



УКРАЇНА

(19) V-7™ V (ID

CI

(snsCOI B 25/45

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВО

# ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КРИСТАЛІЧНИЙ ФОСФАТ АКВААМІНКОБАЛЬТУ (II) ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

(20)94301157, 04 06 93

(21)4937668/26

(22) 22.05.91, SU

(46)31.03.95. Бюл № 1

(56) 1. [Martinez M., Ferer M A simple method for the preparation of pentaammine complexes containing anions derived from acids of low volatility-Synth, react. Inorg met-org. chem , 1984, v. 14, № 7. - P. 1023-1030]

2 [Daniel S.S.. Salmon I F Cobalt phosphates. Part 1. The orthophosphate group as ligand in some cobalt (II) ammine complexes. - J. Chem. Soc , 1957, № 10 - P. 4207-4212].

3 [Slebert H. Zur Kenntnis der phosphato-tetrammin-kobalt (III) - komplexe - Z. anorg. allg. chem., 1958, B 296. № 1-6. - S. 280-286].

(71) Українська сільськогосподарська академія

(72) Копілевич Володимир Абрамович, Войтенко Лариса Владиславівна, Щегров Леонід Миколайович

(73) Український державний аграрний університет (UA)

(57) 1 Кристаллический фосфат акваамминкобальта (II) общей формулы  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 5-12$ , используемый в сельском хозяйстве как биологически активное соединение, содержащее микроэлемент кобальт (II) в активной форме. 2. Способ получения твердого кристаллического фосфата акваамминкобальта (II), общей формулы  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 5-12$ , заключающийся в том, что продукт получают путем насыщения твердого  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  газобразным аммиаком при температуре 15-25°C в течение 12-40 суток.

У

Винахід відноситься до нових хімічних речовин координаційної будови, а саме до аквааміакатів кобальту (II) у твердому стані загальної формули  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , де  $x = 5-12$ , а також до способу їх одержання.

Вказані сполуки кобальту (II) у твердому стані, їх властивості і спосіб одержання у літературі не описані.

Фосфати акваамінкобальту (II) можуть бути використані як біологічно активні сполуки, що одночасно містять в одній молекулі мікроелементи фосфор та азот, а також мікроелемент кобальту (II). Вказані речовини прискорюють розвиток та ріст рослин у сільському господарстві. Вони також можуть знайти застосування у органічному синтезі як каталізатори.

У літературі описаний ряд аміакатів кобальту, які містять у якості іона-комплексуютьовача  $\text{Co(III)}$ . Зокрема, є відомості про існування та способи одержання фосфатів амінокобальту (III).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Метод одержання даної сполуки базується на реакції сольволізу, а саме на взаємодії твердої солі складу  $[\text{CoY}(\text{NH}_3)_5]^+$  (де Y - аніон кислоти, яка легко може заміщатись) та кислоти  $\text{HX}$ . безводної чи яка містить мінімальну кількість води для запобігання аквтації. Стосовно даної сполуки як вихідні реагенти використовувались  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85мас %) та тверду сіль  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_5] \cdot \text{NO}_3$ , суміш яких нагрівали при 80-90°C на протязі 7 годин. Потім реакційну масу охолоджували, обробляли надлишком метанолу до утворення осаду червоного кольору.

oo

o

o

витримували 2 доби на холоді та відділяли осад. Тверду фазу розчиняли у мінімальній кількості води, розчин пропускали через іонообмінну колонку із слабоосновним аніонітом у  $\text{OH}^-$ -формі, а потім обробляли 5 концентрованим водним аміаком та етанолом до утворення осаду рожевого кольору, який відділяли та промивали етанолом та ефіром. Вихід цільового продукту - 65% від теоретичного [1].

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{PCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Метод одержання цієї сполуки базується на взаємодії комплексної аміанної солі  $\text{Co}(\text{III})$  з гідрофосфатом амонію. У якості вихідної речовини використали нітрат карбонатотетраамін-кобальту (III)  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ , розчин якого змішували з розчином  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  і суміш витримували при  $0^\circ\text{C}$  на протязі 2 діб. Вихід цільового продукту - 48,3% від теоретичного [2].

В роботі [3] приведені методики одержання  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

а) шляхом обробки розчину  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  надлишком розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  при нагріванні та додаванні 25 85%-ного метанолу; вихід цільового продукту - 80% від теоретичного;

б) шляхом обробки розчину комплексної солі  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  розчином  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  та концентрованим водним 30 аміаком при нагріванні. Вихід - 46% від теоретичного.

Приведені вище в п.п. 1-3 аналоги мають такі недоліки: 1) даними способами не можна одержати амінофосфат двошвалент-кобальту; 2) способи здійснюються у декілька стадій, кожна з яких вимагає дотримання специфічних умов або застосування дефіцитних чи токсичних реактивів; 3) продукти, які одержують за допомогою способів-аналогів, відрізняються від об'єкту, який заявляється, кількісним та якісним складом (перш за все, наявністю  $\text{Co}(\text{III})$  замість  $\text{Co}(\text{II})$ ), що являється основною причиною відсутності їх біологічної активності.

Найбільш близьким до винаходу, що передбачається, за хімічною сутністю та результатом, який досягається, є спосіб одержання амонійного фосфату кобальту  $[\text{Co}(\text{II})]$ , який базується на взаємодії трьохзаміщеного фосфату кобальту (II), фосфату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  з розчином аміаку.

Загальним для способу-прототипу та способу, що пропонується, є те, що як вихідні реагенти використовується трьохзаміщений фосфат кобальту (II), аміак (і його сполуки), а кінцевий продукт являє собою сполуку кобальту (II).

Основний недолік способу-прототипу полягає в тому, що в результаті його здійснення утворюється не координаційна сполука  $\text{Co}(\text{II})$ , а бінарна йонна сполука: фосфат кобальту (II)-амонію, яка у порівнянні з об'єктом, який пропонується, містить менше  $\text{NH}_3$  (11,08-26.36% та 8,97% відповідно).

Метою винаходу є одержання сполуки, що має біологічну активність, із забезпеченням високого виходу продукту.

Суть даного винаходу полягає в досягненні поставленої мети шляхом синтезу кристалічного фосфату акваамінокобальту (II) насиченням трьохзаміщеного гідратованого фосфату кобальту (II) газоподібним аміаком при заданій температурі та тривалості реакції.

Поставлена мета досягається тим, що в якості біологічно активної речовини одержують кристалічний фосфат акваамінокобальту (II) складу:  $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , де  $x = 5-12$ ;  $y = 8-11$ .

Речовину вказаного складу одержують таким способом\*

1) як вихідний реагент використовують твердий порошкоподібний трьохзаміщений фосфат  $\text{Co}(\text{II})$  октагідрат;

2) синтез проводять в такому порядку. Наважку  $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  кладуть на основу шаром товщиною 2-3 мм та вносять у камеру, що герметично зачиняється, яка заповнена газоподібним аміаком. Наважку  $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  витримують на протязі не обхідного часу в атмосфері аміаку, потім дістають із камери та витримують на повітрі до постійної маси.

В табл. 1 приведено співставлення способу, що пропонується, з описом відомих способів, у яких використовуються методи одержання кристалічних аміакатів кобальту з фосфатним аніоном.

Із порівняльної характеристики відомих способів та способу, що пропонується, витікає, що ні один із відомих методів не дозволяє одержати сполуку координаційної будови, що містить як іон-комплексуювач  $\text{Co}(\text{II})$ , а не  $\text{Co}(\text{III})$ . Спосіб, змодельований по опису прототипу, приводить до одержання не координаційної сполуки  $\text{Co}(\text{II})$ , а подвійної солі йонної будови - фосфату кобальту (II)-амонію, із виходом продукту 40% по  $\text{CoO}$ .

В табл. 2-3 приведено обґрунтування оптимального режиму синтезу фосфату акваамінокобальту (II). В табл. 2 приведені результати досліджень по вивченню залежності складу продуктів реакції від тривалості і температури синтезу

Із даних, приведених в табл. 2, слідує, що із збільшенням тривалості взаємодії  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  із газоподібним аміаком збільшується вміст аміаку у продуктах синтезу. Максимальний вміст аміаку в 5 продуктах взаємодії досягається через 30-40 діб і складає 26,57-27,20 мас. % або 12 моль  $\text{NH}_3$  на 1 моль  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ . Вихід фосфату акваамінокобальту (II) складає 100% по  $\text{CoO}$  та  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Ю

В табл. 3, приведені результати дослідів по вивченню впливу температури та тривалості взаємодії реагентів на склад продуктів синтезу.

Із даних, приведених в табл. 3, слідує, 15 що при температурі взаємодії  $0\sim 5^\circ\text{C}$  процес насичення  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  аміаком вповільнюється у порівнянні з реалізацією синтезу при  $15\sim 25^\circ\text{C}$ . Крім того, відбувається часткове окислення  $\text{Co}$  до  $20$   $\text{Co}$  через 5 діб синтезу. Підвищення температури взаємодії реагентів до  $40\sim 50^\circ\text{C}$  приводить до того, що на протязі 1-5 діб вміст аміаку в продуктах синтезу зростає більш швидко, ніж при  $15\sim 25^\circ\text{C}$ . Потім вміст  $25$  у продуктах синтезу зменшується і через 15-20 діб складає 2,3-2,5 моль на моль речовини. Крім того, при підвищенні температури взаємодії спостерігається часткове окислення  $\text{Co}$  до  $\text{Co}^{+}$ , про що свідчить  $30$  зниження мольного відношення  $\text{CoO} : \text{P}_2\text{O}_5$  від 3 (у вихідній речовині  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) в продуктах синтезу, що порушує стехіометричність складу цільового продукту. 35

Таким чином, доцільно прийняти оптимальною реалізацію процесу взаємодії  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  із газоподібним аміаком при  $15\sim 25^\circ\text{C}$ .

Вперше одержаний кристалічний фосфат акваамінокобальту (II) був вивчений методами фізико-хімічного аналізу, зокрема, рентгенографічним та ІЧ спектроскопічним методами. 40

По даним рентгенографічного аналізу 45 (табл. 4). синтезований фосфат акваамінокобальту (II) представлений однією фазою, тобто є індивідуальною речовиною. Рентгенограма вихідного трьохзаміщеного фосфату кобальту (II) октагідрату співпадає 50 із приведеними в літературі даними, тип решітки  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  - моноклінний із такими параметрами елементарної комірки:

$a = 10,33 \text{ \AA}$ ;  $b = 26,76 \text{ \AA}$ ;  $c = 12,04 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 55$   
 $= 90^\circ$ ;  $\beta = 63,35^\circ$ ;  $V = 2978,5 \text{ \AA}^3$ . Одержаний за способом, що пропонується, фосфат акваамінокобальту (II) складу  $\text{Co}_3\{\text{PO}_4\}_1 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , згідно з результатами наших

розрахунків, має моноклінний тип кристалічної решітки із наступними параметрами елементарної комірки:  $a =$   
 $= 11,89 \text{ \AA}$ ;  $b = 29,39 \text{ \AA}$ ;  $c = 14,24 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;

$\beta = 61,13^\circ$ ;  $V = 4356,8 \text{ \AA}^3$ .

Згідно з відомими уявленнями координаційної хімії (наприклад. Уеллс А. Структурная неорганическая химия.: В 3-х томах. Т. 3. - М.; Мир. 1988. - С. 220-226), для атома кобальту найбільш характерним являється октаедричний тип координаційного поліедру. Встановлено також, що  $\text{PO}_4$ -група може також являтися бідентантним лігандом у амікатах кобальту (III). Тому за нашими допущеннями у координаційному оточенні атому кобальту (I I) у складі фосфату акваамінокобальту (I I) можуть знаходитись у якості лігандів молекули ( $\text{CH}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , а також група  $\text{PO}_4$ ).

Наявність у складі синтезованої сполуки координованих молекул аміаку підтверджується даними інфрачервоної спектроскопії, приведеними в табл. 5.

Зокрема, встановлено, що внаслідок координації молекул аміаку до іону металу ( $\text{Co}^{+}$  на ІЧ спектрі фосфату акваамінокобальту (II) з'являються смуги поглинання у області  $1340\sim 1287 \text{ см}^{-1}$  характерні тільки для деформаційних симетричних коливань координованої групи  $\text{NH}_3$ . Смуга поглинання з максимумом при  $827 \text{ см}^{-1}$  відноситься до маятникового коливання координованого аміаку. Валентні і деформаційні асиметричні коливання координованої групи  $\text{NH}_3$  перекриваються з коливаннями молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , тому однозначно віднести ці смуги поглинання важко.

Таким чином, виходячи із результатів комплексу фізико-хімічних методів аналізу та відомих уявлень про будову координаційного поліедру іону кобальту, ми допустили, що вперше синтезовані сполуки мають слідуєчу молекулярну структуру, яка залежить від кількості координованих молекул аміаку у складі сполук:  $[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{(8-x)}](\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

У випадку, коли сума кількості моль  $\text{NH}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}$  у складі внутрішньої сфери комплексу менше 18, то група  $\text{PO}_4$  також стає лігандом та входить у склад внутрішньої сфери, наприклад:  $[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PO}_4)_2]$  або  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_7](\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Синтезований фосфат акваамінокобальту (II) містить макро- та мікроеlementи (кобальт, азот, фосфор) та може використовуватись в якості мікродобрива або біологічно активної сполуки. В табл. 6 приведені результати агрохімічних

досліджень по визначенню впливу обробки насіння фосфатом акваамінкобальту (II) на ріст та розвиток гороху сорту "Ворошилоградський юбілейний".

Як слідує із приведених результатів, обробка насіння гороху фосфатом акваамінкобальту (II) позитивно впливає на ріст та розвиток рослин. При цьому енергія проростання насіння збільшується на 3,7-4,7%, схожість-на 4-5%, висота проростків збільшується на 10-30% (на шостий день розвитку), вміст сухої речовини в наземній частині рослин збільшується на 15%.

Спосіб, який розроблений для одержання фосфату акваамінкобальту (II), можна також застосувати для одержання акваамінфосфатів інших перехідних металів (наприклад, міді та цинку). Як було встановлено, підвищення температури взаємодії реагентів у цьому випадку не здійснює негативного впливу.

В табл. 7 та 8 приведені результати дослідів по вивченню взаємодії  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  відповідно з газоподібним аміаком.

При насиченні  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  газоподібним аміаком через 2 доби взаємодії спостерігається утворення рідкої фази темно-синього кольору, яка через 3-5 днів твердне, перетворюючись в продукт зеленого кольору  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot (3-4)\text{H}_2\text{O}$ .

Як слідує із даних, приведених в табл. 8, через 30-40 днів взаємодії  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  з газоподібним аміаком утворюється продукт складу  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4.0\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Нижче приведені приклади реалізації способу одержання фосфату акваамінкобальту (II) та інших перехідних металів.

Приклад 1. Наважку  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (3,0 мас. частин) поміщали на чашку Петрі ( $\phi = 95$  мм) тонким шаром товщиною 2-3 мм. Потім чашку поміщали в ексікатор, на дні

якого знаходилась суміш, що складається із розтертих твердих  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{KOH}$  у масовому співвідношенні 1,1. Наважку витримували в атмосфері аміаку на протязі 8 днів при температурі  $15^\circ\text{C}$ . Потім чашку виймали із ексікатора та витримували на повітрі до досягнення постійної маси. В результаті синтезу отримали полідисперсну речовину бузкового кольору складу 36,57%  $\text{CoO}$ , 23,30%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 13,87%  $\text{NH}_3$  та 26,26%  $\text{H}_2\text{O}$  або брутто-формули:  $\text{Co}_3(\text{PCM})_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Вихід продукту по  $\text{CoO}$  та  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 100%.

Приклад 2. Наважку  $\text{Co}_3(\text{PCM})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (3,0 мас. частин) поміщали на чашку Петрі ( $\phi = 95$  мм) тонким шаром товщиною 2-3 мм. Потім чашку поміщали в ексікатор, на дні якого знаходилась суміш, що складається із розтертих твердих  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та  $\text{NaOH}$  у масовому співвідношенні 1:1. Наважку витримували у атмосфері аміаку на протязі 30 днів при температурі  $25^\circ\text{C}$ . Після цього чашку виймали із ексікатора та витримували на повітрі до досягнення постійної маси. У результаті реалізації синтезу отримали полідисперсну речовину темно-бузкового кольору складу: 29,22%  $\text{CoO}$ , 18,40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 26,37%  $\text{NH}_3$ , 25,81%  $\text{H}_2\text{O}$  або брутто-формули:  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{NH}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Вихід продукту по  $\text{CoO}$  та  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 100%.

Таким чином, вперше отримали кристалічний фосфат акваамінкобальту (II), що проявляє біологічну активність. Речовина представлена індивідуальною фазою сполук загальної формули:  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , де  $x = 5-12$ ;  $y = 8-11$ .

Спосіб одержання цільового продукту відрізняється тим, що для виділення кристалічного фосфату акваамінкобальту (II) використовується взаємодія твердого трьохзаміщеного фосфату кобальту (II) з газоподібним аміаком на протязі певного часу при температурі  $15-25^\circ\text{C}$ .

Т а б л и ц я 1

Порівняльний аналіз способу одержання фосфату акваамінкобальту (II), що пропонується, із описом відомих способів

iSbist п/п	Вихідні реагенти	Склад продуктів <i>синтезу та</i> вихід продуктів	Основна причина непридатності способу для досягнення мети винаходу
1	[CoC03(NH3}5]N03(тв.). H3PO4 (85 мас. %)	[Co(ІМНз)5PO4] ■ 3H2O 65% від теоретичного	Окислення Co <sup>2+</sup> до Co <sup>3+</sup> при синтезі вихідного [CoCOз1ЫНз)5]ЫОз
2	[CoC03(NH3)5]N03 (розчин), (NH4J2HPO4 (розчин}	[Co(NH3)4PO4] ■ 2H2O, 48% від теоретичного	Окислення Co до Co на всіх стадіях синтезу
3	[Co(NH3)4(H2O)2]Cl3 (розчин). (NH4)2HPO4 (розчин)	[Co(NH3)4PO4] • 2H2O; 80% від теоретичного	Окислення Co <sup>2+</sup> до Co на всіх стадіях синтезу
4	[Co(Шз)з(Н2О)СІ2]СІ (розчин) (ЫНфНРОд (розчин), МНз ■ Н2G (конц. розчин)	[Co(NH3)аPO43 -2H2O; " 46% від теоретичного	Окислення Co до Co на всіх стадіях синтезу
5*	Соз(РО4)2 ■ 8H2O (тв.), (NH4hHPO4 (розчин), NH3 " НгО: (конц. розчин)	С0NH4PO4 Н2О 40% по СоО	Неможливість утворення координаційної сполуки
б спосіб. що пропу- нується	Соз(РО4)2 ■ 8H2O (та.), NH3 (газ)	Соз(РО4)2 • хNH3 • уН2О , де х -5-11; у »8-11; 100% поСоОтаРг05	Утворюється цільовий продукт

со  
(0  
0)

'змодельовано по прототипу

Таблиця 2

Склад продуктів взаємодії  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  із газоподібним аміаком в залежності від тривалості реакції при 15-25°C

Тривалість взаємодії, доби	Склад продуктів синтезу	Вміст аміаку у продуктах синтезу, мас. %
0	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0
1	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	3.12
5	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	6,05
8	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	13,87
12	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	15.74
15	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 9\text{NH}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	21.34
20	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 11\text{NH}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	24.90
30	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{NH}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	26,57
40	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{NH}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	27,20
прототип	$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.97

Таблиця 3

Склад продуктів взаємодії  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  з газоподібним аміаком в залежності від температури і тривалості синтезу

Температура взаємодії, °C	Тривалість взаємодії, доби	Брутто-склад продуктів	Наявність $\text{Co}^{2+}$ в продуктах синтезу	Вміст $\text{NH}_3$ в продуктах, мас. %
0-5	1	$3\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.4\text{NH}_3 \cdot 8.0\text{H}_2\text{O}$	немає	1,32
	3	$3\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{NH}_3 \cdot 8.1\text{H}_2\text{O}$	немає	3,71
	5	$3\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.7\text{NH}_3 \cdot 8.2\text{H}_2\text{O}$	є	2.29
15-25	1	$3\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.0\text{NH}_3 \cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$	немає	3.12
	5	$3\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2.0\text{NH}_3 \cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$	немає	6.05
	8	$3\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5.0\text{NH}_3 \cdot 9.9\text{H}_2\text{O}$	немає	13,87
40-50	15	$3\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9.0\text{NH}_3 \cdot 11.0\text{H}_2\text{O}$	немає	21.34
	1	$2.9\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$	є	8.92
	5	$2.0\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4.0\text{NH}_3 \cdot 8.0\text{H}_2\text{O}$	є	11,92
	15	$2.0\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2.3\text{NH}_3 \cdot 8.7\text{H}_2\text{O}$	є	7.66
	20	$2.9\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2.5\text{NH}_3 \cdot 8.4\text{H}_2\text{O}$	є	7.80

Таблиця 4

Рентгенограми вихідного трьохзаміщеного фосфату кобальту (II) октагідрату та кристалічного фосфату акваамінкобальту (II), ідо одержаний на його основі

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		Кристалічний фосфат акваамінкобальту (II) складу $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$			
$d, \text{\AA}$	I/I <sub>0</sub>	$d, \text{\AA}$	$d, \text{\AA}$	I/I <sub>0</sub>	h k l
7.80	21	7.15	7.13	20	1 3 0 1
6.64	100	6.63	6.58	100	0 -1 2 2
5.19	7 31	5.17	5.16	9 76	2 1 4 -1
4.85	30 15	4.90	4.90	24	1 0 3 0
4.83	8 18	4.74	4.73	30 26	6 1 0 2
4.52	30 5	4.56	4.56	40	3 0 3 3
4.33		4.00	4.00	20	2 4 -1
4.04		3.83	3.83	30	1 6 3
3.83		3.61	3.61		
3.39		3.40	3.40		

Продолжение табл 4

Соз(Р04) 2 • 8Н <sub>2</sub> О		Кристалчний фосфат акваамінкобальту 'II' складу Соз(РСМ) і .NH <sub>3</sub> -9Н <sub>2</sub> О			
<sup>0</sup> d, Å	I/I <sub>0</sub>	<sup>0</sup> deKCh . Å	<sup>0</sup> dreop . Å	I/I <sub>0</sub>	hk1
3,33	5	3,19	3,20	50	3 1 4
3,18	40	3.10	3,10	18	0 1 4
2,94	49	3 06	3 06	20	2 7 3
2,69	45	2,95	2.95	44	0 7 3
2,61	13	2,81	2 81	24	4 3 3
2,57	12	2.75	2,75	30	0 8 3
2,51	28	2,70	2.70	54	2 7 4
2,40	24	2,68	2,68	30	2 0-3
2.35	3	2,63	2.62	38	4 5 3
2,30	20	2,52	2.52	30	3 9 2
2,27	10	2.41	2,41	28	3 4-2
2,23	8	2,35	2,35	18	4 7 1
2,21	20	2.31	2,31	24	5 2 2
2,17	20	2.17	2,17	24	1 2-5
2.13	7	2.06	2,06	30	0 2 6
2.05	15	1.95	1.95	20	1 7-5
2,02	7	1.91	1.91	36	2 1-5
1,990	10	1.90	1 89	18	5 9 4
1,951	8	1,85	1.85	24	5 103
1,916	17	1.76	1,76	15	2 87
1,885	11	1,72	1.72	20	4 6-3
1.873	10	1,66	1.66	24	2 2-6
1.797	9	1.62	1.62	16	7 55
1.755	12	1,57	1,57	20	5 2-3
1.660	24				
1,640	15				

\*

Таблиця 5

Частоти (см<sup>-1</sup>) максимумів смуг поглинання на ІЧ спектрах вихідного Соз/Р0Аб '8НгО та фосфату акваамінкобальту (II)

Вихідний Соз(Р0ф ' 8Н <sub>2</sub> О	Синтезований фосфат аква- амінкобальту (П)	Віднесення
3460 с	3460 с	V3 (H <sub>2</sub> O)
3207	3320	1 Vi(H <sub>2</sub> O), r <sub>as</sub> (NH <sub>3</sub> ), J
-3067 сл ш	-3027 сл ш	2V2 (H <sub>2</sub> O)
2300 сл ш.		\ складні J
2187 сл	-	частоти
1680 пл	<~.c 1680 пл	V δ2 (H <sub>2</sub> O) j
1647 пл	1660 пл	d <sub>as</sub> (NH <sub>3</sub> )
1612 ер	1620 с	
-	1573 пл	
-	1360 пл	V
-	1340 пл	У
-	1313с	1
-	1287 пл	J
-	1253 с	
1042 с	1060 пл	<MNH <sub>3</sub> )
1027 с.	1013 с	
967 с	973 с	δ (РОН)
933 с	933 с	
847 с	847 ер	v <sub>s</sub> [Р0А)

Продолжение табл. 5

Вихідний $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Синтезований фосфат аква- амінокобальту (II)	Віднесення
- 700 ср.  573 с  527 с. 500 пл. 460 ср. 406 сл.	827 ср. 753 ср. 667 сл. 573 пл. 540 с. 527 пл. 493 пл. 460 пл. 413 сл.	$\rho(\text{yH}_3)$  $\gamma(\text{POI})$ $\text{Oas}(\text{PO}_4)$ $\nu \text{ Co-N}$ $\gamma(\text{POH})$ $\delta_{\text{as}}(\text{PO}_4)$ $\nu \text{ Co-N}$

с. - сильна, ср. - середня, ел. - слабка, ш. - широка смуга поглинання, пл. - плече.

Т а б л и ц я 6

Вплив збагачення насіння гороху кобальтвмістичними солями на ріст та розвиток рослин

Варіанти, що порівнюються	Енергія про- ростання, %	Схожість насіння, %	Висота про- ростків на 6-й день роз- витку, см	Вміст абсолютно сухої речо- вини в органах рослин, г	
				листя та стебла	коріння
1. Контроль без обробки	94,0	96,0	0.18	0.20	0.28
2. Обробка сульфатом кобальту (II) (0,03% Co)	95.0	96,0	0.22	0.20	0.20
3. Обробка фосфатом аква- амінокобальту (10(0,03% Co)	98.7	100,0	0.24	0.23	0,25

Т а б л и ц я 7

Склад продуктів взаємодії  $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  з газоподібним аміаком в залежності від тривалості реакції при 45-50°C

Тривалість взаємодії, діб	Склад продуктів синтезу
0 1 5 7 10	$\text{Si}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.0\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2.5\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.0\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Т а б л и ц я 8

Склад продуктів взаємодії  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  з газоподібним аміаком в залежності від тривалості реакції при 45-50°C

Тривалість взаємодії, діб	Склад продуктів синтезу
0 1 5 15 35 40	$2\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.1\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr}^{\text{PO}}\text{te} \cdot 0.3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2.7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4.0\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4.0\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Упорядник \_\_\_\_\_ Техред М.Моргентал Коректор Н Мілюкова

Замовлення 4501

Тираж  
Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53. Львівська пл., 8

Підписне

---

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

