



УКРАЇНА

(19) UA (11) 6091 (13) U

(51) 7 C01B25/26,25/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) КРИСТАЛІЧНИЙ ГІДРАТОВАНИЙ ПОДВІЙНИЙ АМІАЧНИЙ ДИФОСФАТ МІДІ (II)-КОБАЛЬТУ (II)

1

2

(21) 20040907509

(22) 14.09.2004

(24) 15.04.2005

(46) 15.04.2005, Бюл. № 4, 2005 р.

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

(73) Національний аграрний університет

(57) Кристалічний гідратований подвійний аміачний
дифосфат міді (II)-кобальту (II) формули $\text{CuCoP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n=3-4$, що одночасно містить макро- і мікроелементи для живлення рослин, як тверда координаційна сполука міді (II) - кобальту (II) індивідуального складу на основі використання вихідних фосфатів у вигляді суміші кристалічних $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та газоподібного аміаку.

Корисна модель відноситься до нових хімічних речовин координаційної будови, а саме сполук міді (II), кобальту (II) з аміаком та йоном дифосфату в твердому стані формули $\text{CuCoP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n=3-4$. Оскільки синтезована речовина містить елементи кобальт, мідь, азот і фосфор, що являються мікро- та макроелементами живлення рослин, то її можна використати у якості добрива або біологічно активної сполуки, а також в органічному синтезі як каталізатор.

Відомий спосіб одержання аміачного дифосфату кобальту (III) [Spacu P., Vasilescu C. O noua metoda gravimetrica de dozare a ionului pirofosforic. An. Univ. "C.I. Parhon". Ser. Stint. natur., 1957, №13, pp.79-83], за яким сполуку складу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ одержують наступним чином: до водного розчину, що містить дифосфатний аніон ($0,02\text{г}-0,2\text{г P}_2\text{O}_7^{4-}$), додають концентрований розчин аміаку і 1%-ний розчин солі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, до якого попередньо добавлений етанол. При цьому одержують жовтий кристалічний осад, який через 15хв. фільтрують, промивають спочатку розчином, який містить 700мл води, 200мл 96%-го етанолу, 40мл 25%-го аміаку, 40мл 1%-го розчину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, а потім порціями по 5мл етиловим спиртом м (3-4 рази) і ефіром (по 5мл 3-4 рази), висушують у вакуум-ексикаторі до постійної маси.

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до корисної моделі, що перед-

бачається, є кристалічний гідратований аміачний дифосфат міді (II) [Пат. 62782A C01B25/26 UA /Кристалічний гідратований аміачний дифосфат міді та спосіб його одержання. - Бюл. №12, 15.12.2003]. За цим способом кристалічний гідратований аміачний дифосфат міді загальної формули $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, де $n=1-3$; $m=1-5$ одержували шляхом розчинення $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у надлишку 23-25%-го водного розчину аміаку, взятому із розрахунку 110-120% стехіометрично необхідної кількості для утворення йонів $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, далі одержаний розчин вливали в ацетон, об'єм якого у 3-5 разів більший за об'єм аміачного розчину дифосфату міді, суміш перемішували протягом 5-10хв. до утворення донної фази, яку потім відділяли від розчину і витримували при 15-25°C до її кристалізації та досягнення постійної маси.

Недоліком відомого способу є те що під час проведення синтезу у водно-аміачному розчині за способом-прототипом відбувається інтенсивне окиснення Co^{2+} в Co^{3+} , внаслідок чого неможливо одержати подвійний аміачний дифосфат, що включає йон двовалентного кобальту. Речовина-прототип не відноситься до подвійних дифосфатів координаційної будови. Наявність у складі речовини-прототипу лише одного мікроелементу Cu, внаслідок чого вона є односпрямованою за дією на рослини чи каталітичні процеси.

Корисною моделлю ставиться завдання одержати твердий подвійний гідратований аміачний

(19) UA (11) 6091 (13) U

дифосфат міді (II)-кобальту (II) із мольним співвідношенням $\text{Co} : \text{Cu} = 1,0 : 1,0$

Поставлене завдання досягається тим, що кристалічний гідратований подвійний аміачний дифосфат міді (II) - кобальту (II) формули $\text{CuCoP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n=3-4$, що одночасно містить макро- і мікроелементи для живлення рослин, як тверда координаційна сполука міді (II) - кобальту (II) індивідуального складу, на основі використання вихідних фосфатів у вигляді суміші кристалічних $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та газоподібного аміаку

Одержують дрібнокристалічну, полідисперсну речовину синьо-фіолетового кольору брутто-формули $\text{CoO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot (3-4)\text{H}_2\text{O}$ Вихід продукту за вмістом MeO і P_2O_5 становить приблизно 100%

Приклад Дрібнодисперсні наважки дифосфату міді (II) масою 1,98г та дифосфату кобальту (II) масою 2,02г ретельно змішують і поміщають на чашку Петрі тонким шаром 1-3мм Далі чашку поміщають в екскатор, на дні якого знаходиться суміш, що складається з розтертих солей NH_4Cl і KOH в масовому співвідношенні 1:1, та щільно закривають кришкою Наважку витримують в атмосфері аміаку протягом 24-36 годин при $15-25^\circ\text{C}$ до повного її розчинення Далі чашку виймають з екскатора і витримують на повітрі до постійної маси В результаті одержують полідисперсну речовину синьо-фіолетового кольору, яка містить, % (мас) CuO -19,4, CoO -17,5, P_2O_5 -34,1, NH_3 -13,0, H_2O -16,0 Аніонний склад продукту становить, % (відн P_2O_5) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -92,0, PO_4^{3-} -8,0 (вихідні дифосфати міді (II) та кобальту (II) містили 5,4% (відн P_2O_5 у вигляді PO_4^{3-}) Брутто-формула речовини $\text{CuO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула $\text{CuCoP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Вихід продукту (за MeO) становить близько 100%

Обґрунтування умов утворення твердого гідратованого аміачного дифосфату міді (II) - кобальту (II) наведено в табл 1-2

В табл 1 наведено приклади одержання координаційних та подвійних солей кобальту(II) Іх порівняння дозволяє зробити висновок про те, що

жодним із відомих способів неможливо одержати сполуку координаційної будови, яка містить одночасно в якості йонів-комплексоутворювачів Cu (II) та Co (II)

В табл 2 наведено обґрунтування оптимальних умов синтезу подвійного аміачного дифосфату міді (II) - кобальту (II) Зокрема, встановлена залежність складу продуктів реакції від мольних співвідношень $\text{Cu} : \text{Co}$ у суміші вихідних дифосфатів відповідних металів Дані, наведені у табл 2, свідчать, що індивідуальна сполука формується лише при мольному співвідношенні $\text{Cu} : \text{Co}$, рівному 1,0 : 1,0 При цьому вихід подвійного аміачного дифосфату міді (II) - кобальту (II) майже стехіометричний (за MeO і P_2O_5)

Відповідно до даних, наведених в табл 1 та 2, оптимальні умови одержання твердого аміачного дифосфату міді (II) - кобальту (II) наступні

- використання у якості вихідних сполук $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

- насичення газоподібним аміаком суміші дифосфату кобальту (II) та дифосфату міді (II) протягом 24-36 годин до її розчинення В результаті одержують полідисперсний порошок синьо-фіолетового кольору, який містить, % (мас) CoO -17,5, CuO -19,4, P_2O_5 -34,1, NH_3 -13,0, H_2O -16,0 Аніонний склад продукту становить, % (відн P_2O_5) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -92,0, PO_4^{3-} -8,0 (вихідні дифосфати міді (II) та кобальту (II) містили 5,4% (відн P_2O_5 у вигляді PO_4^{3-})

Брутто-формула речовини $\text{CuO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$, молекулярна формула $\text{CuCoP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Вихід продукту (за MeO) становить близько 100%

За даними рентгенофазового аналізу синтезований за описаних умов твердий гідратований подвійний аміачний дифосфат міді (II) - кобальту (II) складу $\text{CuCoP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представлений однією фазою, тобто є індивідуальною сполукою з параметрами елементарної комірки кристалічної решітки моноклінної сингонії: $a=11,064 \text{ \AA}$, $b=12,674 \text{ \AA}$, $c=10,408 \text{ \AA}$, $V=1417,88 \text{ \AA}^3$ (табл 3)

Таблиця 1

Приклади одержання координаційних та подвійних солей кобальту (II)

№ з/п	Вихідні реагенти	Осаджувач	Склад твердої фази	Основна причина непридатності способу для досягнення мети корисної моделі
1	2	3	4	5
1	* $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ розчин	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ (розчин), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (розчин)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Окиснення Co^{2+} до Co^{3+} при синтезі вихідного $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$
2	* $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ розчин	CoSO_4 (розчин), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (розчин)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Окиснення Co^{2+} до Co^{3+} в процесі синтезу
3	* $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ розчин	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ (розчин)	$(\text{NH}_4)_2\text{CoP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Неможливість утворення координаційної сполуки заданого складу
4	$(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ розчин	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ (розчин), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (розчин)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NH}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CoP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Утворюється механічна суміш речовин

1	2	3	4	5
5	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кристалічний)	Насичення NH_3 (газ)	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3,5\text{NH}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	Один катон у складі сполуки (відсутність Cu (II))
6	$^*\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}; \text{NH}_3; \text{H}_2\text{O}$	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 (відсутність Co (II))
7	$^*\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}; \text{NH}_3; \text{H}_2\text{O}$	Ацетон	Суміш речовин перемінного складу	Окиснення Co^{2+} в Co^{3+}
8	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кристалічний), $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (кристалічний)	Насичення NH_3 (газ)	$\text{CuCoP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Утворюється цільовий продукт

* модель за прототипом чи аналогом

Таблиця 2

Умови одержання твердого гидратованого подвійного аміачного дифосфату міді (II) - кобальту (II)

№ з/п	Мольне співвідношення Cu:Co 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 (без урахування домішки моноформи PO ₄ ³⁻ , що міститься у вихідних Cu ₂ P ₂ O ₇ · 5H ₂ O та Co ₂ P ₂ O ₇ · 6H ₂ O*)
			CoO	CuO	P ₂ O ₅	NH ₃	H ₂ O	PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻			
1	0,5:1,5	-100	9,0	28,5	33,5	13,1	15,9	9,5	90,5	2	0,5(CoO) 1,5(CuO) P ₂ O ₅ 3,0NH ₃ ·3,7H ₂ O (механічна суміш двох речовин)	
2	1,0:1,0	-100	17,5	19,4	34,1	13,0	16,1	8,0	92,0	1	Co _{1,0} Cu _{1,0} P ₂ O ₇ · 3,0NH ₃ 4,0H ₂ O	
3	1,5:0,5	-100	9,5	26,9	34,0	12,2	17,3	9,0	91,0	2	1,5(CoO) 0,5(CuO) P ₂ O ₅ 3,0NH ₃ 4H ₂ O	

* / вихідні дифосфати кобальту та міді містять 5,4% P_2O_5 (відн.) домішки моноформи PO_4^{3-}

Таблиця 3

Рентгенограма гидратованого твердого подвійного аміачного дифосфату міді (II)-кобальту (II) складу $\text{CuCoP}_2\text{O}_7 \cdot 3,0\text{NH}_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$

№ піку	$d_{\text{експ.}}, \text{\AA}$	h k l	$d_{\text{розрах.}}, \text{\AA}$	I, %
1	2	3	4	5
1	12,4757	0 1 0	12,3120	34
2	9,3061	1 -1 0	9,2600	100
3	7,9360	0 1 1	7,9486	83
4	7,4681	1 0 1	7,4770	38
5	6,9080	1 -1 1	6,9200	25
6	5,2929	0 2 1	5,2986	25
7	4,8634	1 2 0	4,8667	72
8	4,6808	1 0 2	4,6840	42
9	4,5357	1 -1 2	4,6357	34
10	4,1048	0 3 0	4,1040	17
11	3,9324	1 -2 2	3,9300	34
12	3,7127	2 -3 0	3,7147	14
13	3,3897	3 0 1	3,3878	36
14	3,3355	0 1 3	3,3394	68
15	3,2390	3 1 0	3,2398	19
16	3,1317	1 1 3	3,1324	40
17	3,0846	3 -3 0	3,0862	87
18	3,0272	1 -4 1	3,0277	56
19	2,9276	2 -1 3	2,9220	19
20	2,7088	4 -2 0	2,7097	17
21	2,6097	0 0 4	2,6021	22

7

6091

8

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5
22	2,5716	2 3 2	2,5611	23
23	2,3341	1 -4 3	2,3380	70
24	2,2756	4 2 0	2,2727	22
25	2,1372	4-2 3	2,1356	19
26	1,8918	2 1 5	1,8926	19
27	1,6857	2 6 2	1,6853	13

Комп'ютерна верстка В Мацело

Підписне

Тираж 28 прим.

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601