюються неперервні тверді розчини. Серед гідрофосфатів лише  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  і  $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$  ізоструктурні. Кристалічні решітки  $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ ,  $CuHPO_4 \cdot H_2O$ ,  $ZnHPO_4 \cdot H_2O$ ,  $ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$  відмінні і, таким чином, найбільш вірогідним для них є утворення обмежених твердих розчинів. Причому, оскільки значення координаційних чисел  $M^{II}$  ( $M^{II}$ - Mg,Mn,Co) в гідрофосфатах однакові, то, скоріше за все, тверді розчини будуть утворюватись на основі структур обох солей, що співосаджуються.

Кристаліграфічні характеристики індивідуальних середніх фосфатів двовалентних металів (Mg,Mn,Co,Cu,Zn) відмінні. Це однозначно вказує на значні обмеження у прояві ізоморфізму і, як наслідок впливу структурного фактора, на можливість синтезу подвійних середніх фосфатів лише у вигляді обмежених твердих розчинів. Окрім того, коректне прогнозування утворення подвійних середніх фосфатів вимагає оцінки впливу ще одного критерію ізоморфізму - близькості фізико-хімічних властивостей. Цей параметр припускає порівняння розчинності (ДР) індивідуальних фосфатів, яка визначає почерговість осадження малорозчинних сполук, і тим самим, обмежує області гомогенності твердих розчинів.

Що стосується аналізу можливості утворення подвійних гідратованих фосфатів за типом подвійних солей, треба відмітити, що науково-обгрунтований підхід до прогнозування їх утворення практично відсутній. Утворення подвійних солей пояснюється деформацією координаційного поліедра навколо іонів із завершеним енергетичним рівнем -  $p^6$  або  $d^{10}$ , для зв'язку метал-ліганд яких не потрібно конкретної просторової направленості. З цієї точки зору особливої уваги заслуговують катіони  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$

## 2. Об'єкти дослідження і методика експерименту

Об'єкти дослідження. Як об'єкти досліджень були використані синтезовані гідратовані фосфорнокислі солі Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Zn різного ступеня протонізації (середні, гідро-, дигідрофосфати), які містять в кристалічній решітці два різних катіони.

Вибір об'єктів дослідження зумовлений двома причинами. З одного боку, вивчення питань реалізації спрямованого синтезу і термолізу подвійних фосфатів має практичну цінність. З іншого - наукову новизну, оскільки утворення твердих розчинів гідратованих фосфорнокислих солей практично не вивчене. Тому накопичення експериментального матеріалу, подальше співставлення його з результатами теоретичного аналізу можливості утворення подвійних фосфатів сприяло розвитку нового наукового напрямку.

Вибір катіонів ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) передбачав оцінку їх здатності як до прояву ізоморфних взаємозаміщень, так і до утворення подвійних солей. Окрім того, використання d-елементів з різним заповненням d-орбіталей є найбільш інформативним при оцінці впливу природи катіона на хімізм утворення, характеристики і властивості подвійних фосфатів.

Методики синтезу. Дослідження умов утворення подвійних середніх фосфатів проводили двома методами. Перший метод, спеціально розроблений для цих цілей, складався із дослідження систем  $MCl_2-M'Cl_2-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ ,  $MCl_2-M'Cl_2-Na_2HPO_4-H_2O$ ,  $MCl_2-M'Cl_2-Na_2HPO_4-Na_3PO_4-H_2O$ ,  $MCl_2-M'Cl_2-Na_3PO_4-H_2O$  (M-Mg, Ca, M'-Mn, Co, Cu, Zn), а також систем із двома катіонами перехідних металів. Зазначені системи вивчали за квазібінарними розрізами, що відповідають співвідношенню  $n-P/\Sigma(M, M')=0,67$ . Другий метод полягав у осадженні фосфатів при сталому значенні pH.

Синтез гідрофосфатів передбачав спільне осадження двох а катіонів  $M^{2+}$  іоном  $HPO_4^{2-}$  при взаємодії механічної суміші відповідних гідрокарбонатів з фосфорною кислотою при фіксованому значенні pH і температури. Дигідрофосфати одержували вза-

вмієт фосфорної кислоти (64,15%  $P_2O_5$ ), яку брали в надлишку від стехіометрії (200%). Співвідношення катіонів у вихідних гідроксокарбонатах (К) змінювали від 0 до 100 мол.%.  
Методи дослідження. Для встановлення складу подвійних фосфатів були випробувані і уточнені відомі, а також розроблені нові методик визначення із однієї наважки наступних пар катіонів:  $Mg^{2+}$  і  $M^{2+}$  ( $M^{2+}$ -Mn, Co, Cu, Zn),  $Ca^{2+}$  і  $M^{2+}$ ,  $M^{2+}$  і  $M^{2+}$ .

Вивчення синтезованих фосфатів проводили з використанням рентгенофазового методу аналізу (ДРОН-3М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу ІВМ РС/АТ). Записували ІЧ спектри поглинання (Specord-75IR, UR-20, Perkin-Elmer), спектри КР (модернізований ДКС-24, який забезпечував їх математичну обробку), оптичні спектри (ОФ-16), спектри ПМР (спектрометр неперервних коливань РЯ-2301), спектри ЯМР на ядрах  $^{31}P$  (спектрометр РЯ-2301). Виконували люмінесцентний (спектрально-обчислювальний комплекс КСВУ-21), електронно-мікроскопічний (скануючий електронний мікроскоп JSM-35, TESLA BS 513A), кристалооптичний (МІН-8 і МБС-1) аналізи.

Диференційно-термічний аналіз виконували за допомогою дериватографу Q-1500Д в умовах динамічного та квазіізотермічного режимів нагріву. Аніонний склад продуктів термолізу встановлювали методом роздільної кількісної хроматографії. Аналіз вільних фосфорних кислот виконували за розробленою нами методикою.

### 3. Синтез і хімічна природа подвійних гідратованих фосфатів двовалентних металів (Mg, Ca, Mn, Co, Zn)

Середні фосфати. Для визначення умов утворення подвійних середніх фосфатів були досліджені вищеозначені системи. Середні фосфати синтезовані у вигляді сполук з неоднаковою хімічною природою: як тверді розчини заміщення, так і подвійні солі (табл.1). Експериментальні дані узагальнені у вигляді чотирьох типів діаграм залишкових концентрацій (рис.1), які описують не

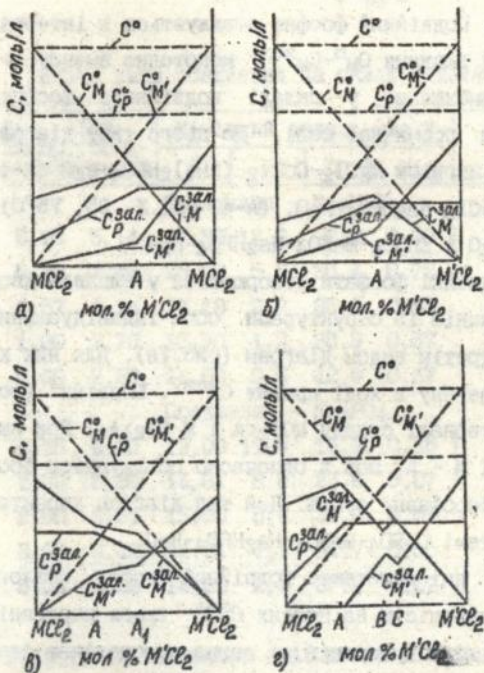


Рис. 1. Діаграми залишкових концентрацій систем: а - без утворення подвійного фосфату; б, в, г - з утворенням подвійного фосфату за типом твердого розчину заміщення (б, в) на основі структури одного (б) і обох (в) ізодіморфних простих фосфатів або солі постійного хімічного складу (г).

тільки склад і хімічну природу сполук, які утворюються в системах (у т.ч. невивчених), але й розкривають характер взаємодій, що супроводжують осадження фосфатів.

Якщо подвійний фосфат у системі не утворюється (рис.1а), на її діаграмі залишків ( $C_M^{вал.}$ ) і початкові ( $C_M^0$ ) концентрації правіше точки перегину збігаються, а відрізок кривої залишкових концентрацій другого катіона ( $C_M'^{вал.}$ ) паралельний лінії його початкової концентрації ( $C_M'^0$ ). Таким типом діаграм характеризуються системи з кальцієм  $CaCl_2-MnCl_2-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$  (А-60 мол.%, 25°C);  $CaCl_2-CoCl_2-Na_2HPO_4-H_2O$  (А-50 мол.%, 25°C).

Діаграми систем, що включають твердий розчин на основі структури одного з фосфатів, характеризуються неспівпаданням кривих

$C_M^O$  і  $C_M^{вал}$ . (рис.16). Подвійний фосфат осаджується в інтервалі  $M'Cl_2 > A$ , при цьому рівниці  $C_M^O - C_M^{вал}$  монотонно зменшується, що свідчить про зменшення у складі подвійного фосфату вмісту катіона більш розчинної солі. До цього типу діаграм відносяться системи з магнієм  $MgCl_2 - CoCl_2 - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$  (A-40 мол.%, 75°C),  $MgCl_2 - ZnCl_2 - Na_2HPO_4 - H_2O$ , (A-40 мол.%, 25, 75°C),  $MgCl_2 - MnCl_2 - Na_2HPO_4 - H_2O$  і  $ZnSO_4 - MnSO_4 - Na_2HPO_4 - H_2O$ .

Системи, в яких подвійні фосфати утворюються у вигляді двох обмежених твердих розчинів із структурами обох індивідуальних фосфатів, описуються третім видом діаграм (рис.1в). Для них характерні дві точки перегину в ході кривих  $C^{вал}$ . Подвійні фосфати осаджуються в інтервалі складу  $MCl_2 < A$  і  $M'Cl_2 > A_1$ . При вмісті катіонів в області A - A<sub>1</sub> мол.%, одночасно осаджуються фосфати, що утворюють гетерофазну суміш. Цей тип діаграм характеризує взаємодії в системі  $CoSO_4 - MnSO_4 - Na_2HPO_4 - H_2O$ .

Діаграми систем, які включають подвійний фосфат сталого складу, різняться присутністю на кривих  $C^{вал}$  трьох перегинів (рис.1г). Подвійний фосфат присутній як єдина кристалічна фаза в області складів  $A < MCl_2 < B$ . При вмісті  $B < MCl_2 < C$  осад являє собою механічну суміш подвійного і індивідуального фосфатів. Збіг кривих  $C_M^O$  і  $C_M^{вал}$  в області  $MCl_2 > C$  свідчить про присутність в індивідуального фосфату. Таке розташування кривих описує утворення фосфату  $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в системі  $CaCl_2 - ZnCl_2 - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$  (A-33, B-50, C-60 мол.%; 25, 75°C).

Однією з особливостей подвійних фосфатів є можливість керовано розширювати області гомогенності твердих розчинів, використовуючи для цього при синтезі осаджувачі, які забезпечують утворення більш лужного середовища. Табл. 2 ілюструє цю закономірність на прикладі фосфатів цинку-магнію

**Гідрофосфати.** Подвійні гідрофосфати синтезовані у вигляді твердих розчинів заміщення на основі двох принципово відмінних структур  $M^{II}HPO_4 \cdot 3H_2O$  ( $M^{II}$  - Mg, Mn) або  $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$  (табл.1).

Таблиця 2

Вплив умов осадження на склад подвійних фосфатів (75°C)

К- Zn/Mg, атомів	рН осад- ження	Хімічний склад, мас.%				Фазовий склад
		P	Mg	Zn	n <sub>1</sub>	
Осаджувач - Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>						
0,10	5,14	17,33	12,9	6,0	0,90	Суміш MgHPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O та 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>2,90</sub> Mg <sub>0,10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
0,50	4,34	15,78	5,9	30,4	0,72	
0,67	4,15	14,13	2,9	36,0	0,68	
1,00	2,75	13,70	1,5	38,8	0,67	
8,00	2,33	14,08	0,5	42,9	0,67	
Осаджувач - Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>						
0,50	9,10	15,00	11,8	16,2	0,66	Суміш Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O та 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>2,27</sub> Mg <sub>0,73</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O Zn <sub>2,75</sub> Mg <sub>0,25</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
1,00	8,80	14,81	8,8	23,6	0,67	
2,00	8,61	15,00	5,9	31,8	0,67	
3,00	8,43	14,31	4,1	34,7	0,66	
5,00	8,22	14,22	2,7	37,5	0,67	

Області їх існування змінюються від неперервних, як у випадку Mg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (0<x<1,00), до обмежених вузьким інтервалом гомогенності (Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, 0<x<0,07) (табл. 1,3). Утворення їх можливе як на основі структури одного з простих гідрофосфатів, що спільно осаджуються, так і обох ізоформних солей.

Прикладом реалізації такого виду взаємодій є осадження іонів Mn<sup>2+</sup>-Co<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup>-Co<sup>2+</sup> у вигляді гідрофосфатів із загальними формулами Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (0<x<0,2), Co<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>HPO<sub>4</sub>·1,5H<sub>2</sub>O (0<y<0,45) і Mg<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (0<x<0,12), Co<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>HPO<sub>4</sub>·1,5H<sub>2</sub>O (0<y<0,17). Принципова відмінність кристалічних структур синтезованих фосфатів однозначно підтверджується результатами як рентгенографічних досліджень, так і аналізом ІЧ та КР спектрів, електронною мікроскопією високого доволу.

Межа існування твердих розчинів на основі структур ізодр-

Параметри елементарної комірки гідрофосфатів, нм  
(орторомбічна сингонія, пр. гр.  $R_{3ca}$ , Z=8)

Склад гідрофосфату	a	b	c	V, нм <sup>3</sup>
$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	1,0214(1)	1,0682(2)	1,0016(2)	1,0928
$MgO, 75MnO, 25HPO_4 \cdot 3H_2O$	1,0267(1)	1,0783(1)	1,0066(0)	1,1092
$MgO, 5MnO, 5HPO_4 \cdot 3H_2O$	1,0328(1)	1,0775(2)	1,0117(1)	1,1259
$MgO, 25MnO, 75HPO_4 \cdot 3H_2O$	1,0383(1)	1,0822(1)	1,0170(0)	1,1427
$MnHPO_4 \cdot 3H_2O$	1,0440(3)	1,0872(3)	1,0223(2)	1,1603
$MgO, 88CoO, 12HPO_4 \cdot 3H_2O$	1,0181(2)	1,0685(2)	1,0029(1)	1,0924
$MnO, 85CoO, 15HPO_4 \cdot 3H_2O$	1,0430(1)	1,0874(1)	1,0195(2)	1,1563
$MnO, 80CoO, 20HPO_4 \cdot 3H_2O$	1,0406(2)	1,0849(2)	1,0189(1)	1,1503
$MnO, 97ZnO, 03HPO_4 \cdot 3H_2O$	1,0473(2)	1,0890(1)	1,0219(1)	1,1655
$MnO, 93ZnO, 07HPO_4 \cdot 3H_2O$	1,0474(0)	1,0892(1)	1,0221(1)	1,1660

морфних гідрофосфатів неоднакові.  $Mn_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$  існують в інтервалі концентрацій кобальту від 0,62 до 5,35 мас.%. Спроба замістити в структурі  $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$  більш, ніж 5,35% марганцю на кобальт призводить до стрибкоподібного ізоморфного фазового переходу в області значень  $K=0,82+0,80$  та утворенню сполук із структурою  $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$  і складом  $Co_{1-y}Mn_yHPO_4 \cdot 1,5H_2O$  (рис.2). Межа ізоморфних заміщень в структурі  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  в утворенням  $Mg_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$  більш вузька ( $0 < x < 0,12$ ); вона можлива лише до вмісту кобальту 4,04 мас.%. Збільшення останнього у вихідних розчинах супроводжується осадженням механічної суміші двох кристалічних фаз із структурами  $MgHPO_4 \cdot H_2O$  і  $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ . Гетерофазний осад існує в інтервалі  $0,29 < K < 0,17$ ; при  $K < 0,29$  утворюються подвійні фосфати із складом  $Co_{1-y}Mg_yHPO_4 \cdot 1,5H_2O$   $0 < y < 0,17$ .

Експериментально встановлені області гомогенності знаходяться у повній відповідності з правилом полярності і для другого твердого розчину ширші, ніж для першого, оскільки його утворення проходить в результаті ізоморфного заміщення іону а

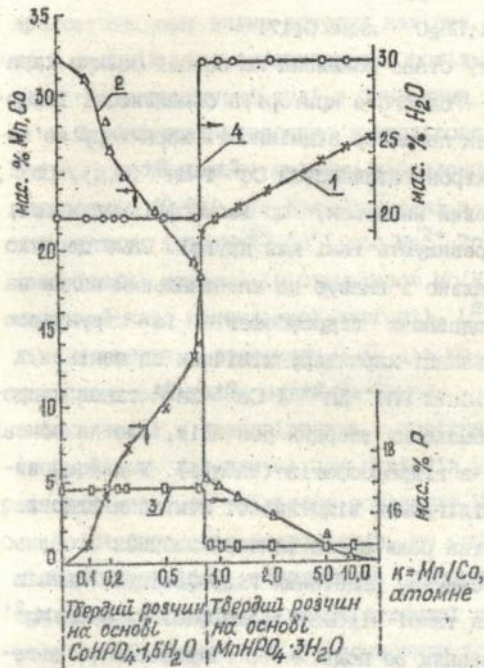


Рис. 2. Вплив складу вихідних гідроксокарбонатів марганцю та кобальту (К) на характеристики подвійних  $\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{HPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < y < 0,45$ ) структури  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x < 0,2$ ) структури  $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (вміст, мас.% Mn-1, Co-2, P-3,  $\text{H}_2\text{O}$ -4).

більшим радіусом ( $r_{\text{іон. Co}^{2+}} 0,089 \text{ нм}$ ) на іон в меншим значенням  $r_{\text{іон.}}$ , рівним для  $\text{Mg}^{2+} 0,086 \text{ нм}$ , а не навпаки, як у  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ці дані корелюють з одержаними для  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , існування якого визначено в межах  $0 < x < 0,20$  ( $r_{\text{іон. Mn}^{2+}} 0,097 \text{ нм}$ ). Співставлення ж значень ступеня заміщення катіонів у координаційних поліедрів  $\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{HPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{HPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  призводить, на перший погляд, до протиріччя. Так, використовуючи для прогнозування області гомогенності  $\text{Co}_{1-y}\text{M}^{II}_y\text{HPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  розмірний критерій, робили припущення, що заміщення кобальту магнієм в кристалічній решітці  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  буде проходити повніше, ніж марганцем. Але експериментально встановлена залежність має зворотний характер: значення максимального ступеня заміщення в  $\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{HPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  досягає

0,45, а в  $\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{HPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  - лише 0,17.

Пояснення цього факту стало можливим на основі оцінки характеру хімічних зв'язків - одного з критеріїв обмеженості ізоморфізму. Використовуючи як параметр відмінності характеру зв'язків різницю значень електронегативностей  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$  (0,4),  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (0,6), був зроблений висновок, що ізоморфні можливості першої пари катіонів перевищують такі для другої. Саме це було встановлено експериментально і вказує на визначальний вплив на границі гомогенності подвійних гідрофосфатів із структурою  $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  фактора різниці характеру хімічних зв'язків.

Спільне осадження іонів  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$  також супроводжується утворенням обмежених твердих розчинів, але на основі структури тільки одного з гідрофосфатів (табл.1). У даному випадку вирішальну роль відіграють відмінності хімічних властивостей фосфатів. Пріоритетна роль цього фактора набуває особливо значення при спробі синтезу подвійних гідрофосфатів магнію і цинку. Спільне осадження такої відомої ізоморфної пари як  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$  реалізується утворенням не подвійного гідрофосфату, а гетерофазного осаду, який складається принаймні із двох кристалічних фаз структур  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . В той час, як ці ж катіони при осадженні у вигляді середніх фосфатів утворюють обмежений твердий розчин  $(\text{Zn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , а для дигідрофосфатів навіть безперервний  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ . Цей факт дає змогу стверджувати, що в даному випадку структурний фактор, а також відмінність характеристик катіонів відіграють другорядне значення. Вільш вагомою є суттєва різниця у хімічних властивостях і умовах синтезу індивідуальних гідрофосфатів.

Дигідрофосфати. Подвійні дигідрофосфати дигідрати утворюють безперервні тверді розчини загальної формули  $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ -Mg, Mn, Co, Zn). Кристалізуються вони у призматичному класі моноклінної сингонії (пр. гр.  $\text{P2}_1/\text{n}$ , Z-2) (табл.1). Основні закономірності, які описують їх утворення,

враховують лише вплив природи катіона. Роль структурного фактора в значній мірі виключається, оскільки дигідрофосфати дигідрати - ізоструктурні солі з близькими хімічними властивостями.

Особливості утворення тетрагідратів подвійних дигідрофосфатів зумовлюються вузьким діапазоном значень рН реакційного середовища (0,8+1,1). При осадженні з фосфорнокислих розчинів, які містять іони  $Mn^{2+}-Co^{2+}$  або  $Mn^{2+}-Zn^{2+}$  кристалізуються обмежені тверді розчини із структурою  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (ромбо-призматичний клас моноклінної сингонії,  $L^2PC$ , група  $2/m$ ). Максимальне значення  $x$  становить 0,12 для  $Mn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  і 0,07 у випадку заміщення марганцю цинком. Незначні межі ізоморфної змішуваності у тетрагідратах у порівнянні з проявом широкого ізоморфізму для тих же пар катіонів у дигідратах визначається відсутністю умов спільного осадження  $M^{II}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

Інтерпретація результатів, що одержані у ході експериментальної перевірки теоретичних припущень відносно утворення подвійних фосфатів, а також отримані висновки про хімічну природу синтезованих солей, дозволили встановити такі закономірності в утворенні подвійних гідратованих фосфатів:

1. Коли фосфати, які осаджуються, є ізоструктурними, а катіони ізоморфними, утворюються безперервні тверді розчини. До них відносяться всі дигідрофосфати; з гідрофосфатів єдиним представником є  $Mg_{1-x}Mn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ . Серед середніх фосфатів жодного безперервного твердого розчину не утворюється.

2. При спільному осадженні ізодиморфних фосфатів, але з ізоморфними катіонами подвійні фосфати утворюються на основі структури менш розчинної солі (якщо ДР сильно відрізняється). Прикладом є  $M^{II}_{1-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ , які утворюються тільки на основі структури фосфату перехідного металу, а не  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ .

3. При умові близькості хімічних властивостей ізодиморфних солей, подвійні фосфати утворюються на основі обох кристалічних структур. Області гомогенності кожного обмеженого твер-

дого розчину різні і залежать від цілого комплексу змінних параметрів, що включають особливості структур фосфатів, які співосаджуються, властивостей конкретних катіонів, умов осадження.

4. У випадку утворення двох обмежених твердих розчинів із принципово відмінними структурами перехід однієї структури в іншу реалізується або стрибкоподібно ( $Mn_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$  і  $Co_{1-y}Mn_yHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ ), або плавно з утворенням області одночасного осадження подвійних фосфатів з відмінними структурами ( $Mg_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$  і  $Co_{1-y}Mg_yHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ ).

5. Складом подвійних фосфатів можна керувати, використовуючи для зміни інтервалів гомогенності твердих розчинів встановлені кореляції між їх структурою, складом та умовами синтезу.

6. При осадженні ізодиморфних індивідуальних фосфатів, катіони яких неізоморфні і мають різні координаційні властивості, подвійні фосфати утворюються у вигляді сполук сталого хімічного складу, структура яких відмінна від структур обох простих фосфатів ( $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ).

Такі основні закономірності, які склали основу прогнозування спрямованого синтезу подвійних фосфатів двовалентних металів, у тому числі невивчених.

#### 4. Дослідження фізико-хімічних властивостей гідратованих фосфатів двовалентних металів

Розчинність і термодинамічні властивості. На основі значень ДР, що одержані при двох температурах для подвійних і уточнені для індивідуальних середніх фосфатів, оцінені термодинамічні функції розчинності і утворення ( $\Delta H_p^\circ$ ,  $\Delta G_p^\circ$ ,  $\Delta S_p^\circ$ ,  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$ ,  $S^\circ$ ) цих солей.

Інтерпретація експериментальних даних, яка була виконана з урахуванням встановленої залежності ДР від рН і температури, виявила наступні закономірності: 1. розчинність середніх фосфатів має зворотній температурний коефіцієнт; 2. значення ДР

подвійних фосфатів збільшується із збільшенням вмісту магнію в їх складі; 3. утворення подвійних фосфатів на основі структури  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  не відбувається, оскільки ДР  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  суттєво більший ДР середніх фосфатів марганцю, кобальту, цинку.

Стан води у подвійних фосфатах. На основі спільного аналізу коливальних спектрів (ІЧ, КР, ПМР) подвійних гідратованих середніх, гідро-, дигідрофосфатів та їх дейтероаналогів, які були записані при 20° і 190°С, був оцінений вплив природи катіона на енергетичний стан молекул води і встановлені деякі закономірності в характері взаємодії протонвмісних груп з іншими елементами кристалічної решітки:

1. Молекули води в кристалічній решітці подвійних гідратованих фосфатів - самостійна структурна одиниця. Вони координовані катіоном і приймають участь в утворенні системи рівних за міцністю і направленістю водневих зв'язків.

2. Енергія Н-зв'язків рідна для ОН-груп однієї і тієї ж молекули води (значення  $\Delta v$  досягають 200-500 кДж/моль). Ступінь асиметричності останньої, також як і енергія зв'язку в цілому, у значній мірі залежать від впливу природи катіона. З ряду досліджуваних  $M^{II}$  (Mg, Mn, Co, Zn) найбільший вплив на координаційно зв'язану воду має кобальт, найменший - магній.

3. У протонованих фосфатах в утворенні Н-зв'язків приймають участь ОН-групи не тільки молекул води, але й кислого аніона, взаємодія яких між собою і в молекулами води ускладнює загальний характер стану протонвмісних груп.

ОН-групи молекул води в структурі  $Co_{1-y}M^{II}_yHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ , крім координації катіоном, утворюють жорстку систему рівних по міцності Н-зв'язків, енергія яких дорівнює 19,3+40 кДж/зв'язок. Зв'язок ОН-груп фосфатного тетраедра більш лабільний. Вплив другого катіона на стан ОН-груп проявляється в послабленні Н-зв'язків, зв'язків  $M^{II}O$  (ОН<sub>2</sub>), РОН; посиленні протон-кисневих зв'язків координованої води в міру того, як зростає вміст

марганцю в гідрофосфатах. При цьому кут НОН, утворений незалежними ОН-групами молекул води, залишається постійним.

В ІЧ спектрах  $M^{II}_{1-x}M^{II}_xHPO_4 \cdot 3H_2O$  ( $M^{II}$ -Mg, Mn, Co, Zn) із зміною значень  $x$  зміщення частот фіксується лише в області позапоздовинних деформаційних  $\gamma(POH, POD)$  і валентних  $\nu(POH, POD)$  коливань при  $-190^\circ C$  і дейтерообміну. Такий характер зміни частот свідчить про вплив природи другого катіона на перерозподіл довжин і кутів зв'язків всередині тетраедричного аніона і є наслідком зниження частоти переходів між альтернативними положеннями рівноваги.

Складна природа води в  $M^{II}_{1-x}M^{II}_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в значній мірі визначається характеристиками аніона, внутрішні коливання котрого представлені особистими коливаннями остова (скелетні) та коливаннями ОН-груп (гідроксильні). Кореляційна схема, яка побудована для  $H_2PO_4^-$  з урахуванням фактор-групи, вказує, що число частот, котрі відповідають його внутрішнім коливанням, повинно дорівнювати 18. Досить значне розщеплення основних смуг поглинання аніона при  $20^\circ C$ , інтенсивність і розвізнення котрих при низькій температурі ( $-190^\circ C$ ) збільшується (рис.3), свідчить про зниження симетрії фосфатного тетраедра в кристалічній решітці досліджуваних дигідрофосфатів. Таке структурне розташування фосфатного тетраедра, враховуючи його безпосередній зв'язок з кислотними ОН-групами, створює деформуючий вплив на молекули води, що призводить до вагомого внеску в їх асиметрію.

В структурі дигідрофосфатів тетрагідратів лише дві з чотирьох молекул кристалізаційної води безпосередньо пов'язані з катіоном за донорно-акцепторним механізмом; дві інші - некоординовані і приймають участь в утворенні досить слабких водневих зв'язків. Вони характеризуються високочастотними максимумами на ІЧ спектрах (рис.3) та приймають участь в реалізації системи Н-зв'язків не тільки з аніонами, але й між собою. Про це свідчить резонансний характер розщеплення частот в області

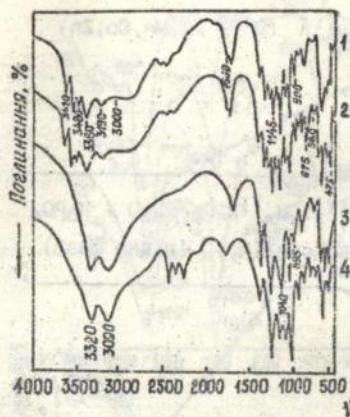
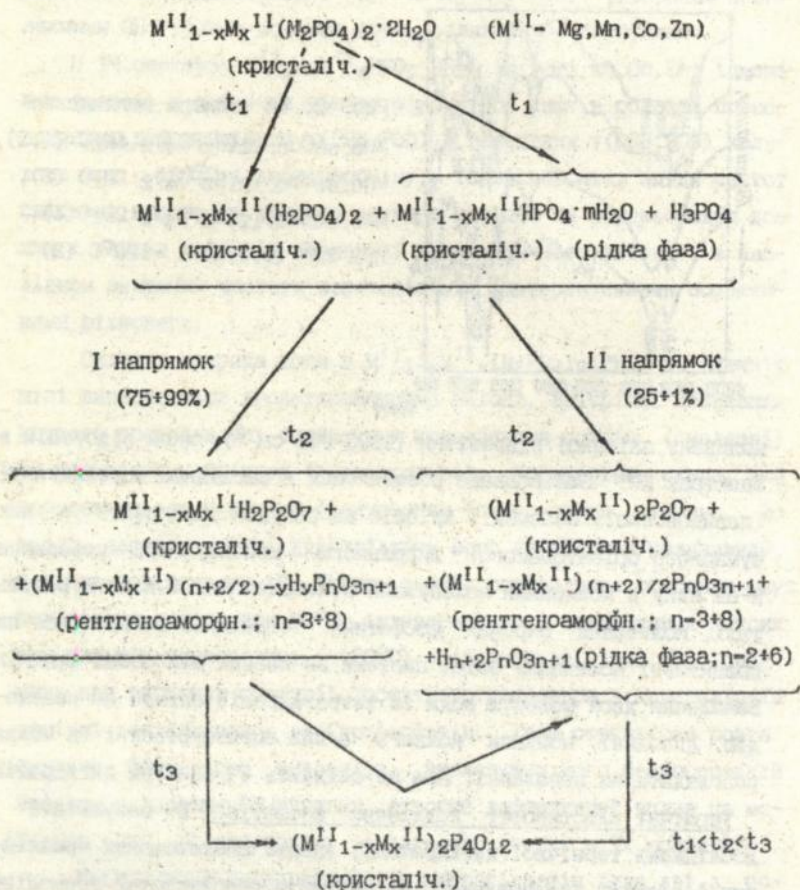


Рис. 3. ІЧ спектри поглинання  $Mn_{0.88}Co_{0.12}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (1,2),  $Mn_{0.88}Co_{0.12}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (3),  $Mn_{0.88}Co_{0.12}(D_2PO_4)_2 \cdot 2D_2O$  (4), при  $20^\circ$  (1,3,4) і  $-190^\circ C$  (2)

коливань аніонної підрешітки ( $1300-900 \text{ cm}^{-1}$ ), який відсутній в спектрах КР. Зафіксоване розщеплення є наслідком кореляційної (давидовської) взаємодії аніонів за рахунок виникнення в них сумарного орієнтованого дипольного моменту при утворення Н-зв'язку з полярними молекулами некоординованої води. В результаті, коливання окремих фосфатних тетраедрів виявляються як колективні коливання всієї системи зв'язаних між собою аніонів. Вивалення двох молекул води із тетрагідратів знімає цю взаємодію. Дипольні моменти кожного з них зменшуються і їх можна розглядати як незалежні. Про це свідчать ІЧ спектри дигідратів.

Термічні властивості подвійних фосфатів. В результаті досліджень термічної дегідратації вперше синтезованих подвійних фосфатів встановлено, що однією з особливостей термолізу дигідрофосфатів є підвищена в порівнянні з гідро-, і, особливо, середніми фосфатами здатність до внутрішньомолекулярного гідролізу, яка обумовлена, в основному, протонакцепторними властивостями аніона  $H_2PO_4^-$ .

Термоліз ізоструктурних  $M^{II}_{1-x}M^{II}_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ( $M^{II}$  - Mg, Mn, Co, Zn) має багато загального (рис.4) і протікає за схемою, котру в деякими припущеннями можна подати таким чином:



В ході узагальнення експериментальних даних були визначені такі найбільш характерні риси процесу:

1. Термоліз дигідрофосфатів дигідратів проходить ступінчасто (в три основні стадії). Перша стадія пов'язана із видаленням кристалізаційної води за двома різними механізмами. Один з них - молекулярний, згідно якому вода видаляється у

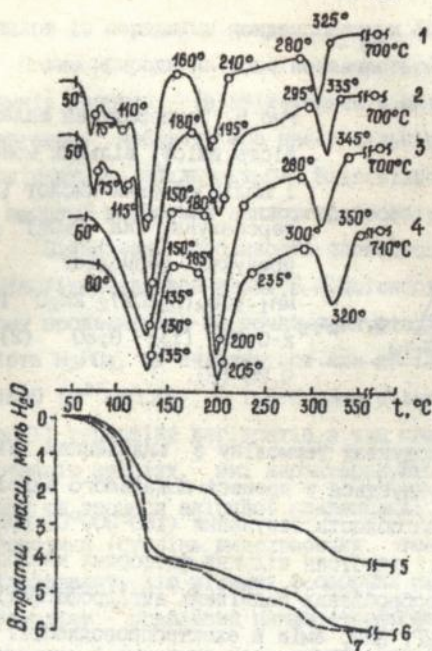


Рис. 4. Криві термічного аналізу (1-4 - ДТА; 5-7 - ТГ):  $MnO_{0.93}ZnO_{0.07}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (1,6,7);  $MnO_{0.88}CoO_{0.12}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (2);  $MnO_{0.93}ZnO_{0.07}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (3,5);  $MnO_{0.88}CoO_{0.12}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (4) в умовах динамічного (1-6) та квазіізотермічного (7) режимах (швидкість нагріву 2,5 град/хв, навжка зразку в платиновому тиглі 0,300 г; —○— - місце відбору зразка для аналізу).

вигляді молекулярної одиниці в утворенням  $M^{II}_{1-x}M^{II}_x(H_2PO_4)_2$ , передбачає видалення найменш міцно зв'язаної з катіоном води. Другий механізм - дисоціативний - є наслідком протолітичної дисоціації молекул води і супроводжується внутрішньомолекулярним гідролізом солі, на першій стадії якого проходить перенесення протону води до аніона по лінії найбільш міцного водневого зв'язку. На реалізацію внутрішньомолекулярного гідролізу вказує поява в проміжних продуктах термолізу вільних фосфорних кислот. Виділення їх починається в процесі видалення двох молекул кристалізаційної води і є результатом двох процесів. Перший з них передбачає внутрішньомолекулярний гідроліз солі, другий - диспропорціонування аніона за схемою:  $2H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + HPO_4^{2-}$ . Утворення вільних фосфорних кислот продовжується і при видаленні конституційної води (рис.5). Максимальна їх

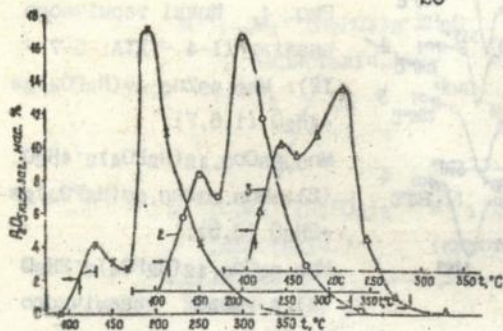
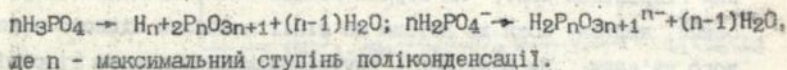


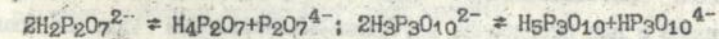
Рис.5. Температурна залежність вмісту вільних моно- і поліфосфорних кислот (в перерахунку на  $P_2O_5$ ) у продуктах термолізу  $Mn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  із  $x=0,25$  (1); 0,50 (2); 0,75 (3).

кількість зафіксована в продуктах термолізу з видаленням від 2,2 до 2,5 моль  $H_2O$  і зменшується у процесі подальшого нагрівання (рис.5). Температурна область існування (150-300°C) протонів високої рухливості (протони вільних фосфорних кислот) встановлена у складі термооброблених подвійних дигідрофосфатів в ході аналізу спектрів ЯМР, ІМР, змін в електропровідності.

2. На другій стадії дегідратації як у складі кислотної складової, так і у складі сольового компоненту частково зневоднених фосфатів, реалізуються процеси аніонної конденсації. Їх результат - утворення поліфосфорних кислот і кислот поліфосфатних аніонів згідно загальним схемам:



Обговорення одержаних результатів вказує на появу нового джерела утворення  $H_n + 2P_nO_{3n+1}$ . Це - протоновані конденсовані фосфати, диспропорціювання котрих відбувається за схемами:



3. Утворення кінцевого продукту термолізу - подвійних циклотетрафосфатів  $(M^{II}_{1-x}M^{II}_x)_2P_4O_{12}$ ,  $M^{II}$ -Mg, Mn, Co, Zn;  $0 < x < 1,00$  проходить за двома паралельними напрямками процесу. Перший з них передбачає дегідратацію кислот низькомолекулярних конденсованих фосфатів. Другий - взаємодію вільних поліфосфорних

кислот із середніми конденсованими фосфатами.

Вплив природи катіона позначається на якісній стороні напрямків процесу. Із збільшенням у складі дигідрофосфату вмісту марганцю, кобальту або цинку кількість фосфорних кислот, які виділяються, збільшується. Відповідно зростає частка їх участі в процесі утворення циклотетрафосфату (другий напрямок).

Відзначені особливості зневоднення дигідрофосфатів ди- і тетрагідратів пов'язані з відмінностями стану води і в основному проявляються на початкових стадіях процесу (рис.4). Кількість  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , що виділяється при дегідратації  $\text{Mn}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Co, Zn}$ ), в 1,5-2 рази більша, ніж у разі аналогічної стадії термолізу дигідратів з тим самим катіонним складом. На останніх стадіях, які характеризують видалення конституційної води та процеси аніонної конденсації, розрізняються лише характеристики (ступінь перетворення, температурні інтервали), які відображають дію вільних фосфорних кислот. Кінцевий же продукт термолізу - подвійний циклотетрафосфат, взаємодії, які супроводжують формування його кристалічної структури, однотипні і реалізуються аналогічно процесам, встановленим для дигідратів.

Термоліз  $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Mn, Co, Zn}$ ) і  $\text{Co}_{1-y}\text{M}^{\text{II}}_y\text{HPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Mn, Zn}$ ) описується такими основними закономірностями:

1. Характерною рисою видалення з  $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  від 0,7 до 2,2+2,4 моль  $\text{H}_2\text{O}$  (перша стадія) є постійний якісний склад частково зневоднених гетерофаазних продуктів, незважаючи на суттєво неоднаковий вміст в них води (табл.4). Встановлений факт пояснений особливостями кристалічної структури вихідних кристалогідратів і фосфатів структури  $\text{Mn}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , що утворюються як проміжні продукти.

2. Основним джерелом виділення вільної фосфорної кислоти у випадку зневоднення  $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  є диспропорціювання кислого аніона. Значно менша її частка утворюється в результа

ті внутрішньомолекулярного гідролізу солі. В разі термолізу  $\text{Co}_{1-y}\text{M}^{\text{II}}_y\text{HPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  вільні фосфорні кислоти не утворюються. На реалізацію дисоціативного механізму їх зневоднення вказують процеси конденсації протонovanого монофосфатного аніона.

Таблиця 4  
Аніонний склад продуктів термолізу  $\text{Mn}_0,93\text{Zn}_0,07\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Температура, °C	Втрати маси, моль $\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$ заг., мас. %	Вміст фосфатів ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , мас. %) у вигляді						
			моно-	ди-	три-	тетра-	пента-	гекса-	гепта-
85	0,51	31,94*	31,9	0,0					
		4,91	4,9	0,0					
105	2,00	40,90	40,9	0,0					
		2,51	2,5	0,0					
180	2,54	44,97	43,8	1,2	0,0				
		0,83	0,8	0,0	0,0				
205	3,00	47,73	31,8	5,4	0,5	0,0			
		0,10	0,8	0,0	0,0	0,0			
220	3,17	48,57	28,2	19,3	0,6	0,5	0,0		
		0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		
270	3,27	49,03	9,1	31,5	4,3	3,4	0,7	0,0	
		0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
330	3,34	49,34	5,0	34,5	4,6	3,9	1,4	<0,1	0,0
		0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
430	3,41	49,73	4,0	42,9	1,9	0,4	0,3	0,2	<0,1
		0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
530	3,50	50,03	2,8	47,2	0,0				
		0,00	0,0	0,0	0,0				

\* У чисельнику наведено вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$  в солевому компоненті, у знаменнику - в вільних фосфорних кислотах.

3. Кінцевими продуктами термолізу різних за структурою вихідних гідрофосфатів є  $\beta$ -дифосфати складу  $(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$  і  $(\text{Co}^{\text{II}}_{1-y}\text{M}^{\text{II}}_y)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , які, незалежно від відмінностей в процесах, що передують їх кристалізації, ізоструктурні.

Утворення подвійних дифосфатів є результатом декількох напрямків процесу, які протікають паралельно. Один з них передбачає утворення до 70-80% дифосфатів за рахунок конденсації монофосфатного аніона. Другий є результатом твердофазної взаємодії висококонденсованих фосфатів і оксидів.

Ці два напрямки характеризують утворення дифосфатів складу  $\beta-(\text{Co}_{1-y}\text{M}^{\text{II}}_y)_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Третій напрямок, вперше встановлений в даній роботі, пов'язаний з участю вільних фосфорних кислот і реалізується разом з двома першими при утворенні дифосфатів  $\beta-(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Взаємодія проміжних продуктів, включаючи кількість напрямків процесу термолізу, визначається особливостями кристалічної структури і гідратністю фосфатів. Співвідношення напрямків процесу - виключно природою катіона.

Термоліз подвійних середніх фосфатів - процес не менш складний. Зневоднення фосфатів  $\text{Mn}_{3-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg, Co}$ ) і  $\text{Co}_{3-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg, Mn}$ ), енергія Н-зв'язків в структурі яких досягає 42-44 кДж/зв'язок, супроводжується внутрішньомолекулярним гідролізом та конденсацією аніона. Утворення цілком зневодненого монофосфату складу  $\text{Mn}_{3-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_2$  або  $\text{Co}_{3-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_2$  є результатом двох напрямків процесу: дегідратації вихідних кристалогідратів і твердофазної взаємодії конденсованих фосфатів з оксидами. Для фосфатів  $\text{Zn}_{3-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg, Mn, Co}$ ), енергія Н-зв'язку в структурі яких не більш як 36-38 кДж/зв'язок, перший напрямок термолізу є єдиним. Відмінна особливість термолізу середніх фосфатів - неважно від їх структури і складу утворення вільних фосфорних кислот в проміжних продуктах зневоднення не відбувається.

#### Б. Синтез і найважливіші характеристики подвійних безводних фосфатів двовалентних металів

Подвійні безводні моно- і конденсовані (ди-, циклотетра-) фосфати одержані шляхом зневоднення кристалогідратів подвійних середніх, гідро- та дигідрофосфатів, відповідно. Встановлено, що, незважаючи на принципові відмінності в хімізмі процесів, які супроводжують формування кристалічних структур подвійних  $\beta$ -дифосфатів, вони являють собою обмежені тверді розчини із загальною формулою  $\beta-(\text{Mn}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg, Mn, Zn}$ ) (рис. 6). Їх кристалографічні характеристики укладаються у лінійну за-

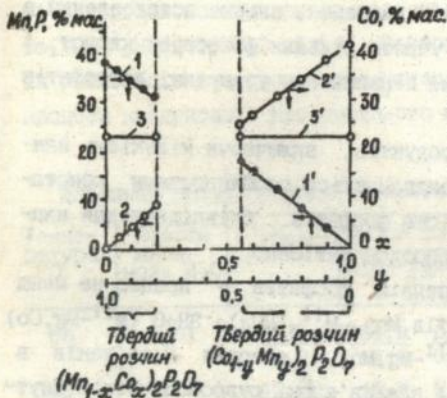


Рис. 6. Кореляційна залежність вмісту Mn (1,1'), Co (2,2'), P (3,3') в подвійних дифосфатах від складу вихідних  $Mn_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$  ( $0 < x < 0,2$ ) та  $Co_{1-y}Mn_yHPO_4 \cdot 1,5H_2O$  ( $0 < y < 0,45$ )

лежність, що підкреслює утворення єдиного твердого розчину  $\beta$ - $(M^{II}_{1-z}Co_z)_2P_2O_7$ ,  $M^{II} = Mg, Mn$  (табл.5). Значення z змінюється в межах  $0 < z < 0,2$  і  $0,55 < z < 1,0$  для марганець- і  $0 < z < 0,12$  та  $0,83 < z < 1,0$  для магнійвмісних фосфатів, що вказує на розрив суцільності одержаних рядів (рис.6).

Таблиця 5

Кристалохімічні параметри  $\beta$ -дифосфатів, нм  
(моноклінна сингонія; пр.гр. C 2/m, Z=2)

Склад дифосфату	a	b	c	$\beta$ , град	V, нм <sup>3</sup>
$Mn_2P_2O_7$	06635(3)	08590(4)	04545(3)	10272(09)	025272
$(Mn_0,9Co_0,1)_2P_2O_7$	06634(2)	08589(5)	04539(3)	10307(36)	025269
$(Mn_0,9Co_0,2)_2P_2O_7$	06629(1)	08481(3)	04532(4)	10363(18)	025252
$(Co_0,55Mn_0,45)_2P_2O_7$	06619(2)	08403(4)	04527(3)	10487(19)	025237
$(Co_0,7Mn_0,3)_2P_2O_7$	06613(3)	08371(3)	04520(2)	10502(17)	025215
$Co_2P_2O_7$	06611(2)	08293(3)	04513(2)	10541(13)	025203
$(Mn_0,93Zn_0,07)_2P_2O_7$	06641(2)	08621(3)	04557(2)	10273(10)	025203

Кристалізуються подвійні  $\beta$ -дифосфати в моноклінній сингонії, пр.гр. C2/m; для них характерним є відмінний від лінійного зв'язок P-O-P (кут POP для  $Mn_2P_2O_7$  становить  $165,9^\circ$ ) і роз-

ташування атомів фосфору в одній кристалографічній позиції. В процесі утворення кобальтмісних дифосфатів основна смуга поглинання в оптичних спектрах, яка викликана переходом  ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ , зберігається і зміщується в низькочастотну область ( $14875-16000 \text{ см}^{-1}$ ). Це свідчить про те, що ступінь спотворення октаедрів  $\text{Co-O}_6$  настільки високий, що частину іонів  $\text{Co}^{+2}$  можна умовно розглядати як таку, що має координацію 6.

Подвійні циклотетрафосфати складу  $(M^{II}_{1-x}M^{II}_x)_2P_4O_{12}$  ( $M^{II}=\text{Mg, Mn, Co, Zn}$ ) кристалізуються в моноклінній сингонії (пр.гр.  $C_{2/c}, Z=4$ ) і утворюють безперевні тверді розчини. Температурні режими їх одержання визначаються природою катіона і є мінімальними для цинкмісних циклотетрафосфатів, нагрівання яких вище  $750^\circ\text{C}$  супроводжується модифікаційним переходом низькотемпературної форми циклічного  $\alpha-(M^{II}_{1-x}Zn_x)_2P_4O_{12}$  ( $M^{II}=\text{Mg, Mn, Co}$ ) в високотемпературну  $\beta-[M^{II}_{1-x}Zn_x](PO_3)_2]_n$  - поліфосфат з лінійною будовою аніона. Для циклотетрафосфатів, які не містять цинку, поліморфні переходи при нагріванні до  $900^\circ\text{C}$  відсутні.

Кореляції, встановлені між умовами термообробки гідратованих фосфатів, складом і властивостями ди- і циклотетрафосфатів, складають банк даних, необхідних для реалізації спрямованого синтезу подвійних безводних фосфатів двовалентних металів, в т.ч. і невивчених.

#### 6. Деякі властивості і перспективні галузі застосування подвійних фосфатів двовалентних металів

Результати вивчення прикладного значення вперше синтезованих подвійних фосфатів вказали на перспективність їх використання як нових композиційних матеріалів з широким спектром технічно цінних властивостей.

Лабораторними дослідженнями встановлена ефективність використання дигідро- і середніх фосфатів в якості активних каталізаторів, що мають високу селективність, у реакціях дегід-

ратації спиртів та глибокої конверсії метану, відповідно.

Подвійні дигідрофосфати і продукти їх зневоднення мають значну протонну провідність (електропровідність збільшується від  $4 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ). Вони рекомендовані як тверді протонпровідні електроліти широкої температурної області експлуатації (110-300°C). Цей висновок підтверджується перевіркою їх працездатності як чутливих елементів течешукачів, розроблених в ІЗНХ НАН України.

Порівняння спектрально-люмінесцентних характеристик подвійних конденсованих фосфатів з відомими для промислових люмінофорів К-59 і К-57 визначило перспективність їх використання як основи люмінесцентних матеріалів для короткохвильової області спектру.

Оцінка удобрювальних якостей і агрохімічної ефективності подвійних фосфатів показала доцільність їх використання у сільському господарстві як компонентів комплексних добрив з регульованим вмістом мікроелементів і розчинністю.

В результаті трирічних випробувань встановлено, що використання подвійних дигідрофосфатів у складі поживних розчинів для вирощування овочевих культур на ґрунтових і штучних субстратах тепличних комплексів скорочує на 6 днів строки вивірювання плодів томатів (у порівнянні з споживною сумішшю "Київська овочева фабрика", що широко використовується), на 20-30% підвищує врожай стиглих плодів, покращує їх якісний склад (кількість аскорбінової кислоти зростає з 22 мг% до 28 мг%, цукру - з 1,03% до 1,33%; вміст нітратів зменшується в 1,5 рази).

Дослідна перевірка показала перспективність використання подвійних фосфатів у лісовому господарстві як основи фунгіциду при вирощуванні в розсадниках сіянців хвойних і листяних порід (показник інфекційних захворювань зменшився на 12-18%).

В умовах дослідного-промислового розведення дубового шовкопряду моновольтинної породи Поліський ТАСАР (відгодівельний

пункт Кам'янського лісництва) встановлена ефективність дії подвійних дигідрофосфатів як компоненту мінеральної кормової домішки. Вживання гусіні в дослідних групах збільшилось на 50-67%, загальна урожайність коконів - на 20-26%.

Високий допитливий результат був одержаний при використанні середніх фосфатів як мінеральної кормової домішки в раціоні молочних корів. Випробуваннями, проведеними в радгоспі "Великодимерський" Броварського району Київської області, встановлено збільшення у тварин контрольної групи кількості надояваного молока (на 10-12% в літній і 18-20% в зимовий період), покращення його якості (на 0,07-0,3 абс.% збільшився вміст білка, на 0,12-0,2 абс.% жиру, на 0,19-0,24 абс.% цукру).

Акти випробувань додаються.

#### ВИСНОВКИ

1. Вперше визначені умови одержання і синтезовані подвійні гідратовані фосфати різної протонізації із загальними формулами:

- середні -  $Mn_{3-x}M^{II}_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $M^{II}$  - Mg, Co;  
 $Co_{3-x}M^{II}_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $M^{II}$  - Mg, Mn;  
 $Zn_{3-x}M^{II}_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $M^{II}$  - Mg, Mn, Co;  
 $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ;
- гідро -  $Mg_{1-x}M^{II}_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $M^{II}$  - Mn, Co;  
 $Mn_{1-x}M^{II}_xHPO_4 \cdot 8H_2O$ ,  $M^{II}$  - Mg, Co, Zn;  
 $Co_{1-y}M^{II}_yHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ ,  $M^{II}$  - Mg, Mn, Zn;
- дигідро -  $M^{II}_{1-x}M^{II}_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $M^{II}$  - Mg, Mn, Co, Zn;  
 $Mn_{1-x}M^{II}_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $M^{II}$  - Co, Zn.

Досліджена хімічна природа, проведена систематизація нових фосфорнокислих солей за структурним типом.

2. Сформульовані основні закономірності утворення подвійних фосфатів, згідно яким, кристалічні структури твердих розчинів, області їх існування визначаються сукупністю факторів,

основними з яких є структура, хімічні властивості (в першу чергу, розчинність), умови осадження простих фосфатів і здатність катіонів до прояву ізоморфних заміщень (геометричні, енергетичні та силові характеристики).

На основі взаємозв'язку, встановленого між вищезазначеними параметрами, з'ясовані напрямки зміщення акцентів в значимості факторів для фосфатів різного ступеня протонізації. Для подвійних середніх фосфатів це, в основному, структурний фактор та відмінності в хімічних властивостях; вплив природи катіона проявляється лише на межах гомогенності твердих розчинів. При утворенні магніймісних подвійних фосфатів пріоритетна роль належить фактору відмінності хімічних властивостей, котрі обмежують прояв ізоморфізму у структурі  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . Подвійні середні фосфати утворюються на основі структур менш розчинних солей. Особливості їх утворення пояснюються з позиції структурної хімії та з використанням закономірностей, встановлених в зміні їх розчинності і термодинамічних характеристик.

Відмінні особливості в утворенні протонованих подвійних фосфатів пов'язані з переважним впливом відмінностей характеристик катіонів; значення структурного фактора, хімічних властивостей - другорядне.

Визначені і для кожної пари катіонів пояснені особливості утворення подвійних фосфатів різного ступеня протонізації, які зумовлюються геометричними параметрами, протонакцепторними та іншими властивостями аніона.

З'ясовані шляхи керування структурою подвійних фосфатів, їх складом, властивостями. Показані конкретні напрямки синтезу нових подвійних фосфатів.

3. Розроблені основи прогнозування утворення та реалізації спрямованого синтезу подвійних гідратованих фосфатів дво-валентних металів з заданими структурою, складом, властивостями. Суть їх полягає у комплексній оцінці потенційної здатності

пари катіонів до прояву ізоморфних взаємозаміщень - умови утворення подвійних фосфатів за типом твердих розчинів. Прогнозування хімічної природи передбачає оцінку кристалографічних та фізико-хімічних властивостей простих фосфатів. Ізоструктурні фосфати утворюють неперервні тверді розчини ( $M^{II}_{1-x}M^{II}_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $M^{II}-Mg, Mn, Co, Zn$ ,  $Mg_{1-x}Mn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ), ізодиморфні - обмежені: або два з принципово відмінними структурами ( $Mn_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $0 < x < 0,2$  і  $Co_{1-y}Mn_yHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ ,  $0 < y < 0,45$ ,  $Mn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $0 < x < 1,25$  і  $Co_{3-y}Mn_y(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $0 < y < 1,0$ ), або один ( $Mn_{1-x}Zn_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $0 < x < 0,07$ ,  $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $0 < x < 1$ ). Ізодиморфні фосфати, катіони яких неізоморфні і мають різні координаційні властивості, утворюють подвійні солі, структура яких відмінна від структур обох простих фосфатів ( $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ).

4. Досліджений стан молекул води і характер взаємодії протонвмісних груп з іншими елементами кристалічної структури подвійних фосфатів. На основі оціночних розрахунків енергії Н-зв'язків визначені закономірності його зміни в рядах ізоструктурних солей різного ступеня протонізації.

5. Встановлена послідовність термічних і структурних перетворень, які супроводжують виведення подвійних фосфатів. В'ясовані та обґрунтовані відмінні особливості процесів їх термолізу. Запропоновані детальні схеми процесу, згідно яких механізм термолізу залежить від факторів, що визначають стан води в кристалічній решітці фосфатів, а саме: протонакцепторних властивостей аніона, кристалічної структури солі, її гідратності, природи катіона.

Відмічена визначаюча роль структурного фактора в процесах термолізу середніх фосфатів. Відмінною рисою виведення протонованих фосфатів є реалізація одночасно двох різних механізмів видалення води (молекулярного та дисоціативного), які зумовлюють процеси, що супроводжують термоліз, склад і механізми

утворення зневоднених фосфатів. Результат молекулярного механізму - утворення конденсованих фосфатів, дисоціативного - вільних фосфорних кислот, участь яких в утворенні продуктів термолізу гідрофосфатів - процес, вперше встановлений в даній роботі як той, що визначає один із паралельних напрямків термолізу протонованих фосфатів. Виділення вільних фосфорних кислот є результатом двох процесів: внутрішньомолекулярного гідролізу та диспропорціювання протонованих моно- і поліфосфатних аніонів.

Дана оцінка впливу природи катіонів на структурні перебудови та напрямки фізико-хімічних перетворень, що супроводжують зневоднення подвійних фосфатів різного ступеня протонізації.

Встановлені кількісні кореляції між структурою, складом вихідного кристалогідрату, станом води в ньому, механізмом зневоднення, глибиною внутрішньомолекулярного гідролізу і аніонної конденсації, складом і властивостями продуктів термолізу.

6. Вперше сформульовані основні закономірності термолізу подвійних гідратованих середніх, гідро- і дигідрофосфатів дво-валентних металів, що склали основу подальшого розвитку теоретичних уявлень про термоліз солей, ускладнений процесами диспропорціювання, аніонної конденсації, внутрішньомолекулярного гідролізу. Розкриті механізми цих процесів.

7. Встановлені умови синтезу і одержані нові конденсовані ди- і циклотетрафосфати із загальними формулами  $\beta\text{-}(M^{II}_{1-x}M^{II}_x)_2P_2O_7$  і  $(M^{II}_{1-x}M^x)_2P_4O_{12}$ ,  $M^{II} - \text{Mg, Mn, Co, Zn}$ . З'ясовані закономірності їх утворення, найважливіші характеристики. Показано, що подвійні циклотетрафосфати, як і дифосфати магнію-марганцю, утворюють неперервні тверді розчини,  $\beta\text{-}(M^{II}_{1-z}Co_z)_2P_2O_7$ ,  $M^{II}-\text{Mg, Mn}$ , - квазінеперервні, незважаючи на принципово відмінний механізм їх одержання із ізоморфних солей. Особливістю їх є відсутність гомогенності в області значень  $0,12 < z < 0,83$  і  $0,2 < z < 0,55$ , відповідно.

Встановлені кореляції між умовами термообробки, складом і

властивостями зневоднених фосфатів. Вони складають банк даних, необхідних для прогнозування і реалізації керованого синтезу нових невивчених безводних солей.

8. Визначені області практичного використання синтезованих подвійних фосфатів як нових композиційних матеріалів різного призначення з заданим комплексом поліфункціональних властивостей: активні каталізатори процесу органічного синтезу, тверді протонпровідні електроліти, основа люмінесцентних матеріалів. Показана перспективність використання подвійних фосфатів в рослинництві, лісовому господарстві, тваринництві.

Основний зміст дисертації викладено в публікаціях:

1. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н. Двойные ортофосфаты цинка-кобальта как твердые растворы на основе орторомбического гопеита // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. N 6. С. 1377-1381
2. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Рябцева Н.В. Кристаллогидраты двойных гидрофосфатов марганца и кобальта и их природа // Докл. АН СССР. 1992. N 2. С. 298-303.
3. Антрапцева Н.М. Про умови одержання та природу подвійних дигідрофосфатів марганцю-кобальту дигідратів // Доповіді АН України. 1993. N 8. С. 126-130.
4. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Рябцева Н.В. Нові дані про термоліз  $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$  // Доповіді АН України. 1993. N 9. С. 130-135.
5. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Рябцева Н.В. Химизм образования двойных дифосфатов марганца-кобальта // Доповіді АН України. 1994. N 2. С. 155-160.
6. Shchegrov L.N., Antraptseva N.M., Kopilevich V. Chemistry of double and individual phosphates of Divalent Metals // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1990. V. 51/52. P. 149-152.
7. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н. Особенности взаимодействия смеси растворов сульфатов цинка и кобальта с двухзамещенным фосфатом аммония // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. N1. С. 2523-2528.

8. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н. О природе двойных трехзамещенных ортофосфатов цинка-кобальта // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. N 11. С. 2818-2824.
9. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Геворкьян С.В. Инфракрасные спектры поглощения двойных трехзамещенных ортофосфатов цинка-кобальта // Журн. неорг. химии. 1984. Т. 29. N 10. С. 2482-2487.
10. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н. Термолиз двойного дигидрофосфата цинка-кобальта состава  $Zn_{0,5}Co_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. N 11. С. 1133-1139.
11. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Костенко А.С. Термическая устойчивость гидратов трехзамещенных двойных фосфатов цинка-кобальта // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. N 4. С. 386-389.
12. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Влияние скорости нагрева кристаллогидратов на природу их твердофазовых превращений // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. N 5. С. 462-464.
13. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Образование однозамещенных ортофосфатов цинка-кобальта // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. N 8. С. 807-812.
14. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Об условиях синтеза полифосфатов аммония путем термолиза однозамещенного ортофосфата аммония // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. N 8. С. 808-810.
15. Геворкьян С.В., Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н. Состояние молекул воды в двойных ортофосфатах цинка-кобальта со структурой типа гопейта // Сб. Кристаллохимия и спектроскопия минералов. Киев: Наукова думка. 1984. С. 116-125.
16. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Костенко А.С. Исследование термической дегидратации двойного ортофосфата цинка-кобальта  $Zn_{0,5}Co_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. N 12. С. 3072-3077.
17. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Исследование процесса и продуктов термического разложения двухзамещенного фосфата аммония // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. N 7. С. 1667-1670.
18. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Взаимодействие смеси основных

- карбонатов цинка и кобальта с ортофосфорной кислотой // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. N 8. С. 797-802.
19. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Химизм термоллиза индивидуальных дигидрофосфатов цинка и кобальта // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. N 2. С. 127-133.
20. Геворкьян С.В., Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н. Применение ИК спектроскопии к изучению процесса обезвоживания тетрагидратов ортофосфатов // Журн. прикл. спектроскоп. 1985. Т. 42. N5. С. 807-812.
21. Щегров Л.Н., Вдовенко О.П., Антрапцева Н.М. Особенности процесса термической дегидратации  $\text{NaN}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. N 1. С. 66-69.
22. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Рудый И.В. Исследование взаимодействия смеси растворов хлоридов кальция и кобальта с гидрофосфатом аммония // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. N 10. С. 2537-2540.
23. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Пономарева И.Г., Донец И.Г. Двойные дигидрофосфаты магния-марганца как твердые растворы замещения // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. N 9. С. 2159-2163.
24. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Рудый И.В. Взаимодействие ионов кальция и цинка с гидрофосфатом аммония в водных растворах // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. N 11. С. 2840-2842.
25. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Пономарева И.Г. Изучение состава продуктов взаимодействия основного карбоната цинка и карбоната кальция с ортофосфорной кислотой // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. N 6. С. 1407-1412.
26. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Пономарева И.Г. О составе твердой фазы, образующейся при совместном осаждении дигидрофосфатов кальция и некоторых d-элементов (Mn, Zn, Co, Cu) // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. N 2. С. 352-355.
27. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Пономарева И.Г. Термоллиз твердого раствора дигидрофосфата магния-марганца на примере  $\text{Mg}_0,5\text{Mn}_0,5(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Журн. неорганической химии. 1988. Т.

33. N 5. С. 1185-1189.
28. Антрапцева Н.М., Пономарева И.Г., Щегров Л.Н., Сегеда Н.М. Об условиях получения и физико-химических характеристиках двойных дигидрофосфатов магния-кобальта // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. N 10. С. 2495-2498.
29. Пономарева И.Г., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Получение и свойства двойных дигидрофосфатов магния-цинка // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. N 11. С. 2832-2836.
30. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Пономарева И.Г. Влияние состава двойных дигидрофосфатов магния-марганца на процесс их термосработки // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. N 2. С. 3036-3040.
31. Рудый И.В., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. О составе и условиях образования двойных средних гидратированных фосфатов кобальта-магния // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. N 5. С. 1334-1338.
32. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Федюшкин Б.Ф. Получение и характеристика фосфатов, содержащих микроэлементы // Хим. технология. Киев: Наукова думка, 1988. N 2. С. 39-47.
33. Антрапцева Н.М., Рудый И.В., Щегров Л.Н. Взаимодействие растворов хлорида кобальта и гидрофосфата аммония // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. N 3. С. 250-252.
34. Геворкьян С.В., Антрапцева Н.М. ИК спектроскопическое исследование  $Zn_0,5Co_0,5(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и продуктов его обезвоживания // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. N 8. С. 812-815.
35. Антрапцева Н.М., Зиновкина Н.В. Синтез и природа двойных гидрофосфатов магния-марганца // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. N 10. С. 2506-2510.
36. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Пономарева И.Г. Процесс и продукты термолиза  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1989. Т. 25. N 2. С. 308-312.
37. Пономарева И.Г., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Двойные фосфаты магния-марганца как перспективные удобрения широкого фронта действия // Изв. ВУЗ'ов. Сер. Химия и химич. технологи-

- гия. 1989. Т. 32. N 3. С. 56-59.
38. Левченко Л.А., Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н. Регулирующее действие двойного дигидрофосфата магния-цинка в оптимизации питания томатов в условиях защищенного грунта // Физиология и биохимия культурных растений, 1989. Т. 21. N 3. С. 273-278.
39. Рудый И.В., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Синтез гидратированных средних монофосфатов цинка-магния // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. N 5. С. 830-833.
40. 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. Т. 33. N 2. С. 360-364.
41. Рудый И.В., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Антишко А.Н. Рентгенографическое исследование двойных средних фосфатов кобальта и магния // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. N 3. С. 800-803.
42. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Рудый И.В. Термическая дегидратация октагидратов двойных средних фосфатов кобальта-магния // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. N 6. С. 1483-1491.
43. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Дегтяренко Л.Н. О составе, условиях образования и химической природе двойных средних гидратированных фосфатов цинка и марганца // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. N 12. С. 3042-3047.
44. Рудый И.В., Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Об условиях осаждения двойных средних гидратированных фосфатов магния и марганца (кобальта, цинка) // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. N 7. С. 1675-1678.
45. Антрапцева Н.М., Рябцева Н.В., Белый Н.М. Колебательные спектры и кристаллохимические особенности  $\text{MnPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // Коорд. химия. 1991. Т. 17. N 5. С. 682-685.
46. Рудый И.В., Антрапцева Н.М. Растворимость и термодинамические характеристики двойных гидратированных фосфатов некоторых двухвалентных металлов // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. N 11. С. 2791-2795.

47. Антрапцева Н.М., Рябцева Н.В., Щегров Л.Н. Колебательные спектры двойных гидрофосфатов марганца-кобальта тригидратов // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. N 11. С. 2869-2874.
48. Рудый И.В., Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н. Синтез двойных гидратированных средних фосфатов марганца-магния // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. матер. лн. 1991. Т. 27. N 5. С. 1019-1022.
49. Антрапцева Н.М., Рябцева Н.В., Белый Н.В. Спектральное исследование гидрофосфата кобальта полторагидрата // Журн. прикл. спектроскоп. 1991. N 1. С. 122-126.
50. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Дегтяренко Л.Н. Двойные фосфаты цинка-марганца как новый вид микроудобрений // Сб. науч. тр. Химизация и агроэкология. Киев: УСХА, 1991. С. 119-122.
51. Антрапцева Н.М., Дегтяренко Л.Н., Рябцева Н.В. Определение марганца, кобальта, цинка в двойных фосфатах // Изв. ВУЗ'ов. Химия и химическая технология. 1992. Т. 35. N 10. С. 40-45.
52. Антрапцева Н.М., Рябцева Н.В. Оптимизация условий получения двойных гидрофосфатов марганца-кобальта тригидратов // Хим. технология. 1992. N 1. С. 75-77.
53. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Рябцева Н.В. О получении и кристаллохимических особенностях полторагидратов двойных гидрофосфатов кобальта-марганца // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. N 5. С. 800-803.
54. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Рябцева Н.В. Получение и природа кристаллогидратов двойных гидрофосфатов марганца-кобальта // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. N 6. С. 1214-1217.
55. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н. Термические превращения  $Mg_{0,5}Zn_{0,5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. N 3. С. 502-506.
56. Антрапцева Н.М., Рябцева Н.В., Щегров Л.Н. Особенности образования и химическая природа двойных гидрофосфатов марганца и цинка // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. N 8. С. 1259-1263.
57. Антрапцева Н.М., Рябцева Н.В., Щегров Л.Н. Синтез и химичес-

- кая природа двойных дигидрофосфатов марганца-цинка // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. N 10. С. 1595-1599.
58. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Рябцева Н.В. Термолиз тригидратов двойных гидрофосфатов марганца-цинка // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. N 11. С. 1788-1791.
59. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Рябцева Н.В., Рудый И.В. Особенности термолиза кристаллогидратов двойных гидрофосфатов марганца-кобальта // Укр.хим.журн. 1994.Т.60.№4.С.403-403.
60. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Дегтяренко Л.Н. Особенности образования и химическая природа кристаллогидратов двойных средних фосфатов кобальта и марганца / Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39. N 5. С. 750-753.
61. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Дегтяренко Л.Н. Получение и природа кристаллогидратов двойных гидрофосфатов кобальта и магния // Журн.неорганической химии. 1994. Т. 39. N 5. С. 764-767.
62. Антрапцева Н.М., Рябцева Н.В., Болелый С.В. Термические превращения двойных гидрофосфатов кобальта-марганца полугидратов // Укр. хим. журн. 1994. Т. 60. N 4. С. 412-416.
63. А. с. 1104108 (СССР) Двойной фосфат цинка-кобальта // Л.Н. Щегров, Н.М. Антрапцева. Оpubл. 23.07.84. В.И. N 27.
64. А. с. 1191444 (СССР) Двойные однозамещенные фосфаты цинка-кобальта // Л.Н. Щегров, Н.М. Антрапцева, А.П. Лисовал, Н.Я. Ярыгина. Оpubл. 15.11.85. В.И. N 42.
65. А. с. 1323043 (СССР) Питательная среда для выращивания томатов в условиях защищенного грунта / Л.А. Левченко, Н.М. Антрапцева, Л.Н. Щегров, И.Н. Гудков. Оpubл.15.07.87. В.И. N26.
66. А. с. 1301777 (СССР) Способ получения однозамещенного фосфата меди моногидрата // Л.Н. Щегров, Н.М. Антрапцева, И.Г. Пономарева и др. Оpubл. 07.04.87. В.И. N 13.
67. А. с. 1366474 (СССР) Двойные дигидрофосфаты магния-марганца // Л.Н. Щегров, Н.М. Антрапцева, И.Г. Пономарева и др. Оpubл. 15.01.88. В.И. N 12.

68. А. с. 1444298 (СССР) Двойные дигидрофосфаты магния-цинка // Л.Н. Щегров, Н.М. Антрапцева, И.Г. Пономарева и др. Оpubл. 15.12.88. В.И. N 46.
69. А. с. 1474085 (СССР) Двойные полифосфаты магния-цинка // Л.Н. Щегров, Н.М. Антрапцева, И.Г. Пономарева, А.П. Лисовал, Н.В. Правиллов. Оpubл. 23.04.89. В.И. N 15.
70. А. с. 1525119 (СССР) Двойные средние фосфаты цинка-магния и способ их получения // Л.Н. Щегров, Н.М. Антрапцева, И.В. Рудый и др. Оpubл. 30.11.89. В.И. N 44.
71. А. с. 1553521 (СССР) Двойные гидрофосфаты магния-марганца и способ их получения // Н.М. Антрапцева, Л.Н. Щегров, А.П. Лисовал, М.В. Правиллов. Оpubл. 31.03.90. В.И. N 12.
72. А. с. N 1535822 (СССР) Двойные дигидрофосфаты магния-кобальта // Л.Н. Щегров, Н.М. Антрапцева, И.Г. Пономарева. Оpubл. 15.01.90. В.И. N 2.
73. А. с. 1553520 (СССР) Двойной гидратированный средний фосфат кобальта-магния в качестве минеральной кормовой добавки повышенной питательной ценности // И.В. Рудый, Л.Н. Щегров, Н.М. Антрапцева. Оpubл. 30.03.90. В.И. N 12.
74. А. с. 1648898 (СССР) Двойные дигидрофосфаты марганца-кобальта дигидраты // Н.М. Антрапцева, Щегров Л.Н., И.Г. Пономарева и др. Оpubл. 15.05.91. В.И. N 18.
75. А. с. 1650577 (СССР) Двойные средние гидратированные фосфаты марганца-магния // Н.М. Антрапцева, Л.Н. Щегров, И.В. Рудый и др. Оpubл. 23.05.91. В.И. N 19.
76. Положит. решение ВНИИГПЭ на выдачу патента от 26.05.92 по заявке N 4948347/(052972). Двойные гидрофосфаты марганца-кобальта тригидраты / Н.В. Рябцева, Л.Н. Щегров, Н.М. Антрапцева.
77. Положит. решение ВНИИГПЭ на выдачу патента от 07.04.94 по заявке N 5026794/26 (001041), Двойные дигидрофосфаты марганца-цинка тетрагидраты и способ их получения / Н.В. Рябцева, Н.М. Антрапцева, Л.Н. Щегров.

78. Положит. решение ВНИИГПЭ на выдачу патента от 07.04.94 по заявке N 5030193/26 (003264). Тетрагидрат дигидрофосфата марганца и способ его получения / Н. В. Рябцева, Н. М. Антрапцева, Л. Н. Щегров.
79. Положит. решение ВНИИГПЭ на выдачу патента от 07.04.94 по заявке N 5021442/26 (066843). Гидратированный двойной гидрофосфат марганца-цинка / Н. М. Антрапцева, Н. В. Рябцева, Л. Н. Щегров.
80. Положит. решение на выдачу патента Украины от 25.05.94 по заявке N 94250569/4. Двойные гидрофосфаты кобальта-марганца и способ их получения / Н. М. Антрапцева, Л. Н. Щегров и др.
81. Положит. решение ВНИИГПЭ на выдачу патента от 07.04.94 по заявке N 5018739/26. Тригидрат гидрофосфата магния-кобальта / Н. М. Антрапцева, Л. Н. Щегров.
82. Положит. решение на выдачу патента Украины от 25.05.94 по заявке N 94250568/4. Способ получения гидрофосфата кобальта полуторагидрата / Л. Н. Щегров, Н. М. Антрапцева, Н. В. Рябцева.
83. Antraptseva N.M., Gevorkyan S.V., Shchegrov L.N. The State of Water in Zinc-cobalt orthophosphates from IR-spectroscopy Data // 16<sup>th</sup> European congress on Molecular Spectroscopy. Sofia, Bulgaria, 1983. P. 174.
84. Antraptseva N.M., Shchegrov L.N. Formation of double zinc-cobalt orthophosphates and their nature // XXIII International Conference on Coordination chemistry. Colorado. USA. 1984. P. 151.
85. Antraptseva N.M., Shchegrov L.N., Ponomaryova I.G. Coordinational compounds on the basis of divalent metal phosphates // XXIV International conference on coordination chemistry. Greece. Athens. 1986. P. 308.
86. Shchegrov L.N., Antraptseva N.M., Ponomareva I.G. Solidphase conversions of the dihydrophosphates aquacomplexes of magnesium-manganese // XXV International conference on coordination chemistry. Nanjing, China. 1987. Abstracts of papers. P. 795.
87. Antraptseva N.M., Ponomareva I.G., Lisoval A.P. Magnesium-manganese phosphates used as fertilizers with regulated compost-

- tion and properties//VII Kongres Chemia v Polnohospodarstve, Agrichem'87. Zbornik prednasok. Bratislava. 1987. P. 71-72.
88. Shchegrov L.N., Antraptseva N.M., Rudyi I.V. Double zinc-containing phosphates as mineral fertilizers with extended effect // VII Kongres Chemia v Polnohospodarstve, Agrichem'87. Zbornik prednasok. Bratislava. 1987. P. 70-71.
89. Antraptseva N.M., Shchegrov L.N., Rudyi I.V. Synthesis and structure Aquacomplexes of double secondary zincocontained Phosphates // XXV International conference on coordination chemistry. Nanjing. China. 1987. Abstracts of papers. P. 796.
90. Shchegrov L.N., Antraptseva N.M., Kopilevich V. Chemistry of Double and Individual Phosphates and Polyphosphates of Divalent Metals // XI International Conference on Phosphorus Chemistry. Tallinn.USSR. 1989. Abstracts of lectures. P. 5-19.
91. Antraptseva N.M., Gevorkyan S.V., Shchegrov L.N. IR Spectroscopy of Some Double Phosphates of Divalent Metals // XXVI Colloquium Spectroscopicum Internationale. Bulgaria. Sofia. 2-9 July. 1989. P. 144.
92. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Направленный синтез и термолиз двойных фосфатов двухвалентных металлов // Сб. докл. Международной н.-техн. конференции "Актуальные проблемы фундаментальных наук". СССР. Москва. 28 окт. - 3 ноября. 1991. Изд-во МГТУ. 1991. Т. 5. С. 98.
93. Zazhigalov V.A., Komashko G.A., Degtyarenko L.N., Antraptseva N.M. Oxidative Methylation of Toluene on Phosphate Catalysts // The 1-st Ukrainian-Polish Seminar on Catalysis. Poland. Cracow. 11-14 October. 1994. P. 16.
94. Антрапцева Н.М. Направленный синтез двойных фосфатов двухвалентных металлов с полифункциональными свойствами // VI Научково-технічний семінар по фосфору "Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук" (Фосфор України-93). Львів, 27-30 вересня 1993 року. С. 24.

Antraptseva N.M. The synthesis and thermolysis of double hydrated phosphates of divalent metals.

The Thesis is the manuscript and is represented for searching the scientific degree of Doctor of Chemical Sciences majoring in specialization 02.00.01 - Inorganic chemistry, National agrarian university of Ukraine, Kiev, 1995.

It was carried out complex of theoretical and experimental research, in the result of that it was determined the formation conditions and synthesized three main groups of new double hydrated phosphates of divalent metals ( $M^{II}$ - Mg, Ca, Mn, Co, Zn) with different degree of protonization. It had been stated relationships between synthesis conditions-structure-composition-properties of synthesized phosphates. It was found out the peculiarities and was formulated conformities of laws of their formation. It was made their systematization by structure type. It was found out ways of control by these characteristics. It had been developed physics and chemical basis of formation prognosing of new inorganic compounds - double hydrated and waterless phosphates.

In the first time it was formulated the main conformities of law of double middle, hydro- and dihydrophosphates of divalent metals thermolysis. It was composed the base of the next development of theoretical ideas about phosphoric salts thermolysis complicating by the disproportion, anion condensation and intramolecular hydrolysis processes. It was revealed the mechanisms of these processes.

It was determined perspective spheres synthesized salts practical using.

The obtained results were made the basis of the new scientific direction in the phosphate chemistry: "Formation prognosing control synthesis and thermolysis of double hydrated phosphates of divalent metals".

Антрапцева Н.М. Синтез и термоллиз двойных гидратированных фосфатов двухвалентных металлов.

Диссертация является рукописью и представлена на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия, Национальный аграрный университет Украины, Киев, 1995.

Выполнен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, в результате которых впервые определены условия получения и синтезированы три большие группы новых двойных гидратированных фосфатов двухвалентных металлов ( $M^{II}$  - Mg, Ca, Mn, Co, Zn) различной протонизации. Произведена их систематизация по структурному типу. Выявлены особенности и сформулированы закономерности образования. Установлена взаимосвязь условия синтеза-структура-состав-свойства синтезированных фосфатов. Выявлены пути управления этими характеристиками. Разработаны физико-химические основы прогнозирования образования новых неорганических соединений - двойных гидратированных и безводных фосфатов.

Впервые сформулированы основные закономерности термоллиза двойных средних, гидро- и дигидрофосфатов двухвалентных металлов. Они составили основу дальнейшего развития теоретических представлений о термоллизе фосфорнокислых солей, осложненном процессами диспропорционирования, анионной конденсации, внутримолекулярного гидролиза. Раскрыты механизмы этих процессов.

Показаны перспективные области практического использования синтезированных солей.

Полученные результаты составили основу нового научного направления в химии фосфатов "Прогнозирование образования, управляемого синтеза и термоллиза двойных гидратированных фосфатов двухвалентных металлов".

К л ю ч о в і с л о в а

Подвійні гідратовані фосфати, тверді розчини, спрямований синтез, стан молекул води, термоліз, безводні фосфати.

*Н. Антрапцева*

Підп. до друку

Формат 60x84/16

Папір друк. Друк офсетний.

Умов. друк. аркушів 2. Тираж 100

Заказ №80

---

Київ, 252041, пров. Сільськогосподарський, 4.

AB 32.059

**AB 32.059**