



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **20341** (13) **U**
(51) МПК
C01B 25/26 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**видається під
відповідальність
власника
патенту**(54) АМОРФНИЙ АКВААМІНООРТОПІРОФОСФАТ ЦИНКУ-МІДІ (II)**

1

2

(21) u200608526

(22) 28.07.2006

(24) 15.01.2007

(46) 15.01.2007, Бюл. №1, 2007р.

(72) Копілевич Володимир Абрамович, Савченко
Дмитро Анатолійович, Войтенко Лариса Владис-
лавівна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Аморфний аквааміноортопірофосфат цинку-
міді (II) загальної формули $Zn_xCu_y(PO_4)_z(P_2O_7)_{1,0-m}NH_3 \cdot nH_2O$, де $x=0,5$; $y=2,0$; $z=0,35$; $m=3,2$; $n=3,8$ або $x=5,7$; $y=1,4$; $z=3,4$; $m=7$; $n=8$, у твердому стані як подвійна сіль за складом катіонів, одержаний із заданим співвідношенням між ортофосфатним і пірофосфатним аніонами шляхом використання механічної суміші $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ та $Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, взятих у співвідношенні $ZnO:CuO=1,0:4,0$ або $ZnO:CuO=4,0:1,0$, концентрованого водного розчину аміаку та ацетону.

Корисна модель відноситься до нових хімічних речовин координаційної будови, а саме сполук подвійної солі цинку - міді(II) з аміаком та ортофосфатним і пірофосфатним аніонами загальної формули $Zn_xCu_y(PO_4)_z(P_2O_7)_{1,0-m}NH_3 \cdot nH_2O$, де $x=0,5$; $y=2,0$; $z=0,35$; $m=3,2$; $n=3,8$ або $x=5,7$; $y=1,4$; $z=3,4$; $m=7$; $n=8$. Оскільки синтезована речовина містить одночасно елементи цинк, мідь, азот і фосфор, які є мікро- та макроелементами живлення рослин, то її можна використати у якості добрива або біологічно активної сполуки.

Найбільш близькими за хімічною суттю і досягнутим результатом до винаходу, що передбачається, 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, С 01В 25/26. Кристалічний фосфат аквааміноцинку як стимулятор росту кукурудзи і люпину білого та спосіб його одержання. Бюл. №1, 28.02.97].

Недоліком прототипу стосовно об'єкту, що заявляється, є: речовина-прототип не відноситься до подвійних гетерокатіонних солей; речовина-прототип не відноситься до гетероаніонних фосфатів цинку-міді(II) координаційної будови; наяв-

ність у складі речовини-прототипу лише однієї форми фосфат-йону - або тільки орто-, або тільки піроформи, зменшує біологічну активність сполук, наприклад, не дозволяє регулювати доступність та пролонгованість дії фосфатних добрив; наявність у складі речовини-прототипу лише одного мікроелементу Zn або Cu робить їх односпрямованими за дією на рослини чи каталітичні процеси.

Корисною моделлю ставиться завдання отримати індивідуальну сполуку - твердий аморфний аквааміноортопірофосфат цинку-міді(II) регульованого складу за катіонними та аніонними компонентами.

Поставлене корисною моделлю завдання досягається тим, що аморфний аквааміноортопірофосфат цинку-міді(II), загальної формули $Zn_xCu_y(PO_4)_z(P_2O_7)_{1,0-m}NH_3 \cdot nH_2O$, де $x=0,5$; $y=2,0$; $z=0,35$; $m=3,2$; $n=3,8$ або $x=5,7$; $y=1,4$; $z=3,4$; $m=7$; $n=8$ у твердому стані, як подвійна сіль за складом катіонів, одержаний із заданим співвідношенням між ортофосфатним і пірофосфатним аніонами шляхом використання механічної суміші $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ та $Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, взятих за співвідношення $ZnO:CuO=1,0:4,0$ або $ZnO:CuO=4,0:1,0$, концентрованого водного розчину аміаку та ацетону.

Обґрунтування умов утворення аморфного аквааміноортопірофосфату цинку-міді(II) регульованого складу наведено у Таблиці 1.

(13) **U**(11) **20341**(19) **UA**

Таблиця 1

Умови утворення аморфних акваміноортопірофосфатів цинку-міді(II)

Мольне спів- відношення ZnO:CuO у вихідній суміші	Компонентний склад, мас. %					Склад продуктів синтезу і їх відповідність вихідній суміші речовин	
	ZnO	CuO	P2C>5		NH3		H2O
			Розподіл P2O5, відн. %				
			PO4 ³⁻	P2O7 ⁴⁻			
4,0:1,0	37,64	9,16	31,45		9,76	12,00	Zn5,7Cu1,4(PO4)3,4(P2O7)1,0·7,0NH3·8,0H2O (рентгеноаморфний)
			63,08	36,92			
3,0:2,0	28,14	18,29	32,56		9,59	11,43	Zn3,0Cu2,0(PO4)2,0(P2O7)1,0·4,2NH3·4,4H2O (кристалічний)
			50,46	49,54			
2,0:3,0	18,98	28,29	34,12		9,35	10,25	Zn1,77Cu2,69(PO4)1,64(P2O7)1,0·5,0NH3·5,6H2O (кристалічний)
			44,56	55,44			
1,0:4,0	32,86	8,42	34,12		10,89	13,71	Zn0,5Cu2,0(PO4)0,35(P2O7)1,0·3,2NH3·3,8H2O (рентгеноаморфний)
			14,61	85,39			

Відповідно до наведених у Таблиці 1 даних, головними умовами утворення аморфного акваміноортопірофосфату цинку-міді(II) регульованого складу за катіонною компонентою є обов'язкове використання у якості вихідних реагентів суміші Zn₃(PO₄)₂·4H₂O і Cu₂P₂O₇·5H₂O, взятих у мольному співвідношенні ZnO:CuO=4,0:1,0 або ZnO:CuO=1,0:4,0.

Аморфний акваміноортопірофосфат цинку-міді(II) індивідуального складу загальної формули Zn_xCu_y(PO₄)_z(P₂O₇)_{1,0}·mNH₃·nH₂O отримують, використовуючи у якості вихідних реагентів гідратовані монофосфат цинку Zn₃(PO₄)₂·4H₂O та дифосфат міді(II) Cu₂P₂O₇·5H₂O, концентрований водний розчин аміаку (23÷25%мас.) та ацетон. Для цього механічну суміш дрібнодисперсних ортофосфату цинку та пірофосфату міді(II), взятих у кількостях, що відповідають заданим мольним співвідношенням йонів ZnO:CuO, змішують між собою (відповідно у мольних співвідношеннях 4,0:1,0 або 1,0:4,0), розчиняють у надлишку 23-25%-го водного аміаку, взятого у 110-120%-ному надлишку від стехіометричне розрахованої кількості для утворення тетраамікатних комплексів. Далі до одержаного розчину 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 15-25°C до закінчення її кристалізації та досягнення постійної маси.

Приклад 1. Наважки дрібнодисперсних ортофосфату цинку масою 2,34г та пірофосфату міді(II) масою 0,75г (мольне співвідношення ZnO:CuO=4,0:1,0) змішують і до механічної суміші додають 25мл 25%-го водного розчину аміаку. Розмішують суспензію до повного розчинення твердої фази. Далі отриманий аміачний розчин вливають до 75мл ацетону. Верхній шар маточного розчину зливають декантацією, а нижню 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 2,1ZnO·0,53CuO·1,0P₂O₅·2,6NH₃·3,0H₂O або молекулярній Zn_{5,7}Cu_{1,4}(PO₄)_{3,4}(P₂O₇)_{1,0}·7,0NH₃·8,0H₂O.

Таблиця 2

Визначення хімічної формули акваміноортопірофосфату цинку-міді(II)

Показники складу речовини за прикладами	Компоненти продуктів					
Складові компоненти	ZnO	CuO	P ₂ O ₅		NH ₃	H ₂ O
			*PO ₄ ³⁻	*P ₂ O ₇ ⁴⁻		
Вміст компонентів, %						
за прикладом 1	37,64	9,16	31,45		9,76	12,00
			63,08	36,92		
за прикладом 2	8,42	32,86	34,12		10,89	13,71
			14,61	85,39		
Мольні частки компонентів						
за прикладом 1	0,4624	0,1152	0,2216		0,5742	0,6667
			0,1396	0,0820		
за прикладом 2	0,1034	0,4133	0,2403		0,6408	0,7617
			0,0360	0,2043		

Продовження таблиці 2

Стехіометричні коефіцієнти компонентів у брутто-формулі сполуки						
за прикладом 1	2,1	0,53	1,0	2,6	3,0	
за прикладом 2	0,43	1,72	1,0	2,7	3,2	
Брутто-формула речовини за компонентним складом						
за прикладом 1	2,1ZnO0,53CuO1,0P ₂ O ₅ 2,6NH ₃ 3,0H ₂ O					
за прикладом 2	0,43ZnO1,72CuO1,0P ₂ O ₅ 2,7NH ₃ 3,2H ₂ O					
Стехіометричні коефіцієнти йонних та молекулярних складових у хімічній формулі речовини						
за прикладом 1	5,67	1,43	3,4	1,0	7,0	8,0
за прикладом 2	0,51	2,03	0,35	1,0	3,2	3,8
Хімічна формула за речовинним складом						
за прикладом 1	Zn _{5,67} Cu _{1,43} (PO ₄) _{3,4} (P ₂ O ₇) _{1,0} 7,0NH ₃ 8,0H ₂ O					
за прикладом 2	Zn _{0,51} Cu _{2,03} (PO ₄) _{0,35} (P ₂ O ₇) _{1,0} 3,2NH ₃ 3,8H ₂ O					

*/ розподіл P₂O₅, відн. %

Приклад 2. Наважки дрібнодисперсних ортофосфату цинку масою 0,5858г та пірофосфату міді(II) масою 3г (мольне співвідношення ZnO:CuO=1,0:4,0) змішують і до механічної суміші

додають 25мл 25%-го водного розчину аміаку. Розмішують суспензію до повного розчинення твердої фази.

Таблиця 3

Частоти (см⁻¹) максимумів смуг поглинання на 14 спектрах вихідних
Zn₃(PO₄)₂·4H₂O, Cu₂P₂O₇·5H₂O і Zn_{0,51}Cu_{2,03}(PO₄)_{0,35}(P₂O₇)_{1,0}3,2NH₃4,7H₂O

Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O	Zn _{5,67} Cu _{1,43} (PO ₄) _{3,4} (P ₂ O ₇) _{1,0} ·7,0NH ₃ 8,0H ₂ O	Zn _{0,51} Cu _{2,03} (PO ₄) _{0,35} (P ₂ O ₇) _{1,0} ·3,2NH ₃ 3,8H ₂ O	Віднесення
3480-3140с.ш.	3400-3100с.ш.	3470-3145с.ш. 2850сл. 2800сл.	3480-3100с.ш. 2880сл. 2790сл.	ν(H ₂ O), ν _{as} (NH ₃)
1670пл. 1633пл. 1625ср. 1600ср.	1600ср.	1645пл. 1615пл. 1600ср.	1650пл. 1600ср. 1575пл.	ν(H ₂ O), δ _{as} (NH ₃)
—	—	1470пл. 1415сл. 1380пл.	1470пл. 1400пл. 1380пл.	δ _s (NH ₃)
		1245ср.	1250сл.	δ _s (NH ₃)
1087. 1012с. 993с.	1070с. 1020сл 980пл.	1140пл. 1050пл.	1140пл. 1080с.	ν _{as} (PO ₄), (P ₂ O ₇)
942с.	942с.	1020с. 905сл.	1020пл. 1000пл. 900с.	ν _s (PO ₄) (P ₂ O ₇)
—	—	710пл. 680пл.	720сл. 680пл.	ρ _r (NH ₃)
600с. 555с. 525с.	600с. 555с. 525с.	590пл. 530ср.	600пл. 540ср.	ν _{as} (POP)[PO ₄], [P ₂ O ₇] δ _{as} (OPO)
480ср. 460сл.	480ср. 460сл.	465пл.	460пл.	δ _s (OPO) Me-N, Me-O

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

Далі отриманий аміачний розчин вливають до 75мл ацетону. Верхній шар маточного розчину зливають декантацією, а нижню 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 0,43ZnO*1,72CuO*1,0P₂O₅2,7NH₃3,2H₂O або моле-

кулярній формулі
 $Zn_{0,5}Cu_{2,0}(PO_4)_{0,35}(P_2O_7)_{1,0} \cdot 3,2NH_3 \cdot 3,8H_2O$.

В Таблиці 2 наведено обґрунтування умов утворення аквааміноортопірофосфату цинку-міді(II) індивідуального складу. Зокрема, встановлена залежність складу продуктів реакції від мольних співвідношень $ZnO:CuO$ у вихідній суміші відповідних фосфатів цинку та міді(II).

Координаційну структуру одержаної сполуки підтверджують дані ІЧ спектроскопії. У Таблиці 3 наведені характеристичні частоти смуг поглинання координованих молекул NH_3 на ІЧ спектрі продук-

тів синтезу і вказано на їх відсутність у вихідних $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ та $Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$.

Таким чином, на ІЧ спектрі аквааміноортопірофосфату цинку-міді(II) спостерігаються смуги поглинання, характерні для координованої молекули аміаку, що співпадає із показниками стехіометричності складу речовин, встановленими методами хімічного аналізу. Результати рентгенофазового аналізу показали, що синтезований аквааміноортопірофосфат цинку-міді(II) загальної формули $Zn_xCu_y(PO_4)_z(P_2O_7)_{1,0} \cdot mNH_3 \cdot nH_2O$, де $x=0,5$; $y=2,0$; $z=0,35$; $m=3,2$; $n=3,8$ або $x=5,7$; $y=1,4$; $z=3,4$; $m=7$; $n=8$ є рентгеноаморфним.