



УКРАЇНА

(19) UA (11) 18822 (13) U
(51) МПК
C01B 25/26 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) КРИСТАЛІЧНИЙ ПОДВІЙНИЙ АКВААМІНОМОНОФOSFAT МІДІ(II)-ЦИНКУ

1

2

(21) u200606386

(22) 08.06.2006

(24) 15.11.2006

(46) 15.11.2006, Бюл. № 11, 2006 р.

(72) Копілевич Володимир Абрамович, Савченко Дмитро Анатолійович, Войтенко Лариса Владиславівна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Кристалічний подвійний аквааміномонофосфат міді(II)-цинку, загальної формули

$[Cu_{1,5}Zn_{1,5} \cdot 3NH_3 \cdot 3,5H_2O](PO_4)_2$, що одночасно містить макро- і мікроелементи живлення рослин, одержаний як тверда координаційна сполука міді(II)-цинку індивідуального складу на основі використання вихідної механічної суміші кристалічних $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ та $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, взятих у кількостях, що відповідають мольному співвідношенню $CuO:ZnO=1,0:1,0$ концентрованого водного розчину аміаку та ацетону.

Корисна модель відноситься до нових хімічних речовин координаційної будови, а саме подвійних солей міді(II)-цинку з аміаком та ортофосфат-йonom у твердому стані загальної формули $[Cu_{1,5}Zn_{1,5} \cdot 3NH_3 \cdot 3,5H_2O](PO_4)_2$.

Оскільки синтезована речовина за своїм хімічним складом містить одночасно цинк, мідь, азот і фосфор, які є мікро- та макроелементами живлення рослин, то можна передбачати біологічну активність сполуки.

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до корисної моделі, що пропонується, є кристалічний гідратований аміачний монофосфат цинку, одержаний розчиненням $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ у надлишку 23-25%-го водного розчину аміаку та висолюванням комплексної сполуки з розчину шляхом додавання ацетону з наступним відділенням донної фази від розчину і витриманням при 15-25°C до її кристалізації [Патент України №13103, C01B25/26. Кристалічний фосфат аквааміноцинку як стимулятор росту кукурудзи і люпину білого та спосіб його одержання. Бюл. №1, 28.02.97].

Недоліком найближчого аналогу стосовно об'єкту, що заявляється, є: речовина-прототип не відноситься до подвійних монофосфатів координаційної будови; наявність у складі речовини-прототипу лише одного мікроелементу Zn робить їх односпрямованими за біологічною дією чи іншими корисними властивостями, наприклад, каталітичними.

Корисною моделлю ставиться завдання отри-

мати індивідуальну тверду сполуку - подвійний акваамінофосфат міді(II)-цинку.

Поставлене корисною моделлю завдання досягається тим, що кристалічний подвійний аквааміномонофосфат міді(II)-цинку, загальної формули $[Cu_{1,5}Zn_{1,5} \cdot 3NH_3 \cdot 3,5H_2O](PO_4)_2$, що одночасно містить макро- і мікроелементи живлення рослин, одержаний як тверда координаційна сполука міді(II)-цинку індивідуального складу на основі використання вихідної механічної суміші кристалічних $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ та $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, взятих у кількостях, що відповідають мольному співвідношенню $CuO:ZnO=1,0:1,0$, концентрованого водного розчину аміаку та ацетону.

Подвійний акваамінофосфат міді(II)-цинку індивідуального складу загальної формули $[Cu_{1,5}Zn_{1,5} \cdot 3NH_3 \cdot 3,5H_2O](PO_4)_2$, отримують, використовуючи у якості вихідних реагентів гідратовані монофосфати міді(II) та цинку загальної формули $Me_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$, концентрований водний розчин аміаку (23÷25%мас.) та ацетон. Для цього наважки дрібнодисперсних монофосфатів міді(II) та цинку, взятих в мольному співвідношенні за вмістом йонів металів 1,0:1,0, змішують між собою та повністю розчиняють у надлишку 23-25%-го водного розчину аміаку, взятого у 110-120%-ному надлишку від стехіометрично розрахованої кількості. Далі до аміачного розчину монофосфатів міді(II) та цинку додають ацетон, об'єм якого у 3-5 разів більший за об'єм аміачного розчину. Утворену маслянисту донну фазу темно-синього кольору відділяють від маточного розчину і витримують на повітрі при

(13) U
18822
(11)
UA
(19)

15÷25°C до повного тверднення та постійної маси. Одержують дрібнокристалічну, полідисперсну речовину темно-синього кольору брутто-формули: $1,47\text{CuO} \cdot 1,49\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Вихід продукту за вмістом MeO і P_2O_5 становить близько 100%.

Приклад. Наважки дрібнодисперсних монофосфату міді(II) масою 0,797г та монофосфату цинку масою 0,858г (мольне співвідношення $\text{CuO}:\text{ZnO}=1,0:1,0$) змішують і до механічної суміші додають 25мл 25%-го водного розчину аміаку. Розмішують суспензію до повного розчинення наважок монофосфатів. Далі отриманий аміачний розчин вливають до 75мл ацетону. Верхній шар маточного розчину зливають декантацією, а ниж-

ню маслянисту темно-синього кольору фазу відділяють від маточного розчину і витримують на повітрі при 15÷25°C до повного тверднення та постійної маси. Одержують речовину темно-синього кольору, яка за хімічним складом відповідає брутто-формулі речовини $1,47\text{CuO} \cdot 1,49\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ або молекулярній формулі $\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Обґрунтування умов утворення твердого акваамінофосфату міді(II)-цинку наведено в табл.1, 2. Загальна формула синтезованої речовини встановлена за її хімічним складом (таблиця 1).

Таблиця 1

Визначення хімічної формули гідратованого аміачного ортофосфату міді(II) цинку

Показники складу речовини за прикладом	Компоненти продуктів				
	CuO	ZnO	P_2O_5	NH_3	H_2O
Вміст компонентів, %	23,48	24,31	28,39	10,57	13,22
Мольні частки компонентів	23,93	24,57	28,56	10,26	12,68
Стехіометричні коефіцієнти компонентів у брутто-формулі сполуки	1,47	1,49	1	3	3,5
Брутто-формула речовини за компонентним складом	$1,47\text{CuO} \cdot 1,49\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$				
Хімічна формула за речовинним складом	$[\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}](\text{PO}_4)_2$				

В таблиці 2 наведено обґрунтування умов утворення подвійного амікваамінофосфату міді(II)-цинку індивідуального складу. Зокрема, встановлена залежність складу продуктів реакції від мольних співвідношень $\text{CuO}:\text{ZnO}$ у суміші вихідних

монофосфатів відповідних металів. Дані, наведені у таблиці 2, свідчать, що індивідуальна сполука формується лише при мольному співвідношенні $\text{CuO}:\text{ZnO}=1,0:1,0$.

Таблиця 2

Умови утворення твердого подвійного аквааміномонофосфату міді(II)-цинку

№ з/п	Мольне співвідношення $\text{Cu}:\text{Zn}$ у вихідній суміші	Вихід продукту за MeO, %	Хімічний склад продукту, % мас.					Кількість фаз у складі твердого продукту за даними рентгенофазового аналізу	Склад продуктів
			ZnO	CuO	P_2O_5	NH_3	H_2O		
1	2,5:0,5	~100	8,45	41,06	29,44	12,75	9,32	2	$\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{2,49}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,6\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (механічна суміш двох речовин)
2	1,0:1,0	~100	24,31	23,48	28,39	10,57	13,22	1	$\text{Cu}_{1,47}\text{Zn}_{1,49}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
3	0,5:2,5	~100	41,62	8,24	29,03	10,45	10,67	2	$\text{Zn}_{2,50}\text{Cu}_{0,51}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (механічна суміш двох речовин)

Відповідно до наведених у таблиці 1 та 2 даних, головними умовами утворення сполуки індивідуального складу - подвійного кристалічного акваамінофосфату міді(II)-цинку - є обов'язкове використання у якості вихідних реагентів суміші $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, взятих у мольному співвідношенні $\text{CuO}:\text{ZnO}=1,0:1,0$.

Координаційну структуру одержаних сполук підтверджують дані 14 спектроскопії. У таблиці 3 наведені частоти смуг поглинання на 14 спектрах вихідних $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і синтезованого $[\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}](\text{PO}_4)_2$ та їх віднесення.

Таблиця 3

Частоти (см^{-1}) максимумів смуг поглинання на ІЧ спектрах вихідних $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}](\text{PO}_4)_2$

$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}](\text{PO}_4)_2$	Смуги віднесення
1	2	3	4
3455-3150с.ш.	3480-3140с.ш.	3390-3120с.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1590ср.	1670пл. 1633пл. 1625ср. 1600ср.	1640пл. 1620пл. 1600ср. 1570пл.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
—	—	1460пл. 1420сл. 1390пл.	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1135с. 1035с. 1000пл.	1087с. 1012с. 993с.	1260пл. 1220ср.	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$
970с. 945пл.	942с.	1020с. 980пл.	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4)$
—	—	940пл.	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4)$
-	-	720сл. 700сл.	$\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$
605с. 585пл. 530с. 510пл. 465пл. 420сл.	600с. 555с. 525с. 480ср. 460сл.	590ср. 540ср. 420сл.	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$ $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_4)$ $\nu(\text{Me-N})$ $\nu(\text{Me-O})$

С. - сильна; ср. - середня; сл. - слабка; ш. - широка інтенсивність смуги поглинання; пл. – плече.

За даними рентгенофазового аналізу (таблиця 4), синтезований за описаних умов кристалічний подвійний аквааміномонофосфат міді(II)-цинку складу $[\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5} \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}](\text{PO}_4)_2$ представлений однією фазою, тобто є індивідуальною сполукою з параметрами елементарної комірки кристалічної решітки моноклінної сингонії:

$$a = 9,98(69) \text{ \AA}, b = 9,98(69) \text{ \AA}, c = 13,22(41) \text{ \AA}$$

$$V = 1318,93 \text{ \AA}^3 \quad (\text{таблиця 4}).$$

Таблиця 4

Рентгенограма подвійного акваміномонофосфату міді(II)-цинку складу $[\text{Cu}_{1,5}\text{Zn}_{1,5}\cdot 3\text{NH}_3\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}](\text{PO}_4)_2$

№ піку	$d_{\text{експ}}, \text{\AA}$	h k l	$d_{\text{розрахов.}}, \text{\AA}$	%-d(d)
1	2	3	4	5
1	7,03010	1 1 0	7,06177	-0,450
2	6,58380	0 0 2	6,61204	-0,428
3	4,98410	2 0 0	4,99343	-0,187
4	4,81780	1 1 2	4,82658	-0,182
5	3,98190	2 0 2	3,98477	-0,072
6	3,69810	2 1 2	3,70104	-0,079
7	3,53020	2 2 0	3,53089	-0,019
8	3,30570	2 0 3	3,30463	0,032
9	3,15740	3 1 0	3,15812	-0,023
10	3,11570	2 2 2	3,11461	0,035
11	2,99510	1 1 4	2,99415	0,032
12	2,85100	3 1 2	2,84975	0,044
13	2,75990	3 2 0	2,76985	-0,360
14	2,71280	3 2 1	2,71102	0,065
15	2,55790	3 2 2	2,55475	0,123
16	2,49860	4 0 0	2,49671	0,076
17	2,41550	4 1 0	2,42217	-0,276
18	2,34280	3 3 0	2,35392	-0,474
19	2,28110	4 1 2	2,27437	0,296
20	2,23460	4 2 0	2,23313	0,066
21	2,21930	3 3 2	2,21759	0,077
22	2,12460	4 2 2	2,11572	0,419
23	2,10630	1 1 6	2,10392	0,113
24	1,97650	4 3 1	1,97497	0,077
25	1,91530	4 3 2	1,91204	0,171
26	1,87410	5 1 2	1,87793	-0,204
27	1,79160	5 2 2	1,78561	0,335
28	1,76910	4 4 0	1,76544	0,207
29	1,68780	5 1 4	1,68507	0,162
30	1,65640	6 0 0	1,66448	-0,486
31	1,54100	6 2 2	1,53587	0,333
32	1,52190	5 4 2	1,51802	0,255
33	1,47120	5 4 3	1,47036	0,057