

## ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ УТВОРЕННЯ БІНАРНИХ МАНГАНУ(II) І КАЛЬЦІЮ ФОСФАТІВ

Антрапцева Н. М.<sup>1</sup>, Біла Г.М.<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України,  
[aspirant\\_nubipu@ukr.net](mailto:aspirant_nubipu@ukr.net)

<sup>2</sup>Національний університет харчових технологій, [Bilagalina2017@gmail.com](mailto:Bilagalina2017@gmail.com)

Взаємодією водних розчинів солей, що містять два двовалентні катіони, з гідрогенфосфатом натрію (калію або амонію) одержують гідратовані фосфати різні за хімічною природою і властивостями – тверді розчини, подвійні або прості солі [1-3].

Прикладом перших є твердий розчин середніх фосфатів мангану(II) і магнію загальної формули  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ), отриманий взаємодією суміші водних розчинів мангану(II) і магній сульфатів з  $(NH_4)_2HPO_4$  [2]. Осадженням з суміші водних розчинів кальцій і цинк хлоридів натрій гідрогенфосфатом одержують відомий антикорозійний пігмент – подвійний цинку-кальцію фосфат складу  $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . За хімічною природою він є подвійною сіллю постійного хімічного складу [3]. Відомості про гідратовані середні бінарні мангану(II) і кальцію фосфати в патентній і науково-технічній літературі відсутні.

Мета даної роботи – дослідити умови утворення, вивчити склад та хімічну природу продуктів взаємодії водних розчинів солей мангану(II) і кальцію з натрій гідрогенфосфатом.

Дослідження взаємодії в системі  $Mn(NO_3)_2$ - $Ca(NO_3)_2$ - $Na_2HPO_4$ - $H_2O$  виконували методом залишкових концентрацій при  $25 \pm 1^\circ C$ . В якості вихідних використовували 0,05 моль/л водні розчини солей та 0,2 моль/л розчин осаджувача –  $Na_2HPO_4$ . Умови спільного осадження йонів  $Mn^{2+}$  і  $Ca^{2+}$  обирали на підставі серії пошукових дослідів, а також літературних відомостей [2,3]. Методична частина дослідження аналогічна описаному в [2]. У складі твердої фази визначали вміст фосфору (ваговий хінолінмолібдатний метод), катіонів (комплексометричне титрування) і води. Для ідентифікації застосовували методи рентгенофазового та ІЧ спектроскопічного аналізів.

Результати аналізу рівноважної твердої фази, що утворюється під час взаємодії в системі  $Mn(NO_3)_2$ - $Ca(NO_3)_2$ - $Na_2HPO_4$ - $H_2O$  при різному відношенні катіонів у вихідних розчинах ( $K = Mn/Ca$ , мольне), наведено в таблиці.

**Таблиця**

Характеристика рівноважної твердої фази в системі  
 $Mn(NO_3)_2$ - $Ca(NO_3)_2$ - $Na_2HPO_4$ - $H_2O$  ( $25 \pm 1^\circ C$ ,  $n = 0.67$ )

$K = Mn/Ca$ , мольне	Хімічний склад, % мас.				Фазовий склад (за результатами РФА та ІЧ спектроскопії)
	Ca	Mn	P	$n_{I=P/\Sigma}$ Ca, Mn	
0.00	24,44	-	16.90	0.89	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O + Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$
0.05	23,42	1.58	16.72	0.94	Механічна суміш $CaHPO_4 \cdot 2H_2O + Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$
0.125	20,05	5.86	16.59	0.91	
0.50	18.53	20.93	16.23	0.80	
1.00	0.51	36.93	15.84	0.68	$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O + CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
1.50	0.00	40.28	15.21	0.67	$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O^*$
5.00	0.00	40.30	15.18	0.67	
25.00	0.00	40.31	15.17	0.67	

\* Для  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  розраховано, % мас.: Mn – 40.32, P – 15.17,  $H_2O$  – 13.21.

Відповідно до отриманих даних, взаємодія у разі  $K=0$  ( $Mn^{2+}$  у складі вихідних розчинів відсутній) супроводжується утворенням твердої фази, ідентифікованої як кальцій гідрогенфосфат складу  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  з незначною кількістю середнього фосфату  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ .

Осадження фосфатів із суміші розчинів нітратів, що містять навіть незначну кількість мангану ( $K=0.05$ ) призводить до зміни хімічного і фазового складу осаду (табл.). Утворення середнього кальцію фосфату за цих умов не відбувається. Осад представлений механічною сумішшю двох кристалічних фаз –  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і середнього манган(II) фосфату складу  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , рентгенометричні і ІЧ спектроскопічні характеристики яких відповідають відомим для індивідуальних  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Кількість  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , що утворюється при  $K=0.05$  в якості домішкової фази, закономірно збільшується за зростанням вмісту мангану(II) в складі вихідних розчинів ( $0.05 < K \leq 0.50$ ),  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – зменшується. Встановлені у складі гетерофазного осаду зміни чітко фіксуються за вмістом кальцію, мангану(II), фосфору, відповідно до якого відношення  $n_1 = P/\sum \text{Mn, Ca}$  зменшується з 0.94 до 0.80, характеризуючи зменшення частки протонованого фосфату –  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (табл.). На рентгенограмах цих фосфатів зменшується кількість та інтенсивність дифракційних відображень, що відповідають  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В ІЧ спектрах також більш чітко фіксуються смуги поглинання, характерні для коливань аніону  $\text{PO}_4^{3-}$ . Смуги поглинання, характеристичні для протонованих фосфатних аніонів (для  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  це смуги з максимумами 2950, 2380, 2280  $\text{cm}^{-1}$ ) значно втрачають інтенсивність (особливо за умов  $K=0.50$ ).

Спектральна картина ще більш змінюється в ІЧ спектрах фосфатів, одержаних при  $K=1.0$ . За цих умов  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  реєструється як основна складова двофазного осаду.  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , відповідно до результатів хімічного та рентгенофазового аналізів, присутній в осаді в незначних кількостях (0.51% мас. Ca). Значення  $n_1$  практично досягає величини, що відповідає розрахунковим значенням для середніх фосфатів (табл.).

Хімічний аналіз осаду, одержаного за умов  $1.00 < K \leq 25.00$ , свідчить про те, що незалежно від вмісту кальцію і мангану(II) в суміші вихідних розчинів, кальцій у складі твердої фази відсутній. Відношення  $n_1$  в ній становить 0.67, характеризуючи осадження лише середнього манган(II) фосфату, вміст інгредієнтів в якому відповідає фосфату складу  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Дані хімічного аналізу добре корелюють з результатами рентгенофазового та ІЧ спектроскопічного досліджень фосфатів, що осаджуються за умов  $1.00 < K \leq 25.00$ . Аналіз набору дифракційних відображень, інтенсивності та значень міжплощинних відстаней на рентгенограмах свідчить про їх ідентичність з рентгенометричними характеристиками відомими для  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Цей висновок цілком підтверджуються й аналізом ІЧ спектрів, відповідно до якого характер поглинання в цілому, набір смуг поглинання, їх частоти та інтенсивність у всьому спектральному діапазоні аналогічні відомим для індивідуального  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Отже, визначено склад та хімічну природу продуктів взаємодії в системі  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Показано, що зміна вмісту катіонів у вихідних розчинах в області  $0 < K = \text{Mn}/\text{Ca}$  (мольне)  $\leq 1.00$  позначається на кількісному співвідношенні фосфатів  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  у гетерофазному осаді. За умов  $1.00 < K \leq 25.00$  осаджується індивідуальний  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Бінарний середній мангану(II) і кальцій фосфат в умовах даного експерименту не утворюється.

1. Acton A.Q. Phosphates – advances in research and application / A. Q. Acton. – Atlanta, Georgia : Scholarly Editions, 2013. – 374 p.

2. Антрапцева Н.М. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів / Н.М. Антрапцева, Н.В. Солод. – К : "Центр поліграфії "Компринт", 2018. – 443 с.

3. Antraptseva N.M. Synthesis of anticorrosive pigment on the base of Zn-Ca phosphate / N.M. Antraptseva, I. G. Ponomareva // Acta Universitatis Pontica Euxinus. – 2011. – №1. – P.163-165.