



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 102976

(13) U

(51) МПК

C01B 25/42 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**(21) Номер заявки: **u 2015 05553**(22) Дата подання заявки: **05.06.2015**(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **25.11.2015**(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **25.11.2015, Бюл.№ 22**

(72) Винахідник(и):

**Антрапцева Надія Михайлівна (UA),  
Танчик Семен Петрович (UA),  
Солод Надія Володимирівна (UA)**

(73) Власник(и):

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
БІОРЕСУРСІВ І  
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ,  
вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ, 03041 (UA)****(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЬНИХ ДИФОСФАТІВ ЦИНКУ-КОБАЛЬТУ(II) ПЕНТАГІДРАТІВ****(57) Реферат:**

Спосіб одержання гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) пентагідратів включає взаємодію водних розчинів вихідних реагентів певної концентрації, що містять цинк і кобальт у заданому мольному співвідношенні, і розчин осаджувача у співвідношенні  $n = P_2O_7^{4-} / \Sigma Zn^{2+}, Co^{2+} = 0,1-0,3$ ; промивання осаду та висушуванням за кімнатної температури. Аморфний осад, який утворюється при взаємодії за температури 20-25 °C 0,05-0,5 моль/л водних розчинів суміші цинк і кобальт(II) нітратів з мольним співвідношенням  $K = Co^{2+} / Zn^{2+} = 0,06 \div 1,50$  та натрій дифосфату в присутності гідроксиламіну сульфату, взятому в співвідношенні Со до  $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 = 3,0-5,0$ , розчиняють протягом 0,5-1,0 год. дією газоподібного сульфур(IV) оксиду, взятого в кількості 130-140 % від стехіометрії. Розчин перемішують протягом 3,5-7 год., кристалічний осад промивають водою, висушують.

UA 102976 U



Корисна модель належить до технології неорганічних сполук, а саме до способів одержання солей дифосфатної кислоти - гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) пентагідратів складу  $(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 < y \leq 0,69$ ).

Найближчим аналогом до корисної моделі є спосіб одержання гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) пентагідратів загальної формули  $(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 < y \leq 0,69$ ) [Пат UA № 84656, опубл. 25.10.2013, бюл. № 20]. Їх одержують взаємодією суміші 0.1-0.4 моль/л водних розчинів сульфатів цинку і кобальту(II) з розчином калій дифосфату, взятими у мольному співвідношенні  $K=Zn^{2+}/Co^{2+}=0,67 \div 16,00$ ,  $n=P_2O_7^{4-}/\Sigma Zn$ ,  $Co=0,1-0,3$ . Осад витримують під маточним розчином 13 діб, періодично перемішуючи, відфільтровують, промивають водою, висушують за кімнатної температури.

Недоліком найближчого аналога є велика тривалість процесу, що значно збільшує його енергоємність, одержання дрібнокристалічного цільового продукту, що ускладнює технологію та погіршує його якість і експлуатаційні характеристики.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити енергозберігаючий, технологічно спрощений спосіб одержання гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) пентагідратів складу  $(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 < y \leq 0,69$ ), який дозволить інтенсифікувати процес, зменшуючи енерговитрати, збільшити кристалічність цільового продукту, покращити його якість і умови зберігання, шляхом виключенням довготривалого витримування осаду під маточним розчином та одержанням крупнокристалічного цільового продукту перекристалізацією з слабкокислих розчинів в присутності гідроксиламіну сульфату.

Поставлена задача вирішується тим, що для одержання гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) пентагідратів, згідно з корисною моделлю, аморфний осад, що утворюється при взаємодії за температури 20-25 °C 0,05-0,5 моль/л водних розчинів суміші цинк і кобальт(II) нітратів з мольним співвідношенням  $K=Co^{2+}/Zn^{2+}=0,06 \div 1,50$  та натрій дифосфату в присутності гідроксиламіну сульфату, взятому в співвідношенні  $Co$  до  $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4=3,0-5,0$ , розчиняють протягом 0,5-1,0 год. дією газоподібного сульфур(IV) оксиду в кількості 130-140 % від стехіометрії, розчин перемішують протягом 3,5-7 год., кристалічний осад промивають водою, висушують.

В табл. 1 наведено залежність хімічного і фазового складу гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) пентагідратів, одержаних за способом, що пропонується корисною моделлю, від складу вихідних реагентів (мольного співвідношення кобальту(II) і цинку  $K=Co^{2+}/Zn^{2+}$  в суміші нітратів). Там же наведено їх ідентифікацію за хімічним складом, рентгенометричними і спектроскопічними даними.

В табл. 2 наведено рентгенометричні характеристики двох представників синтезованих гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) складу  $Zn_{1,80}Co_{0,20}P_2O_7 \cdot 5H_2O$  і  $Zn_{1,31}Co_{0,69}P_2O_7 \cdot 5H_2O$ .

Нижче наведено конкретні приклади одержання гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) пентагідратів різного хімічного складу.

Приклад 1.

В реакційний посуд при 25 °C подають при перемішуванні 0.05 моль/л водні розчини суміші 333,4 мл  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  і 83,3 мл  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  та 83,3 мл  $Na_4P_2O_7$  ( $K=0,25$ ,  $n=0,2$ ).

Таблиця 1

Залежність складу гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II)  
пентагідратів  $(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 < y \leq 0,69$ ) від мольного  
співвідношення  $K=Co^{2+}/Zn^{2+}$  у складі вихідних реагентів

Склад суміші 0,25 моль/л розчинів нітратів			Склад твердої фази*					
Співвідношення K=Co <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup> , мольне	мл, на 83,3 мл розчину Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		мас. %				Хімічний	Фазовий (за результатами 14 спектро- скопічного і рентгено- фазового аналізів)
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Zn	Co	P	H <sub>2</sub> O		
0,06	391,7	25,0	31,64	0,86	15,43	22,89	Zn <sub>1,95</sub> Co <sub>0,05</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Гетерометальні дифосфати цинку- кобальту(II) пентагідрати (Zn <sub>1-y</sub> Co <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 5H <sub>2</sub> O (0<y≤0,69), орторомбічна сингонія просторова група P*nb
0,11	375,0	41,7	30,97	1,47	15,44	23,04	Zn <sub>1,90</sub> Co <sub>0,10</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
0,25	333,4	83,3	29,37	2,94	15,46	23,18	Zn <sub>1,80</sub> Co <sub>0,20</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
0,33	312,5	104,2	28,60	3,68	15,48	23,21	Zn <sub>1,75</sub> Co <sub>0,25</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
0,43	291,7	125,0	27,72	4,41	15,44	23,26	Zn <sub>1,70</sub> Co <sub>0,30</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
0,54	270,8	145,8	25,33	6,63	15,47	23,28	Zn <sub>1,55</sub> Co <sub>0,45</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
0,67	250,0	166,7	24,46	7,35	15,45	23,30	Zn <sub>1,50</sub> Co <sub>0,50</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
0,82	229,2	187,5	22,89	8,84	15,49	23,32	Zn <sub>1,40</sub> Co <sub>0,60</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
1,00	208,4	208,3	22,03	9,56	15,46	23,43	Zn <sub>1,35</sub> Co <sub>0,65</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
1,50	166,7	250,0	21,38	10,15	15,46	23,52	Zn <sub>1,31</sub> Co <sub>0,69</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	

\* Умови синтезу: температура - 20-25 °С; концентрація вихідних розчинів 0,25 моль/л;  $n=0,2$ ; тривалість розчинення осаду - 0,75 год.; тривалість перемішування розчину - 4 год.

Таблиця 2

Рентгенометричні характеристики гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II)  
пентагідратів  $(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 < y \leq 0,69$ )

$Zn_{1,80}Co_{0,20}P_2O_7 \cdot 5H_2O$			$Zn_{1,31}Co_{0,69}P_2O_7 \cdot 5H_2O$		
d, нм	I/I <sub>0</sub>	hkl	d, нм	I/I <sub>0</sub>	hkl
1,276	100	200	1,272	100	200
0,792	17	101	0,793	16	101
0,634	55	400	0,636	48	400
0,595	20	301	0,594	20	301
0,550	23	211	0,553	25	211
0,502	25	311	0,502	29	311
0,453	10	020	0,456	19	020
0,440	20	411	0,443	22	411
0,431	20	220	0,431	20	220
0,415	14	002	0,415	18	002
0,371	16	420	0,371	21	420
0,362	20	212	0,663	24	212
0,348	39	312	0,350	45	312
0,325	17	412	0,326	23	412
0,314	43	521	0,316	30	521
0,306	23	122	0,306	24	122
0,303	15	122	0,304	16	122
0,2852	16	720	0,2854	20	720
0,2694	20	331	0,2701	26	331
0,2605	21	431	0,2609	25	431
0,2535	20	802	0,2536	22	802
0,2370	16	023	0,2374	19	023
0,2357	17	123	0,2365	20	123

До суспензії, що утворюється, додають 1,4 г гідроксиламін сульфату і протягом 0,5 год. пропускають 1 л газоподібного сульфур(IV) оксиду (норма  $\text{SO}_2$  130 % від стехіометрії). Розчин, що утворюється, перемішують протягом 4 год. Кристалічний осад промивають водою, висушують за кімнатної температури.

- 5 Одержують продукт складу  $\text{Zn}_{1,80}\text{Co}_{0,20}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Вміст в ньому, мас. %: Zn - 29,37; Co - 2,94; P - 15,46;  $\text{H}_2\text{O}$  - 23,18.

Приклад 2.

- 10 В реакційний посуд, аналогічно прикладу 1, подають 0,2 моль/л водні розчини 208,4 мл  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 208,3 мл  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 83,3 мл  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $K=1.00$ ), додають 2,9 г гідроксиламін сульфату (співвідношення Co до  $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4=4,0$ ) і протягом 1.0 год. пропускають 1,6 л  $\text{SO}_2$ . Розчин перемішують протягом 6 год., кристалічний осад промивають водою, висушують за кімнатної температури.

Одержують продукт складу  $\text{Zn}_{1,35}\text{Co}_{0,65}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Вміст в ньому, мас. %: Zn - 22,03; Co - 9,56; P - 15,48;  $\text{H}_2\text{O}$  - 23,43.

- 15 Приклад 3.

Синтез виконують аналогічно прикладу 1, дозуючи 0,5 моль/л водні розчини в кількості 166,7 мл  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 250,0 мл  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і 83,3 мл  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . До суспензії додають 3,2 г  $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  і протягом 1,0 год. пропускають 2,1 л  $\text{SO}_2$ . Подальші операції виконують аналогічно прикладу 2.

- 20 Одержують продукт складу  $\text{Zn}_{1,31}\text{Co}_{0,69}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Вміст в ньому, мас. %: Zn - 21,38; Co - 10,15; P - 15,46;  $\text{H}_2\text{O}$  - 23,50.

Приклад 4.

Те ж саме, що в прикладі 1, але гідроксиламін сульфат додають у співвідношенні Co:  $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4=6:1$ .

- 25 Одержують продукт, в якому присутні домішки дифосфатів Co(III).

Приклад 5.

Те ж саме, що в прикладі 2, але пропускають 0,8 л  $\text{SO}_2$ . Одержують продукт з домішками аморфної фази.

- 30 В табл. 3 наведено обґрунтування параметрів способу одержання гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) пентагідратів складу  $(\text{Zn}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < y \leq 0,69$ ).

Таблиця 3

Обґрунтування параметрів способу одержання гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) пентагідратів складу  $Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 < y \leq 0,69$ )

Параметри процесу						Склад цільового продукту	Примітка
Концентрація вихідних розчинів, моль/л	Температура взаємодії, °C	Тривалість розчинення дією $SO_2$ , год.	Норма $SO_2$ , %	Тривалість перемішування, год.	Співвідношення $Co: (NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$		
0,03	20	0,5	130	3,5	3	-	Необхідне додаткове концентрування
0,05	25	0,75	135	4	4	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,5	21	0,1	140	5	5	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,55	22	0,75	130	6	5	-	Погіршується якість цільового продукту
0,20	23	0,4	140	7	4	-	Погіршується якість цільового продукту
0,30	24	0,5	135	6	4	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,40	25	1,0	135	4	4	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,45	24	1,1	140	6	3	-	Збільшується витрата $SO_2$
0,10	25	0,75	140	3,0	3	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Неповне осадження цільового продукту
0,15	25	0,5	130	3,5	3	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,20	20	1,0	130	7	5	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,25	20	0,75	135	7,5	5	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Збільшуються енерговитрати
0,35	22	0,75	130	4	2	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Зростають витрати гідроксиламіну
0,15	23	0,75	135	5	3	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,20	21	0,75	135	6	5	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,25	22	0,5	140	7	6	-	Присутні домішки дифосфату $Co(III)$
0,20	15	0,75	140	6	3	-	Низька швидкість взаємодії
0,30	20	0,75	130	5	4	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,40	25	0,1	130	4	5	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,45	30	0,75	140	6	3	-	Руйнування $P_2O_7^{4-}$ - аніону.
0,20	22	0,75	120	7	3	-	Домішки аморфної фази
0,30	23	0,75	130	6	4	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,40	21	0,1	140	5	5	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Продукт високої якості
0,45	22	0,05	150	4	4	$(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	Зростають витрати $SO_2$

\* За найближчим аналогом: концентрація вихідних розчинів сульфатів 0.1-0.4 моль/л, співвідношення (мольне)  $K=Zn^{2+}/Co^{2+}=0.67 \div 16.00$ ;  $n=P_2O_7^{4-}/\Sigma Zn, Co=0.1 \div 0.3$ ; витримування осаду під маточним розчином 13 діб.

Із даних табл. 1-3, які характеризують взаємопов'язаний вплив основних параметрів синтезу  $(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 < y \leq 0,69$ ), видно, що цільовий продукт високої якості за спрощеною технологічною схемою та зменшеною тривалістю одержують за таких умов: концентрація вихідних розчинів нітратів цинку, кобальту(II) і натрій дифосфату - 0,05-0,5 моль/л, мольне співвідношення  $K=Co^{2+}/Zn^{2+}=0,06 \div 1,50$ ,  $n=P_2O_7^{4-}/\Sigma Zn, Co=0,1-0,3$ , температура взаємодії 20-25 °C, співвідношення  $Co$  до  $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4=3,0-5,0$ , розчинення осаду протягом 0,5-1,0 год., норма сульфур(IV) оксиду 130-140 % від стехіометрії, тривалість перемішування розчину 3,5-7 год., промивання кристалічного осаду водою, висушування за кімнатної температури.

Дотримання вказаних технологічних операцій та параметрів способу одержання гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) пентагідратів складу  $(Zn_{1-y}Co_y)_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 < y \leq 0,69$ ), що пропонується корисною моделлю, дозволяє спростити та інтенсифікувати

процес, зменшити у 10-12 разів енерговитрати, збільшити кристалічність цільового продукту та покращити його якість і умови зберігання.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб одержання гетерометальних дифосфатів цинку-кобальту(II) пентагідратів, що включає взаємодію водних розчинів вихідних реагентів певної концентрації, що містять цинк і кобальт у заданому мольному співвідношенні, і розчин осаджувача у співвідношенні  $n = P_2O_7^{4-} / \Sigma Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+} = 0,1-0,3$ ; промивання осаду та висушуванням за кімнатної температури, який
- 10 **відрізняється** тим, що аморфний осад, який утворюється при взаємодії за температури 20-25 °С 0,05-0,5 моль/л водних розчинів суміші цинк і кобальт(II) нітратів з мольним співвідношенням  $K = Co^{2+} / Zn^{2+} = 0,06 \div 1,50$  та натрій дифосфату в присутності гідроксиламіну сульфату, взятому в співвідношенні Со до  $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 = 3,0-5,0$ , розчиняють протягом 0,5-1,0 год. дією газоподібного сульфур(IV) оксиду, взятого в кількості 130-140 % від стехіометрії,
- 15 розчин перемішують протягом 3,5-7 год., кристалічний осад промивають водою, висушують.

---

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

---

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