



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 110239

(13) U

(51) МПК

C01B 25/45 (2006.01)

A01N 59/26 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	u 2016 05685	(72) Винахідник(и):	Антрапцева Надія Михайлівна (UA), Танчик Семен Петрович (UA), Солод Надія Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки:	26.05.2016	(73) Власник(и):	НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ, вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ-41, 03041 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	26.09.2016		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	26.09.2016, Бюл.№ 18		

(54) ТВЕРДИЙ РОЗЧИН МАГНІЙ-ЦИНК ДИГІДРОГЕНФОСФАТІВ ТЕТРАГІДРАТІВ

(57) Реферат:

Твердий розчин магній-цинк дигідрогенфосфатів тетрагідратів містить у своєму складі магній, цинк, фосфор, воду. Розчин додатково містить в кристалічній структурі чотири кристалографічно неідентичних молекул кристалогідратної води, дві з яких складають безпосереднє оточення октаедрів Mg - O₆ і Zn - O₆, дві інші розташовані у зовнішній сфері координаційного поліедру, OH-групи молекул води утворюють водневі зв'язки, що значно відрізняються за енергетичною навантаженістю, кристалізується в ромбо-призматичному класі моноклінної сингонії, просторова група P 2/m (L²PC) і має такий вміст інгредієнтів, мас. %: MgO - 13,73-7,88, ZnO - 0,28-10,62, P₂O₅ - 48,85-46,29, H₂O - 37,14-35,21, одержують взаємодією при 20-40 °C і pH 1,0-1,3 суміші гідрокарбонатів магнію і цинку, мольне співвідношення K=Mg/Zn в складі якої становить 105,0-2,5, з 70-87 %-ним розчином фосфатної кислоти. Осад відокремлюють, промивають ацетоном у кількості осад:ацетон=1:5, висушують при кімнатній температурі до постійної маси.

UA 110239 U

Корисна модель належить до неорганічної хімії, а саме до створення нових хімічних сполук - твердого розчину магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів складу $Mg_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 0.4$).

Найбільш близьким аналогом до твердого розчину магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів за технічною суттю і результатом, що досягається, є подвійні дигідрофосфати магнію-цинку загальної формули $Mg_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 0.1$). (А.с. 1444298, опубл. 15.12.1988, бюл. № 46). Вони є кристалами моноклінної сингонії (просторова група $P 2_1/n$, $Z=2$) і мають гідратність 2.0. Одержують їх взаємодією при 25 °С розчину концентрованої фосфатної кислоти з механічною сумішшю гідрокарбонатів магнію і цинку протягом 12-15 годин, осад відфільтровують і висушують. Вміст у них інгредієнтів становить, % мас: MgO-15,69-0,11, ZnO-0,10-27,50, P_2O_5 -55,80-48,22, H_2O - 28,26-24,45. Використовують $Mg_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ у сільському господарстві як мінеральне добриво з мікроелементами.

Недоліком найближчого аналога стосовно об'єкта, що заявляється, є: - низький ступінь гідратації; - кристалографічна ідентичність молекул кристалогідратної води; - відсутність молекул кристалогідратної води в зовнішній сфері координаційного поліедру; - жорстка система водневих зв'язків в кристалічній структурі дигідратів; - близькість енергетичної навантаженості Н-зв'язків. Це впливає на їх фізико-хімічні властивості, знижуючи ефективність і універсальність при використанні як основи фунгіциду для попередження фітофторозу та інфекційного полегання сіяньців листяних і хвойних порід.

Корисною моделлю ставиться задача - створення нових хімічних сполук - твердого розчину магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів, в кристалічній структурі яких містяться чотири кристалографічно неідентичні молекули кристалогідратної води, ОН-групи яких утворюють водневі зв'язки, що значно відрізняються за міцністю і направленістю, сприяючи підвищенню їх ефективності та універсальності при використанні як основи фунгіциду для попередження фітофторозу та інфекційного полегання сіяньців листяних і хвойних порід.

Поставлена корисною моделлю задача вирішується спільним осадженням катіонів Mg^{2+} і Zn^{2+} дигідрофосфат-іоном $H_2PO_4^-$ з фосфорнокислих розчинів, одержаних взаємодією механічної суміші гідрокарбонатів магнію і цинку, взятих у певному співвідношенні, з фосфатною кислотою при фіксованому значенні концентрації іонів гідрогену.

Суть корисної моделі полягає у тому, що твердий розчин магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів, згідно з корисною моделлю, містить в кристалічній структурі чотири кристалографічно неідентичні молекули кристалогідратної води, дві з яких складають безпосереднє оточення октаедрів Mg - O_6 і Zn - O_6 , дві інші розташовані у зовнішній сфері координаційного поліедру, ОН-групи молекул води утворюють водневі зв'язки, що значно відрізняються за енергетичною навантаженістю, кристалізується в ромбо-призматичному класі моноклінної сингонії, просторова група $P 2/m$ (L^2PC) і має такий вміст інгредієнтів, мас. %: MgO-13,73-7,88, ZnO-0,28-10,62, P_2O_5 -48,85-46,29, H_2O -37,14-35,21, одержують взаємодією при 20-40 °С і рН 1,0-1,3 суміші гідрокарбонатів магнію і цинку, мольне співвідношення $K = Mg/Zn$ в складі якої становить 105.0-2.5, з 70-87 %-ним розчином фосфатної кислоти, осад відокремлюють, промивають ацетоном у кількості осад:ацетон = 1:5, висушують при кімнатній температурі до постійної маси.

Нижче наведено конкретні приклади одержання твердого розчину магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів різного хімічного складу.

Приклад 1. В термостатований при 30 °С реакційний посуд, що містить 120 мл води, подають 167 мл 70 % розчину H_3PO_4 до досягнення рН 1,2. Поступово при перемішуванні додають механічну суміш гідрокарбонатів магнію (93,42 г) і цинку (4,52 г) і 160 мл 70 %-го розчину H_3PO_4 , підтримуючи рН 1,2. Тверду фазу відокремлюють, промивають ацетоном (Т:Р=1:5), висушують при кімнатній температурі до постійної маси.

Одержують продукт складу $Mg_{0.9}Zn_{0.1}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Вміст у ньому, мас. %: MgO-12,32; ZnO-2,77; P_2O_5 -48,23; H_2O -36,68.

Приклад 2. Синтез виконують аналогічно прикладу 1, але при 40 °С і дозують механічну суміш гідрокарбонатів, що містить 72,64 г $(MgOH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ і 29,06 г $(ZnOH)_2CO_3 \cdot mH_2O$.

Одержують продукт складу $Mg_{0.6}Zn_{0.4}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Вміст в ньому, мас. %: MgO-7,88; ZnO-10,62; P_2O_5 -46,29; H_2O - 35,21.

Приклад 3. Синтез виконують аналогічно прикладу 1, використовуючи 283 мл 87 % розчину H_3PO_4 і механічну суміш 91,64 г $(MgOH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ і 9,31 г $(ZnOH)_2CO_3 \cdot mH_2O$, які дозують, підтримуючи рН 1,3.

Одержують продукт складу $Mg_{0.8}Zn_{0.2}(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Вміст в ньому, мас. %: MgO-10,80; ZnO-5,43; P_2O_5 -47,58; H_2O - 36,19.

Приклад 4. Синтез виконують аналогічно прикладу 3, але дозують 91,64 г $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і 90,72 г $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($K=1,00$). Одержують механічну суміш цільового продукту і домішкової фази складу $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Приклад 5. Синтез виконують аналогічно прикладу 3, використовуючи вихідні гідроксокарбонати у співвідношенні $K=110,00$. Одержують індивідуальний дигідрофосфат складу $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В табл. 1 наведено характеристику синтезованого твердого розчину магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів різного хімічного складу і обґрунтування умов його одержання.

Таблиця 1

Характеристика твердого розчину магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів складу $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,4$) та умови його утворення

Склад суміші вихідних гідроксокарбонатів			Склад твердої фази				Хімічний	Фазовий (за результатами рентгенофазового та спектроскопічного аналізів)
Співвідношення K=Mg/Zn, мольне	г, на 249 мл 80 %-ної H ₃ PO ₄		Мас. %					
	(MgOH) ₂ CO ₃ ·nH ₂ O	(ZnOH) ₂ CO ₃ ·mH ₂ O	MgO	ZnO	P ₂ O ₅	H ₂ O		
105,0	93,52	1,06	13,73	0,28	48,85	37,14	Mg _{0,99} Zn _{0,01} (H ₂ PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Твердий розчин дигідрофосфатів Mg _{1-x} Zn _x (H ₂ PO ₄) ₂ ·4H ₂ O (0<x≤0,4), моноклінна сингонія, ромбо-призматичний клас, пр. гр. 2/m (L ² PC)
20,0	89,78	4,32	12,32	2,77	48,23	36,68	Mg _{0,9} Zn _{0,1} (H ₂ PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	
10,0	84,83	8,39	10,80	5,43	47,58	36,19	Mg _{0,8} Zn _{0,2} (H ₂ PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	
5,0	78,68	15,77	9,32	8,07	46,92	35,69	Mg _{0,7} Zn _{0,3} (H ₂ PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	
2,5	64,91	26,04	7,88	10,62	46,29	35,21	Mg _{0,6} Zn _{0,4} (H ₂ PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	

Умови синтезу: H_3PO_4 -80 % водний розчин, pH 1,2, температура 25 °C, вміст у гідроксокарбонатах, мас. %: MgO-42,68 %, ZnO-72,32 %.

Там же наведено їх ідентифікацію, яка доводить, що вони є індивідуальними сполуками і містять чотири молекули кристалогідратної води. Визначені за результатами комплексу методів аналізу області гомогенності тетрагідратів становлять $0 < x < 0,09$. Вміст усіх інгредієнтів у $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ такий, мас. %: MgO-13,73-7,88, ZnO-0,28-10,62, P_2O_5 -48,85-46,29, H_2O -37,14-35,21.

Факт утворення нової хімічної сполуки - твердого розчину магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів складу $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,4$) підтверджений результатами фізико-хімічних досліджень: даними хімічного, рентгенофазового, спектроскопічного аналізів (табл. 1-3).

В табл. 2 наведено рентгенометричні характеристики двох представників синтезованого твердого розчину магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів різного хімічного складу.

Таблиця 2

Рентгенометричні характеристики твердого розчину магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів

$\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,4$)

$\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				$\text{Mg}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			
d, нм	J/J ₀ , %	d, нм	J/J ₀ , %	d, нм	J/J ₀ , %	d, нм	J/J ₀ , %
0,718	100	0,2783	89	0,722	100	0,2784	81
0,662	67	0,2698	49	0,664	71	0,2699	46
0,620	42	0,2601	27	0,623	34	0,2603	31
0,559	21	0,2500	17	0,561	20	0,2502	13
0,498	86	0,2444	46	0,499	89	0,2445	50
0,441	8	0,2351	71	0,443	12	0,2352	78
0,426	26	0,2262	12	0,429	29	0,2264	12
0,415	9	0,2204	41	0,417	11	0,2207	44
0,400	14	0,2112	9	0,402	10	0,2112	12
0,371	77	0,2053	89	0,373	71	0,2055	81
0,358	22	0,2010	10	0,358	20	0,2011	14

0,326	17	0,1959	43	0,328	14	0,1959	44
0,298	20	0,1908	21	0,299	24	0,1909	11
0,287	13	0,1853	7	0,287	17	0,1853	14

В табл. 3 - спектроскопічні характеристики, зокрема частоти смуг поглинання (см^{-1}) в СКР, 14 спектрах (при 20 °С, -190 °С) та їх віднесення.

Таблиця 3

Спектроскопічні характеристики $\text{Mg}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

14 спектри поглинання, хвильові числа, см^{-1}		Спектри КР	Віднесення смуг поглинання
20 °С	-190 °С		
3640	3645		} $\nu (\text{H}_2\text{O})$
3550	3540		
3485	3500		
3365	3382		
3195	3195		
3005 ш	3005 ш		
2485	2485		} Смути типу А, В, С
2405	2403		
2305	2305		
1665 пл.	1670 пл.		} $\delta (\text{H}_2\text{O})$
1642	1642		
1300	1300		} $\delta (\text{POH})$
1230	1235		
1170	1180		} $\nu_3 (\nu_{\text{as}})$
1148	1145	1132	
1097	1095		
1055	1060	1054	} $\nu_1 (\nu_{\text{s}})$
988	992		
954	955	934	
900	900	903	
-	890		} $\gamma (\text{POH})$
860	870		
740	750		
-	580		} $\nu_4 (\delta_{\text{as}})$
540	550	554	
-	525		
510	510	507	
490	495		

5

Дані табл. 1-3 доводять, що синтезовані дигідрофосфати є індивідуальними сполуками, тобто містять магній, цинк, фосфор, чотири молекули кристалогідратної води в одній кристалічній решітці і не містять будь-яких домішкових фаз. Області гомогенності, встановлені для $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,4$), розкривають його хімічну природу як обмеженого твердого розчину заміщення. Насиченим твердим розчином є дигідрофосфат складу $\text{Mg}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

10

Кристалізуються $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0,4$) в ромбо-призматичному класі моноклінної сингонії, група $2/m$ (L^2PC) у вигляді білих пластинчастих дрібнодисперсних кристалів. Основу їх кристалічної решітки складають октаедри двох видів Mg - Об і Zn - Об, фосфатні тетраедри і чотири кристалографічно неідентичних молекул кристалогідратної води. Дві з чотирьох молекул води безпосередньо пов'язані з катіоном за донорно-акцепторним механізмом. їх асиметричні ОН-групи утворюють систему Н-зв'язків, енергія яких становить 37,6-42,7 кДж/моль. Дві інші молекули кристалогідратної води некоординовані катіоном. Вони складають зовнішню координаційну сферу і приймають участь в утворенні слабких Н-зв'язків з енергією, що не перевищує 9,1 кДж/моль. Досить різний енергетичний стан молекул води в кристалічній структурі $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ обумовлює значні відмінності в фізико-хімічних властивостях дигідрофосфатів різного складу. Це дозволяє змінювати їх розчинність у водних розчинах,

15

20

сприяючи підвищенню їх ефективності та універсальності при використанні як основи фунгіциду для попередження фітофторозу та інфекційного полягання сіянців листяних і хвойних порід.

Одержані дані однозначно свідчать про те, що твердий розчин магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів складу $Mg_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 0,4$), що пропонуються корисною моделлю, і найближчий аналог - подвійні дигідрофосфати магнію-цинку загальної формули $Mg_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $0 < x < 1,0$ - мають різні кристалічні структури, сингонії, просторові групи, розташування і координаційне оточення катіонів, гідратність, області гомогенності, якісний і кількісний хімічний склад, різні фізико-хімічні властивості та фунгіцидну активність.

Технічним рішенням є те, що наявність в кристалічній структурі твердого розчину магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів складу $Mg_{1-x}Zn_x(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 0,4$) чотирьох кристалографічно неідентичних молекул кристалогідратної води, ОН-групи яких утворюють водневі зв'язки, що в 3,5-4,5 рази відрізняються за енергетичною завантаженістю, обумовлює широкий діапазон змінення фізико-хімічних властивостей дигідрофосфатів тетрагідратів з різним вмістом магнію і цинку, забезпечуючи підвищення їх ефективності та універсальності як основи фунгіциду для попередження фітофторозу та інфекційного полягання сіянців листяних і хвойних порід.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Твердий розчин магній-цинк дигідрофосфатів тетрагідратів, що містить магній, цинк, фосфор, воду, який **відрізняється** тим, що додатково містить в кристалічній структурі чотири кристалографічно неідентичні молекули кристалогідратної води, дві з яких складають безпосереднє оточення октаедрів Mg - O_6 і Zn - O_6 , дві інші розташовані у зовнішній сфері координаційного поліедру, ОН-групи молекул води утворюють водневі зв'язки, що значно відрізняються за енергетичною навантаженістю, кристалізується в ромбо-призматичному класі моноклінної сингонії, просторова група $P 2/m (L^2PC)$ і має такий вміст інгредієнтів, мас. %: MgO - 13,73-7,88, ZnO - 0,28-10,62, P_2O_5 - 48,85-46,29, H_2O - 37,14-35,21, одержують взаємодією при 20-40 °C і рН 1,0-1,3 суміші гідрокарбонатів магнію і цинку, мольне співвідношення $K=Mg/Zn$ в складі якої становить 105,0-2,5, з 70-87 %-ним розчином фосфатної кислоти, осад відокремлюють, промивають ацетоном у кількості осад:ацетон=1:5, висушують при кімнатній температурі до постійної маси.

Комп'ютерна верстка І. Сковцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601