



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77631 (13) C2

(51) МПК

C01B 25/26 (2006.01)

C01B 25/42 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) КРИСТАЛІЧНИЙ ГІДРАТОВАНИЙ АМІАЧНИЙ ДИФОСФАТ КОБАЛЬТУ (II) ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

2

(21) 20040806579

(22) 06.08.2004

(24) 15.12.2006

(46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.

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

(73) Національний аграрний університет

(56) UA, 20849, А, 07.10.1997

SU, 1640107, А1, 07.04.1991

GB, 629654, 26.09.1949

GB, 605861, 03.08.1948

Жданов Ю.Ф. Химия и технология полифосфатов.-

М.: Химия.- 1979.- С. 227-231

Spacu P., Vasilescu C. O noua metoda gravimetrica de dozare a ionului pirofosforic. An. Univ. "C.I. Parhon" Ser. stiint.natur.- №13.-1957.- p.79-83

(57) 1. Кристалічний гідратований аміачний дифосфат кобальту (II) з загальною формулою  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , де  $n=3-5$ ;  $m=3-5$ , який одночасно містить макро- і мікроелементи для живлення рослин.2. Спосіб одержання кристалічного гідратованого аміачного дифосфату кобальту (II), що полягає у взаємодії сполук кобальту з аміаком, який **відрізняється** тим, що для одержання твердої координаційної сполуки кобальту (II) індивідуального складу як вихідний фосфат кобальту (II) використовують кристалічний  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , який протягом 24...96 годин витримують в атмосфері газоподібного аміаку в герметичній камері, а далі одержаний продукт витримують при температурі 15...25°C на повітрі до постійної маси.

Винахід відноситься до нових хімічних речовин координаційної будови, а саме сполук кобальту з аміаком та іоном дифосфату у твердому стані загальної формули  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , де  $n=3-5$ ;  $m=3-5$  і до способу його одержання. Оскільки синтезована речовина містить мікроелемент кобальт та макроелементи живлення рослин азот та фосфор, то її можна використати у якості мікродобрива або біологічно активної сполуки, а також в органічному синтезі як каталізатор.

Найбільш близькими за хімічною суттю і досягнутим результатом до винаходу, що передбачається, є спосіб одержання аміачного дифосфату кобальту, описаний в прототипі: [Spacu P., Vasilescu C. O noua metoda gravimetrica de dozare a ionului pirofosforic. An. Univ. "C. I. Parhon". Ser. stiint. natur., 1957, №13, 79-83]. За способом-прототипом аміачний дифосфат кобальту складом  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  одержують наступним чином: до водного розчину який містить дифосфатний аніон ( $0,02\text{г}-0,2\text{г } \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) 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 15 хвилин

фільтрують через фільтруючий тигель №2, промивають спочатку розчином, який містить 700 мл води, 200 мл 96 %-го розчину етанолу, 40мл 25 %-го розчину аміаку, 40 мл 1%-го р-ну  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ , а потім спиртом (по 5мл 3-4 рази) і ефіром (по 5мл 3-4 рази), висушують у вакуум-ексикаторі до постійної маси.

Недолік способу-прототипу є те, що одержати гідратований аміачний дифосфат кобальту (II) за вказаною процедурою не є можливим внаслідок таких причин:

- як один з вихідних реагентів використовують  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ , який вже містить  $\text{Co}^{3+}$ , а не  $\text{Co}^{2+}$ , що не дає можливості одержання аміачного дифосфату кобальту (II).

- даним способом одержують подвійну сіль, що містить два катіони  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Na}^+$  із яких останній є небажаним.

Винаходом ставиться завдання одержання індивідуальної сполуки - кристалічного гідратованого аміачного дифосфату кобальту(II), який може проявляти біологічну активність по відношенню до рослин.

Поставлене винаходом завдання досягається тим, що кристалічний гідратований аміачний ди-

(13) C2

(11) 77631

(19) UA

фосфат кобальту(II) з загальною формулою  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{NH}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , де  $n=3-5$ ;  $m=3-5$ , одночасно містить макро- і мікроелементи для живлення рослин.

Спосіб одержання кристалічного гідратованого аміачного дифосфату кобальту(II), що полягає у взаємодії сполук кобальту з аміаком, згідно винаходу для одержання твердої координаційної сполуки кобальту(II) індивідуального складу, у якості вихідного фосфату кобальту(II)

використовують кристалічний  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , який протягом 24...96 годин витримують в атмосфері газоподібного аміаку в герметичній камері, а далі одержаний продукт витримують при температурі 15...25°C на повітрі до постійної маси.

Одержують дрібнокристалічну, полідисперсну речовину фіолетового кольору, що відповідає брутто-формулі  $2\text{Co}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (3-5)\text{NH}_3 \cdot (3-5)\text{H}_2\text{O}$ . Вихід продукту за вмістом  $\text{CoO}$  і  $\text{P}_2\text{O}_7$  становить 100%.

Приклад. Наважку  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3,0 мас. ч.) поміщають на чашку Петрі ( $d=95\text{мм}$ ) тонким шаром 1-3мм. Далі чашку поміщають в ексікатор, на дні якого знаходиться суміш, що складається з розтертих солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і  $\text{KOH}$  в масовому співвідношенні 1:1. Наважку витримують в атмосфері аміаку протягом 96 годин при 15-25°C. А потім чашку витягують з ексікатора і витриму-

ють на повітрі до постійної маси. Внаслідок здійсненого таким чином синтезу одержують полідисперсну речовину фіолетового кольору, яка містить, % (мас.):  $\text{CoO}$  - 32,95,  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 32,01,  $\text{NH}_3$  - 13,26,  $\text{H}_2\text{O}$  - 21,69. Аніонний склад продукту становить, % (відн.  $\text{P}_2\text{O}_7$ ):  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  - 93,8;  $\text{PO}_4^{3-}$  - 6,2 (вихідний дифосфат містить  $\text{PO}_4^{3-}$  - 3,4%). Брутто-формула речовини  $2\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ , молекулярна формула  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Вихід продукту (за  $\text{CoO}$ ) становить 100 %.

Обґрунтування умов утворення індивідуального гідратованого аміачного дифосфату нікелю наведено в табл. 1-2.

В табл. 1 наведено співставлення способу який пропонується з іншими способами одержання аміакатів кобальту.

Із порівняльної характеристики відомих способів одержання і способу, що пропонується, можна зробити висновок про те, що жоден із відомих способів не дозволяє одержати сполуку координаційної будови, яка містить в якості йона-комплексоутворювача  $\text{Co}$  (II), а не  $\text{Co}$  (III).

Спосіб, який змодельований за прототипом, призводить до одержання аміачного дифосфату подвійної солі  $\text{Co}$  (III) та подвійної солі амонійного дифосфату кобальту (II), а не аміачного дифосфату  $\text{Co}$  (II).

Таблиця 1

Співставлення способу з прототипами та аналогами

№ з/п	Вихідні реагенти	Осаджувач	Склад твердої фази	Основна причина непридатності способу для досягнення мети винаходу
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)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Окиснення $\text{Co}^{2+}$ до $\text{Co}^{3+}$ при синтезі вихідного $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$
2	* $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ розчин	$\text{CoSO}_4$ (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 $\text{Co}^{2+}$ до $\text{Co}^{3+}$ в процесі синтезу кінцевого продукту
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
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)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NHP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CoP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Утворюється суміш
5	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кристалічний), $\text{NH}_3$ (газ)	-	$2\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	Утворюється цільовий продукт

\*спосіб або модель за прототипом.

В табл. 2 наведено обґрунтування оптимального режиму проведення синтезу аміачного дифосфату кобальту (II). Зокрема, наведені результати досліджень встановлення залежності складу продуктів реакції від тривалості синтезу.

З даних табл. 2 видно, що із збільшенням тривалості взаємодії  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з газоподібним аміаком збільшується вміст аміаку в складі продуктів синтезу. Вихід аміачного дифосфату кобальту становить 100% за  $\text{CoO}$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Таблиця 2

Склад продуктів взаємодії  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з газоподібним аміаком в залежності від тривалості реакції при 15-25°C

Тривалість взаємодії, год.	Склад продуктів синтезу	Вміст аміаку в продуктах синтезу, мас. %
0	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0
24	$\text{CoP}_2\text{O}_5 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	11,96
48	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4.4\text{NH}_3 \cdot 5.0\text{H}_2\text{O}$	16,48
72	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4.7\text{NH}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	17,50
96	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5.4\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	20,23
120	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5.5\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	20,50

Відповідно до даних, наведених в табл. 1 та 2, оптимальними умовами для одержання аміачного дифосфату є:

- використання у якості вихідної сполуки  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;
- насичення газоподібним аміаком дифосфату кобальту протягом 24-96 годин.

В результаті здійснення даного способу з тривалістю насичення кристалічного дифосфату кобальту аміаком протягом 24 годин одержують полідисперсний порошок фіолетового кольору, який містить, % (мас.):  $\text{CoO}$  - 32,95,  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 32,01,  $\text{NH}_3$  - 13,26,  $\text{H}_2\text{O}$  - 21,69. Аніонний склад продукту становить, % (відн.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ):  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  - 93,8;  $\text{PO}_4^{3-}$  - 6,2 (вихідний дифосфат містить  $\text{PO}_4^{3-}$  - 3,4%). Брутто-формула речовини  $2\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ , молекулярна формула  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Вихід продукту (за  $\text{CoO}$ ) становить 100%.

За даними ІЧ-спектроскопії, кристалічний гідратований аміачний дифосфат кобальту складу  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  має специфічний набір смуг поглинання, відмінний від вихідного дифосфату кобальту (табл. 3). За даними, наведеними в табл. 3, в області 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  на ІЧ спектрі  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  спостерігається сильна широка смуга поглинання, яка відноситься до валентних коливань молекул води. На ІЧ спектрі аміачного дифосфату кобальту у даній області знаходяться

також валентні коливання координованих молекул аміаку. В області 1675-1540  $\text{cm}^{-1}$  на ІЧ спектрах  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і аміачного дифосфату кобальту спостерігаються смуги поглинання, що можуть відповідати одночасно як деформаційним коливанням води, так і асиметричним деформаційним коливанням аміаку.

В області 1445  $\text{cm}^{-1}$  фіксується смуга поглинання, яка може бути віднесена тільки до аміаку, що утворює стійкий зв'язок з іоном металу і аніоном  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , що супроводжується усередненням електронної густини по всьому ланцюгу атомів, які утворюють цей зв'язок за рахунок можливого процесу переносу протону. В області 1325  $\text{cm}^{-1}$  розміщена смуга поглинання, яка відноситься тільки до симетричних деформаційних коливань молекули аміаку.

Асиметричні і симетричні валентні коливання дифосфатної групи спостерігаються в областях 1120-860  $\text{cm}^{-1}$  у вигляді сильних смуг поглинання. Слабкі смуги поглинання при 720-540  $\text{cm}^{-1}$  відповідають коливанням груп  $\text{POP}$ ,  $\text{OPO}$ . В межах 510-440  $\text{cm}^{-1}$  спостерігаються валентні коливання зв'язків  $\text{Co-N}$  і  $\text{Co-O}$ .

Таким чином, на основі аналізу ІЧ спектрів можна стверджувати, що в складі аміачного дифосфату кобальту присутні молекули аміаку, які утворюють координаційну сферу з іоном кобальту.

Таблиця 3

Частоти ( $\text{cm}^{-1}$ ) максимумів смуг поглинання на ІЧ спектрах вихідного  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CoP}_2\text{O}_5 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$

$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3500-3000 с.ш.п.	$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3.5\text{NH}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ 3400-3100 с.ш.п.	Смуги віднесення
1675 пл. 1620 ср. 1540 сл.	1650 пл. 1600 ср. 1545 пл.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$ , $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
	1445 сл.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$ , $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
	1325 ср.	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1120 сл. 1110 с. 1080 с. 1025 сл.	1125 пл. 1100 с. 1080 с. 1010 сл.	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
		$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)[\text{P}_2\text{O}_7]$
890 с. 800 пл.	865 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)(\text{PO})$
700 пл.	710 сл.	$\nu_{\text{as}}(\text{POP})[\text{P}_2\text{O}_7]$

680 сл.	680 пл.	$\delta_{as}(OPO)$
540 с.	540 ср. 510 пл.	$\delta_s(OPO)$ Co-N
450 сл.	440 пл.	Co-O

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

За даними рентгенофазового аналізу синтезований за розробленим способом кристалічний гідратований аміачний дифосфат кобальту(II) представлений індивідуальною сполукою (одна

фаза), яка за своєю кристалічною структурою відрізняється від вихідного гідратованого дифосфату кобальту(II).