

highest efficiency of the catalysts. The yield of the products in the process of dienes hydrogenation increased in the following order of solvents: THF < hexanes << MeOH; this tendency correlates with an increase in the solubility of H<sub>2</sub>. The most efficient catalysts provided the products of complete hydrogenation with up to 90 % yields at p(H<sub>2</sub>) = 100 atm, T = 30 °C for 24 h [1].

The results of this study can be useful for preparative hydrogenation of conjugated dienes, as well as for development of the efficient hydrogenation catalysts.

I. V.V. Subotin, B.V. Vashchenko, V.M. Asaula, E.V. Verner, M.O. Ivanytsya, O. Shvets, E.N. Ostapchuk, O.O. Grygorenko, S.V. Ryabukhin, D.M. Volochnyuk, S.V. Kolotilov. *Molecules* 2023, 28, 1201.

## РОЗЧИННІСТЬ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ КОБАЛЬТУ(II) І МАГНІЮ ФОСФАТІВ

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

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

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

Гідратовані середні фосфати двовалентних металів та їх тверді розчини одержують осадженням в системах типу M<sup>II</sup>SO<sub>4</sub> – M<sup>II</sup>SO<sub>4</sub> – Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (M<sup>II</sup> = Mg, Mn, Co, Zn) [1]. Однією з умов, необхідних для реалізації їх спрямованого синтезу, є наявність надійних даних про добуток розчинності індивідуальних фосфатів і твердих розчинів на їх основі.

Величини добутку розчинності (ДР), одержані для середнього кобальту(II) фосфату октагідрату різними авторами, значно відрізняються між собою. ДР Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, за даними одних авторів, становить 5.7·10<sup>-25</sup>, інших – 1.8±0.7·10<sup>-35</sup> [2]. Дані про ДР твердого розчину гідратованих кобальту(II) і магніюфосфатів в літературі відсутні.

Мета даної роботи – розрахувати ДР і оцінити термодинамічні характеристики фосфатів складу Co<sub>3-x</sub>Mg<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (0≤x≤1.00).

Для визначення ДР твердого розчину гідратованих фосфатів використовували 10% - ний водний розчин хлоридної кислоти, в якому при різних рН готували насичені розчини солей. Тривалість контакту розчину і осаду становила 30-40 днів. Її встановлювали за стабілізацією величини рН рівноважних розчинів. Після досягнення рівноваги суспензію розділяли. У розчині визначали рН і загальну концентрацію фосфору, осад аналізували хімічним і рентгенофазовим аналізом.

Отримані експериментальні дані використовували для обчислення добутку розчинності за формулами:

$$ДК = [PO_4^{3-}]^2 \cdot [M^{2+}]^3, [M^{2+}] = 3/2 C_p,$$

де C<sub>p</sub> – загальноаналітична концентрація фосфору в розчині, моль/л.

Розрахунок добутку розчинності виконували, використовуючи експериментальні дані про розчинність фосфатів, одержані за двох температур – 298 і 323 К. Добуток концентрацій (ДК) розраховували з використанням визначеної загальної аналітичної концентрації фосфору в розчині. Концентрацію іонів [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] визначали з врахуванням констант ступінчастої дисоціації фосфатної кислоти, рН і загального вмісту фосфору в розчині. Коефіцієнт активності іонів гідрогену обчислювали за формулою Дебая-Гюккеля, коефіцієнт активності йонів PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> і M<sup>2+</sup> знаходили з врахуванням йонної сили розчинів, яку розраховували для двох йонів H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> і M<sup>2+</sup>. ДР фосфатів визначали екстраполяцією залежності ДК = f(I) на нульову йонну силу розчину.

Аналіз залежності добутку концентрацій від йонної сили розчинів, встановленої для фосфатів загальної формули  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1.00$ ), свідчить про те, що у разі збільшення рН значення ДК зменшуються. Істинні значення ДР, отримані екстраполяцією кривої  $-\lg \text{ДК} = f(I)$  на нульову йонну силу розчину, наведено в табл. Там же приведені значення ДР  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1.00$ ), обчислені на підставі експериментальних даних, отриманих при  $50^\circ\text{C}$ .

Розрахунок термодинамічних характеристик утворення і розчинення твердого розчину гідратованих фосфатів складу  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 1.0$ ) виконували, використовуючи отримані значення ДР, відомі формули та термодинамічні характеристики йонів.

Одержані результати представлено в таблиці.

Аналіз даних таблиці свідчить про те, що під час утворення твердого розчину  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) збільшення ступеня заміщення катіону кобальту(II) магнієм ( $x$ ) супроводжується збільшенням розчинності фосфатів і зменшенням значень потенціалу Гіббса процесу розчинення фосфату ( $\Delta G_p^0$ ), ентальпії та ентропії. Відповідно до цього, утворення твердого розчину фосфатів відбувається внаслідок енергетичного виграшу, обумовленого ентальпійним ефектом.

**Таблиця**

ДР і термодинамічні характеристики розчинення і утворення фосфатів твердого розчину складу  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ )

Фосфат	ДР <sub>298</sub>	ДР <sub>323</sub>	$\Delta H_p^0$ , кДж/моль	$\Delta G_p^0$ , кДж/моль	$\Delta S_p^0$ , кДж/(моль·К)	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S^0$ , кДж/(моль·К)
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$5,0 \cdot 10^{-35}$	$1,0 \cdot 10^{-37}$	-198	195,4	-1321	-4800	-4275	1105
$\text{Co}_{2,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-34}$	$1,5 \cdot 10^{-36}$	-205	188,1	-1318	-5003	-4468	1088
$\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$7,0 \cdot 10^{-33}$	$1,0 \cdot 10^{-35}$	-209	183,1	-1316	-5198	-4664	1072

Останній обумовлений меншим йонним радіусом і великим ефективним позитивним зарядом катіонів магнію. Зменшення абсолютних ентропій середніх фосфатів твердого розчину обумовлено меншим значенням ентропії йону  $\text{Mg}^{2+}$  (-138,2 Дж/(моль·К) у порівнянні з ентропією  $\text{Co}^{2+}$  (-110,6 Дж/(моль·К)).

Експериментальні дані, отримані для  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , дозволили пояснити той факт, що утворення твердого розчину на основі структури  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  не відбувається. ДР  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  становить  $1,0 \pm 1 \cdot 10^{-31}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), що істотно більше ДР середнього фосфату кобальту (табл.). Тому додавання до розчину  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  навіть невеликих кількостей (3-5%) йонів  $\text{Co}^{2+}$  призводить до їх переважного осадження у вигляді середніх солей.

Отже, на підставі експериментальних даних розраховано значення ДР твердого розчину гідратованих фосфатів складу  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 1.0$ ) і індивідуального  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Визначено термодинамічні функції утворення і розчинення цих солей і показано, що утворення твердого розчину відбувається внаслідок енергетичного виграшу, який обумовлений зменшенням ентальпії його утворення у порівнянні з ентальпією індивідуальних фосфатів-матриць.

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

2. Антрапцева Н.М., Солод Н.В. Тверді розчини та подвійні фосфати двовалентних металів: Монографія. – К. : ДП "Експо-друк", 2018. – 300 с.