



УКРАЇНА

(19) UA (11) 6090 (13) U

(51) 7 C01B25/26,25/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ТВЕРДИЙ ГІДРАТОВАНИЙ ПОТРІЙНИЙ АМІАЧНИЙ ПІРОФОСФАТ МІДІ (II)-ЦИНКУ-НІКЕЛЮ (II)

1

2

(21) 20040907508

(22) 14 09 2004

(24) 15 04 2005

(46) 15 04 2005, Бюл. № 4, 2005 р.

(72) Копілевич Володимир Абрамович, Жилик Іван Дмитрович, Войтенко Лариса Владиславівна

(73) Національний аграрний університет

(57) Твердий гідратований потрійний аміачний пірофосфат міді (II)-цинку-нікелю (II), що одночасно містить макро- і мікроелементи для живлення рослин, який відрізняється тим, що як катіон містить одночасно іони міді(II), цинку і нікелю(II), а для одержання продукту індивідуального складу із загальною формулою

 $Cu_xZn_yNi_z(x+y)P_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, де $x=1,2$, $y=0,3-0,5$, $n=3$, $m=2-4$ як вихідну використовують механічну

суміш кристалічних $Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$, $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ та $Ni_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$, взятих у мольному співвідношенні $Cu (Ni + Zn)=1,2 : 0,8$ так, щоб сума мольних часток Cu , Zn та Ni дорівнювала 2,0, яку розчиняють у 23-25%-ному водному аміаку, взятому із розрахунку 120% від стехіометрично необхідної кількості для утворення комплексних тетраамінних іонів металів, а далі одержаний розчин впливають в ацетон, об'єм якого співвідноситься з об'ємом аміачного розчину пірофосфатів міді, цинку та нікелю, як 3 : 1, донну фазу відділяють від маточного розчину і витримують при 15 – 25°C до її тверднення, одночасно висушуючи осад на повітрі до постійної маси

Корисна модель відноситься до хімічних сполук координаційної будови, зокрема, сполук нікелю, міді та цинку з аміаком у твердому стані загальної формули $Cu_xZn_yNi_z(x+y)P_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, де $x=1,2$, $y=0,3-0,5$, $n=3$, $m=2-4$

Дана речовина, що містить одночасно мікро- та макроелементи живлення рослин - мідь, цинк, нікель, азот та фосфор, може бути використана як мікродобриво або біологічно активна сполука, а також в органічному синтезі у якості селективного каталізатора

Відомий спосіб одержання аміачного пірофосфату цинку [Acharya H., Roy H. Thermal Studies of Some Zinc Complexes with N-P Fertilizers Technology (India), 1972, V 9, N4 -р 273-277], за яким аміачний пірофосфат цинку приблизного складу $3Zn_2P_2O_7 \cdot 4NH_3 \cdot 9H_2O$ одержують змішуванням насиченого розчину хлориду цинку масою 3,5г з невеликою кількістю хлориду амонію, а далі додають водний розчин аміаку та розчин, який містить 7г пірофосфату натрію. При цьому утворюється аморфний осад, який промивають холодною

водою та сушать до постійної маси. Склад одержаного за вказаною процедурою продукту не відповідає індивідуальному гідратованому аміачному пірофосфату цинку, а являє собою суміш аміачних та амонійних пірофосфатів, монофосфатів цинку з іншими речовинами

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до корисної моделі, що передбачається, є спосіб одержання кристалічного гідратованого аміачного пірофосфату міді [Пат. 62782 А C01B25/26 UA /Кристалічний гідратований аміачний пірофосфат міді та спосіб його одержання /Бюл. №12, 15 12 2003]. За цим способом кристалічний гідратований аміачний пірофосфат міді загальною формулою $Cu_2P_2O_7 \cdot nNH_3 \cdot mH_2O$, де $n=1-3$, $m=1-5$ одержують шляхом розчинення $Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ у надлишку водного розчину аміаку (23-25%-го), взятому із розрахунку 110-120% стехіометрично необхідної кількості для утворення іонів $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, далі одержаний розчин впливають в ацетон, об'єм якого у 3-5 разів більший за об'єм аміачного розчину пірофосфату міді, суміш

(13) U

(11) 6090

(19) UA

перемішують протягом 5-10хв до утворення донної фази, яку потім відділяють від розчину і витримують при 15-25°C до її кристалізації та досягнення постійної маси

Недоліком прототипу стосовно об'єкту, що заявляється є

1) неможливість утворення індивідуальної сполуки координаційної будови, що одночасно містить три катіони-комплексоутворювачі,

2) наявність у складі речовини лише одного мікроелементу Cu, що робить її односпрямованою за дією на рослини чи процеси

Корисною моделлю ставиться завдання одержати твердий потрібний гідратований аміачний пірофосфат міді (II)-цинку-нікелю (II), в якому можна регулювати співвідношення вмісту Cu Ni Zn в певних межах їх мольних часток - 1,2 (0,3-0,5) (0,5-0,3)

Поставлене завдання досягається тим, що у твердому потрібному гідратованому аміачному пірофосфаті міді (II) - цинку - нікелю (II), що містить макро- і мікроелементи для живлення рослин, згідно корисної моделі в якості катіону містить одночасно іони міді (II), цинку і нікелю (II), а для одержання продукту індивідуального складу з загальною формулою

$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z(\text{NH}_3)_m\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $x=1,2$, $y=0,3-0,5$, $z=0,5$, $n=3$, $m=2-4$ як вихідну використовують механічну суміш кристалічних $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятих у мольному співвідношенні $\text{Cu}(\text{Ni}+\text{Zn})=1,2$ 0,8 так, щоб сума мольних часток Cu, Zn та Ni була рівна 2,0, яку розчиняють у 23-25%-ному водному аміаку, взятому із розрахунку 120% від стехіометрично необхідної кількості для утворення комплексних тетраамінних іонів металів, а далі одержаний розчин вливають в ацетон, об'єм якого співвідноситься з об'ємом аміачного розчину пірофосфатів міді, цинку та нікелю, як 3 до 1, донну фазу відділяють від маточного розчину і витримують при 15-25°C до її тверднення, одночасно висушуючи осад на повітрі до постійної маси

В якості вихідних реагентів використовують гідратовані пірофосфати міді, цинку і нікелю, загальної формули $\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$ (де Me-Cu, Zn, Ni), концентрований водний розчин аміаку (23-25% мас) та ацетон. Одержують полідисперсну речовину синього кольору брутто-формули

$\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z(\text{NH}_3)_m\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $x=1,2$, $y=0,3-0,5$, $z=0,5$, $n=3$, $m=2-4$

Приклад 1

В 25,0мл 25%-го розчину аміаку розчиняють повністю 2,37г твердого $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (40,7% CuO), 1,20г твердого $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (41,2% ZnO) та 0,40г твердого $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37,0% NiO). Одержаний розчин вливають в 75мл ацетону. Утворюється донна фаза у вигляді маслянистої рідини синього кольору, яку далі відділяють від маточного розчину і витримують при 15-25°C до повного тверднення. Висушують осад на повітрі до постійної маси

В результаті здійснення способу одержують полідисперсний порошок синього кольору, який містить, % (мас) CuO - 24,3, ZnO - 10,4, NiO - 5,6, P_2O_5 - 35,5, NH_3 - 12,8, H_2O - 11,4

Аніонний склад продукту становить в % (відн) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - 94,0, PO_4^{3-} - 6,0. Брутто-формула речовини $1,20\text{CuO} \cdot 0,30\text{NiO} \cdot 0,50\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,00\text{NH}_3 \cdot 2,50\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула - $\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{Ni}_{0,30}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

Вихід продукту за вмістом CuO, NiO, ZnO і P_2O_5 становить 98%

Обґрунтування умов виділення твердого гідратованого потрібного аміачного пірофосфату міді (II)-цинку-нікелю (II) наведено в табл 1 та 2

В табл 1 наведено дані, які свідчать, що одержання твердого гідратованого аміачного пірофосфату міді (II)-цинку-нікелю (II) як індивідуальної сполуки (однієї фази), а не суміші речовин, можливо лише запропонованим способом

Згідно за експериментальними даними, наведеними в табл 2, кристалічний продукт індивідуального складу утворюється лише в тому випадку, коли мольна частка Cu рівна 1,2, тобто при співвідношенні $\text{Cu}(\text{Ni}+\text{Zn})=1,20$ 0,80

Відповідно до даних рентгенофазового аналізу, синтезований твердий гідратований подвійний аміачний пірофосфат міді (II)-цинку-нікелю (II) складу $\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{Ni}_{0,30}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, представлений однією фазою, тобто є індивідуальною сполукою з параметрами елементарної комірки кристалічної решітки ромбічної сингонії $a=8,542\text{\AA}$, $b=15,655\text{\AA}$, $c=18,819\text{\AA}$, $V=2516,44\text{\AA}^3$ (табл 3)

Таблиця 1

Порівняння складу сполуки, що заявляється з прототипами та аналогами

№ з/п	Вихідні реагенти	Осаджувач або висолуючий агент чи прийом	Склад твердої фази	Основна причина непридатності для досягнення мети винаходу
1	2	3	4	5
1*	Насичений розчин $\text{ZnCl}_2+\text{CuCl}_2+$ $+\text{NiCl}_2$ розчин NH_4Cl	Розчин $\text{NH}_3+\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{MeP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}+$ $+(\text{NH}_4)_2\text{MeP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}+3\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, де Me-Cu, Zn, Ni	Утворюється механічна суміш речовин

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
2	Аміачний розчин $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Випаровування розчину	Осад у вигляді суміші перемінного складу	Утворюється механічна суміш речовин
3**	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ацетон	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,1\text{NH}_3 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$	Один катон у складі сполуки (відсутні Ni, Zn)
4**	$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ацетон	$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Один катон у складі сполуки (відсутні Cu, Zn)
5**	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ацетон	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Один катон у складі сполуки (відсутні Ni, Cu)
6	Аміачний розчин $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Розчин $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Осад не утворюється	Утворення цільового продукту не спостерігається
7	Аміачний розчин $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ацетон	$\text{Cu}_{1,20}\text{Zn}_{0,50}\text{Ni}_{0,30}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Утворюється цільовий продукт

* змодельовано за аналогом

** змодельовано за прототипом

Таблиця 2

Умови одержання твердих гідратованих потрійних аміачних пірофосфатів міді (II)-цинку-нікелю (II)

№ з/п	Мольне співвідношення Cu Zn Ni у вихідній суміші	Вихід продукту за MeO, %	Хімічний склад продукту, % мас						Аніонний склад, % P ₂ O ₅ (відн.)		Кількість фаз у складі твердого продукту за даними рентгенофазового аналізу	Склад продуктів висоловлювання (без урахування домішки* моноформи PO ₄ ³⁻ , що міститься у вихідних Cu ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O, Zn ₂ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O, Ni ₂ P ₂ O ₇ ·6H ₂ O)
			NiO	CuO	ZnO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O	PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻		
1	0,80 0,55 0,67	96	10,6	13,2	9,3	29,6	13,1	24,2	8,0	92,0	-	Cu _{0,80} Zn _{0,55} Ni _{0,67} P ₂ O ₇ ·3,7NH ₃ ·6,4H ₂ O (рентгеноаморфний)
2	1,00 0,50 0,50	96	8,8	18,8	9,6	33,4	12,0	17,4	8,0	92,0	-	Cu _{1,00} Zn _{0,50} Ni _{0,50} P ₂ O ₇ ·3,0NH ₃ ·4,1H ₂ O (рентгеноаморфний)
3	1,20 0,50 0,30	98	5,6	24,3	10,4	35,5	12,8	11,4	6,0	94,0	1	Cu _{1,20} Zn _{0,50} Ni _{0,30} P ₂ O ₇ ·3,0NH ₃ ·2,5H ₂ O
4	1,20 0,40 0,40	97	7,2	23,1	7,9	34,3	12,3	15,2	6,0	94,0	1	Cu _{1,20} Zn _{0,40} Ni _{0,40} P ₂ O ₇ ·3,0NH ₃ ·3,5H ₂ O
5	1,20 0,30 0,50	98	8,8	22,6	5,8	33,6	12,1	17,1	6,2	93,8	1	Cu _{1,20} Zn _{0,30} Ni _{0,50} P ₂ O ₇ ·3,0NH ₃ ·4,0H ₂ O

*/ вихідні пірофосфати міді, цинку та нікелю містять біля 5,0% P_2O_5 (відн.) домішки моноформи PO_4^{3-}

Рентгенограма гидратованого твердого потрійного аміачного пірофосфату міді (II)-цинку-нікелю (II)
 Складу $\text{Cu}_{120}\text{Zn}_{150}\text{Ni}_{130}\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

№ піку	$d_{\text{експ}}, \text{\AA}$	h k l	$d_{\text{розрахов}}, \text{\AA}$	I, %
1	2	3	4	5
1	7,9914	0 1 2	8,0649	100
2	7,4702	1 1 0	7,4980	24
3	7,2504	0 2 1	7,2272	20
4	5,8482	1 1 2	5,8640	5
5	4,8205	1 1 3	4,8113	12
6	4,1152	2 1 0	4,1202	23
7	3,9898	1 1 4	3,9853	14
8	3,1299	0 5 0	3,1310	18
9	3,0731	0 1 6	3,0755	17
10	2,9337	1 5 0	2,9397	8
11	2,8348	1 4 4	2,8379	5
12	2,7268	3 0 2	2,7251	8
13	2,7007	2 3 4	2,7044	5
14	2,5160	0 6 2	2,5142	7
15	2,3285	0 1 8	2,3263	6
16	1,5946	2 7 7	1,5949	5